

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Федоров Роман Александрович**

**Каталитическое окислительное обессеривание нефтей и нефтяных  
фракций**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научные  
руководители**

– **Анисимов Александр Владимирович**  
доктор химических наук, профессор

**Акопян Аргам Виликович**  
кандидат химических наук

**Официальные  
оппоненты**

– **Тонконогов Борис Петрович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Российский государственный университет  
нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», декан  
факультета химической технологии и экологии,  
заведующий кафедрой химии и технологии смазочных  
материалов и химмотологии

**Клюев Михаил Васильевич**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
университет», Институт математики, информационных  
технологий и естественных наук, профессор кафедры  
фундаментальной и прикладной химии

**Седов Игорь Владимирович**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт проблем химической физики  
Российской академии наук, заведующий Химико-  
технологическим отделом

Защита диссертации состоится « 23 » апреля 2021 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.06 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 337.

e-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь), romafedorof@yandex.ru (соискатель)

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/358359413/>

Автореферат разослан « 22 » марта 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Увеличение объемов добычи тяжелых, сернистых и высоковязких нефтей и растущие при этом затраты на транспорт и переработку требуют создания технологий предварительной обработки нефти, обеспечивающих снижение содержания серы, не ухудшая при этом физико-химические параметры нефти, такие как вязкость, плотность, кислотность, элементный и фракционный состав и т.д. 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.

Снижение вязкости особенно важно для транспортировки нефтей с повышенной вязкостью, поскольку процесс перекачивания связан с увеличением мощности перекачивающих агрегатов, а переработка такой нефти требует увеличения капитальных затрат и усовершенствования технологических схем на всех стадиях, включая добычу и транспорт [1]. Основными характеристиками, определяющими технологические процессы, связанными с переработкой нефти с повышенной вязкостью, являются структурно-механические свойства, на которые особое влияние оказывает содержание в нефти высокомолекулярных соединений, в том числе асфальтенов.

Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтенowych, карбоновых и гидроксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера, из которых нафтеновые кислоты играют доминирующую роль. 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.

В процессе окислительной обработки нефтяные серосодержащие соединения (сульфиды, тиофены и их бензопроизводные) окисляются сначала до сульфоксидов, а затем до сульфонов с последующим их удалением, что позволяет достичь низкого уровня содержания серы в сырой нефти при весьма простом технологическом оформлении процесса. Тем не менее окислительная обработка может оказывать непосредственное влияние на такие физико-химические параметры нефти как: вязкость, элементный состав, кислотность фракций нефти и т. д. Поэтому актуальным является разработка каталитических окислительных систем, обеспечивающих максимальное снижение содержания серы в сырой нефти и нефтяных фракциях с минимальным воздействием на основные физико-химические параметры, влияющие на добычу, транспортировку и переработку нефти, и свойства нефтяных фракций.

### **Степень разработанности темы диссертации.**

В литературном обзоре диссертации рассмотрена литература по основным безводородным методам обессеривания сырой нефти и нефтяных фракций за последние 10-12 лет. В работе исследованы процессы окислительного обессеривания сырой нефти, найдены оптимальные условия окисления нефти для перевода ее по содержанию серы из класса «сернистые» в класс «малосернистые». Подобран экстракционный метод эффективного извлечения продуктов окисления

сернистых соединений из окисленной нефти, оценено влияние окислительной обработки нефти на ее основные физико-химические свойства: кислотность, вязкость, фракционный состав, содержание асфальтенов.

**Целью настоящей работы** является разработка каталитических систем для окислительной обработки сырой нефти с использованием пероксида водорода и соединений переходных металлов, приводящих к снижению содержания общей серы без значительного изменения физико-химических свойств исходного сырья, а также улучшению свойств нефтяных фракций.

Для достижения данной цели предполагалось решить следующие задачи:

- Исследовать окислительное обессеривание сырой нефти различного состава, определить условия реакции и составы каталитических окислительных смесей, позволяющих достичь максимальной конверсии сернистых соединений в продукты окисления и достичь максимальной степени обессеривания исходного углеводородного сырья.
- Сравнить различные методы извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений и найти способ, позволяющий наиболее полно извлекать сульфоксиды и сульфоны из углеводородной среды.
- Разработать схемы окислительного жидкофазного окисления сырых нефтей для перевода их в класс малосернистые при незначительном изменении рассматриваемых физико-химических свойств.
- Исследовать изменение физико-химических свойств сырой нефти и нефтяных фракций в процессе окислительной обработки и установить природу таких изменений.

**Объекты и предметы исследования:**

- Нефть (содержание общей серы 1.37%, месторождения «Майорское», Оренбургская область, Россия); нефть (содержание общей серы 1.24%, предоставлена Московским нефтеперерабатывающим заводом, Москва, Россия);
- Окислительное обессеривание сырой нефти
- Физико-химические свойства сырой нефти и получаемых нефтяных фракций

**Научная новизна работы.** Проведено систематическое исследование окисления сырых нефтей различного состава пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе кислот и соединений переходных металлов. Изучено влияние различных факторов (температура, время, концентрации окислителя и катализатора и т.д.) на процесс окислительного обессеривания сырой нефти, предложен эффективный способ извлечения окисленных серосодержащих соединений из нефти и продуктов ее первичной и вторичной переработки. Разработаны каталитические окислительные системы, позволяющие снижать содержание общей серы для перевода нефти из класса «сернистый» в класс «малосернистый», существенно не затрагивая основные физико-химические свойства нефти. Изучено влияние окислительной обработки на основные физико-химические свойства нефти, оценено влияние изменения структуры и

химического состава асфальтенов на вязкость нефти, а также побочных реакций в процессе окислительной обработки на кислотность и элементный состав нефти и нефтяных фракций.

### **Теоретическая и практическая ценность.**

Практическая ценность работы заключается в том, что разработаны каталитические системы и условия для окислительного обессеривания сырой нефти на основе пероксида водорода и органических кислот, позволяющие снижать содержание общей серы для перевода нефти из класса «сернистый» в класс «малосернистый», найден эффективный экстракционный способ извлечения из нефти продуктов окисления сернистых соединений, а также подобраны оптимальные условия окисления нефти и отдельных фракций при минимальном влиянии на их физико-химические свойства. Полученные результаты работы могут лечь в основу разработки технологий снижения содержания общей серы в сырой нефти.

Диссертационная работа «Каталитическое окислительное обессеривание нефтей и нефтяных фракций» выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг." мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- каталитические окислительные системы, способные переводить нефти различного происхождения из класса «сернистые» в класс «малосернистые» с минимальным воздействием на физико-химические свойства нефти;
- окислительная обработка нефти в жестких условиях (избыток окислителя, температура более 40°C) существенно влияет на вязкость, кислотность и содержание асфальтенов;
- окислительная обработка сырой нефти в мягких условиях (20°C) позволяет снижать остаточное содержание серы в сырье до минимальных показателей;
- экстракционный метод извлечения продуктов окисления сернистых соединений обеспечивает большее снижение содержания серы в нефти по сравнению с термолизом;
- при окислительной обработке нефти увеличение вязкости и повышение кислотности связано со структурными преобразованиями в асфальтенах.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия», 2 патента РФ на изобретения и 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: X международный промышленно-экономический форум «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе» (2017), XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (2018), XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных

«Ломоносов - 2018» (XXV International Conference of Students and Young Scientists «Lomonosov», 2018), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (2018), 18th IUPAC International Symposium On Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18) (2019).

**Личный вклад соискателя.** Диссертант лично выполнял все проведенные в работе каталитические эксперименты и самостоятельно обрабатывал полученные результаты. Автор принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов, занимался подготовкой статей и тезисов для опубликования, участвовал в научных конференциях.

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из: введения, обзора литературы по теме диссертационного исследования, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 9 схем, 42 рисунка и 30 таблиц. Список литературы включает 233 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Окислительное обессеривание нефти месторождения Майорское и нефти, предоставленной МНПЗ

Для изучения жидкофазного окислительного обессеривания сырой нефти и влияния окислительной обработки на ее физико-химические свойства были выбраны два типа нефтей: Майорского месторождения (таблица 1) и Московского НПЗ, отличающихся содержанием серы, вязкостью, плотностью, содержанием асфальтенов и т.д. Нефть месторождения Майорское (Оренбургская область, Россия) относится к сернистым, асфальтеновым, утяжеленным нефтям, основные физико-химические показатели этой нефти приведены в таблице 1.

*Таблица 1. Физико-химические показатели нефти месторождения Майорское*

| Наименование показателей                      | Величины показателей |
|-----------------------------------------------|----------------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                  | 864.5                |
| Кинематическая вязкость, сСт                  | 1.1                  |
| Содержание общей серы, ppm                    | 13700                |
| Содержание меркаптанов, ppm                   | 26                   |
| Содержание асфальто-смолистых веществ, мас. % | 2.7                  |
| Содержание воды, об. %                        | 0.6                  |

Нефть, предоставленная «АО «Газпромнефть-МНПЗ» (Москва, Россия), имеет содержание общей серы 1.24%, ее основные физико-химические показатели приведены в таблице 2. Данная нефть относится к сернистым, высокоасфальтеновым, тяжелым нефтям. Отличительной особенностью данной нефти является то, что она не поставляется с какого-либо конкретного месторождения, а является результатом смешения в трубопроводной системе нефтей разных месторождений с различными параметрами и содержанием гетероатомных соединений различных классов.

Таблица 2. Физико-химические показатели нефти МНПЗ

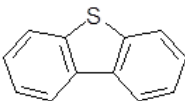
| Наименование показателей              | Величины показателей |
|---------------------------------------|----------------------|
| Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup> | 873                  |
| Кинематическая вязкость, сСт          | 2.6                  |
| Содержание общей серы, ppm            | 12400                |
| Содержание меркаптанов, ppm           | 8                    |
| Содержание асфальтенов, мас. %        | 5.6                  |
| Содержание воды, об. %                | 0.1                  |

*Влияние состава окислительной каталитической системы на степень удаления общей серы*

*Влияние окислителя на остаточное содержание серы в нефти*

Составы окислительных смесей подбирались с учетом литературных данных по окислительному обессериванию различных нефтяных фракций [1-3], а также с учетом присутствия в нефтях серосодержащих соединений различного строения. Согласно многочисленным данным по составу сернистых соединений в нефтях их можно сгруппировать в следующие классы (таблица 3):

Таблица 3. Основные классы серосодержащих соединений нефти и нефтепродуктов

| Химическая формула                                                                  | Название                                  | T <sub>кип.</sub> , °C     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| S <sup>0</sup>                                                                      | Элементная сера                           | 134 (T <sub>плавл.</sub> ) |
| H <sub>2</sub> S                                                                    | Сероводород                               | -60.7                      |
| RSH                                                                                 | Меркаптаны                                | 6-500                      |
| CS <sub>2</sub>                                                                     | Сероуглерод                               | 46,3                       |
| R-S-R                                                                               | Сульфиды                                  | 35-600                     |
| R-S-S-R                                                                             | Дисульфиды                                | 109-600                    |
|  | Тиофены и их конденсированные производные | 84-600                     |

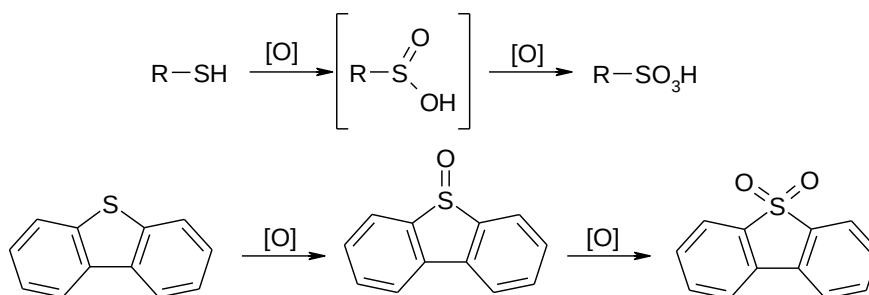


Схема 1. Окисление серосодержащих соединений нефти

Продуктами окисления сернистых соединений нефтей в зависимости от строения соединения и применяемого количества окислителя являются для меркаптанов дисульфиды и продукты их более глубокого окисления - тиолсульфонаты и сульфоновые кислоты, для сульфидов и соединений тиофенового ряда характерно образование сульфоксидов и сульфонов.

Таблица 4. Сравнение эффективности различных окислителей. Нефть МНПЗ, содержание серы – 12400 ppm, содержание асфальтенов – 5.6 мас. %

| Окислитель                  | Количество окислителя                                      | Добавки<br>(мольное<br>соотношение)                                                  | Условия          | Остаточное<br>содержание<br>серы, ppm | Содержание<br>асфальтенов,<br>мас. % |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Пероксид водорода           | S : пероксид = 1 : 4<br>(мольн.), концентрация<br>10 об. % | S : Мо :<br>олеиновая<br>кислота = 1 :<br>0.02 : 1                                   | 20°С, 2<br>часа  | 6000                                  | 5.40                                 |
| Кислород воздуха            | Скорость потока 48 л/ч                                     | S : C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O<br>(изомасляный<br>альдегид) = 1<br>: 2 (мольн.) | 40°С, 5<br>часов | 12100                                 | 5.59                                 |
| Дикумилпероксид             | 1 мас. %                                                   | S : Мо :<br>олеиновая<br>кислота = 1 :<br>0.02 : 1                                   | 20°С, 2<br>часа  | 8900                                  | 5.75                                 |
| Бензоилпероксид             | 1 мас. %                                                   | нет                                                                                  | 40°С, 2<br>часа  | 8400                                  | 5.88                                 |
| Трет-<br>бутилгидропероксид | S : пероксид = 1 : 4<br>(мольн.)                           | S : Мо :<br>олеиновая<br>кислота = 1 :<br>0.02 : 1                                   | 60°С, 2<br>часа  | 7200                                  | 5.04                                 |

При исследовании эффективности различных окислителей на примере нефти МНПЗ (таблица 4) было установлено, что пероксид водорода в сравнении с другими используемыми окислителями является более эффективным, и в дальнейшем использовался в окислительных смесях, как при окислении нефти МНПЗ, так и при окислении нефти Майорское.

В ходе работы исследовали влияние мольного соотношения пероксида водорода в окислительной смеси и общей серы в нефти на остаточное содержание серы в нефти Майорское. Из данных таблицы 5 следует, что соотношение пероксид водорода : сера 4 : 1 в сочетании с 88% муравьиной кислотой (1:1) и последующей многоступенчатой экстракцией позволяет проводить обессеривание, снижая содержание серы в нефти с 13700 до 4200 ppm. Значительное остаточное содержание серы в окисленной нефти в опытах с мольным соотношением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S 6 : 1 по сравнению с 4 : 1 позволяет сделать вывод, что при избытке пероксида водорода происходит окисление как соединений серы, так и углеводородных компонентов нефти - алкилароматических и асфальтосмолистых соединений. В этом случае происходит нецелевой расход пероксида водорода и недостаточное окисление сернистых соединений.



Таблица 5. Влияние количества пероксида водорода на процесс окислительного обессеривания нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, время реакции 2 ч,  $S : HCOOH = 1 : 1$  (мольн.), концентрация  $H_2O_2$  50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

| Мольное соотношение $H_2O_2 : S$ | Остаточное содержание серы, ppm |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 10 : 1                           | 4600                            |
| 6 : 1                            | 4400                            |
| 4 : 1                            | 4200                            |
| 2 : 1                            | 4900                            |
| 1 : 1                            | 5900                            |

Выбранное начальное соотношение пероксида водорода и общей серы - для реакции окисления составляло 2 : 1, соответствующее стехиометрии полного окисления сульфидной серы до сульфонильной группы, является недостаточным для максимально возможного снижения содержания серы.

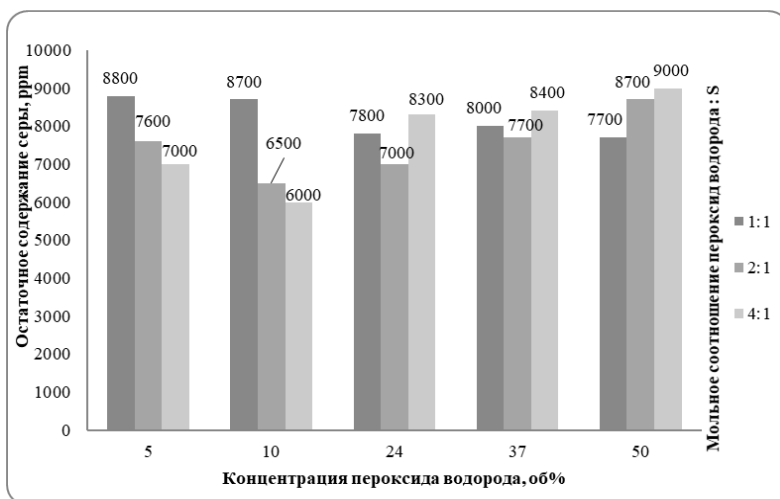


Рисунок 1. Зависимость остаточного содержания серы в нефти МНПЗ от концентрации и мольного соотношения пероксида водорода. Условия: 20°C, 2 ч.,  $S : HCOOH = 1 : 1$  (мольн.), исходное содержание серы 12400 ppm. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Полученные результаты (рисунок 1) показывают, что для нефти МНПЗ использование пероксида водорода в концентрациях 10 об. % при мольном отношении к сере 4 : 1 является предпочтительным, так как остаточное содержание серы в сырье при таких условиях меньше, чем для других концентраций пероксида водорода. Применение пероксида водорода с концентрациями выше 37% без дополнительных добавок (кроме муравьиной кислоты) ведет, по-видимому, к протеканию побочных реакций окисления углеводородных соединений нефти.

#### Влияние природы каталитических смесей, содержащих кислоты, на остаточное содержание серы в нефти

Окисление сернистых соединений наиболее успешно протекает в присутствии веществ кислого характера, что при окислительном обессеривании нефтяных фракций позволяет достигать существенно меньшего остаточного содержания серы в нефтепродуктах по сравнению с проведением окисления в нейтральной среде [1]. В связи с этим исследовалось влияние различных кислот (муравьиной, уксусной, серной и ортофосфорной) на степень обессеривания исследуемой нефти Майорское:

Таблица 6. Константы диссоциации кислот

| Кислота       | pK   | Кислота     | pK   |
|---------------|------|-------------|------|
| Ортофосфорная | 2.12 | Уксусная    | 4.76 |
| Серная        | 1.9  | Олеиновая   | 5.31 |
| Муравьиная    | 3.75 | Стеариновая | 5.40 |

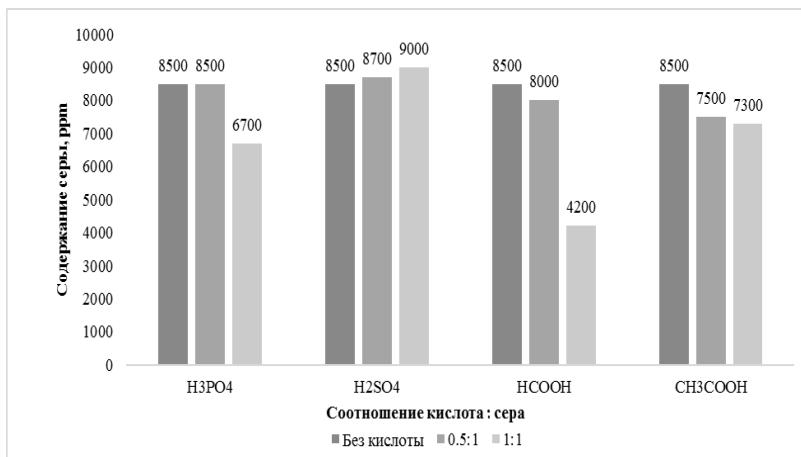


Рисунок 2. Зависимость остаточного содержания серы в нефти Майорское от применяемой кислоты и ее количества. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 4 (мольн.), концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).

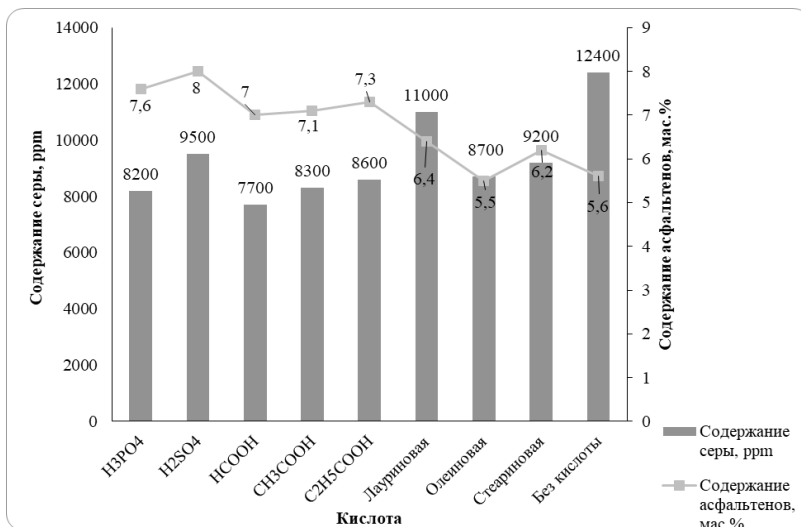


Рисунок 3. Зависимость остаточного содержания серы в нефти МНПЗ от применяемой кислоты. Условия: 20°C, 2 ч., S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) : кислота (мольн.) = 1 : 4 : 1. Исходное содержание серы 12400 ppm. Способ извлечения – промывка ацетоном (20 об. % воды).

Согласно полученным данным (рисунок 2), добавление к пероксиду водорода 88% муравьиной кислоты при мольном соотношении HCOOH : S = 1 : 1 позволяет снизить остаточное содержание серы в нефти Майорское до значения 4200 ppm. Экспериментальные данные показывают, что использование органических кислот для удаления серы предпочтительнее минеральных, обладающих большей силой чем органические. При добавлении минеральных кислот в окислительную систему повышается вклад побочных реакций окисления менее реакционноспособных углеводородных компонентов по сравнению с сернистыми соединениями. В дальнейшем, в окислительных смесях для обработки нефти месторождения Майорское использовалась муравьиная кислота, эффект от которой более значителен по сравнению с уксусной кислотой, что может быть связано с меньшей силой последней (pK, см. таблицу 6). В нашем случае основными продуктами окисления серосодержащих соединений нефти

месторождения Майорское по данным ИК-спектроскопии являются сульфоны и сульфоксиды (рисунок 7 и 8), на что указывает наличие в спектрах полос, характерных для  $-SO$  и  $-SO_2$  групп при  $750$  и  $1220\text{ см}^{-1}$  соответственно, которые отвечают за окисление сероорганических соединений.

Полученные для нефти МНПЗ данные показывают, что использование муравьиной кислоты позволяет снизить остаточное содержание серы до меньших значений, по сравнению с олеиновой кислотой, но эта кислота отрицательно сказывается на физико-химических свойствах нефти, увеличивая содержание асфальтенов (рисунок 3). При использовании жирных кислот состава  $C_{18}-C_{22}$ , в частности олеиновой, незначительно повышается (по сравнению с другими используемыми кислотами) содержание асфальтенов, а также снижается общее содержание серы в нефти до приемлемого уровня, обеспечивая (перевод нефти из класса «сернистые» в класс «малосернистые». Это подтверждает вывод, что при использовании жирных кислот в окислительной смеси степень обессеривания уменьшается, по сравнению с муравьиной кислотой, но физико-химические свойства нефти изменяются незначительно. Причиной этого могут быть более ярко выраженные поверхностно-активные свойства жирных кислот по сравнению с другими кислотами, использованными в работе, что в свою очередь минимизирует фазовые ограничения в процессе окисления.

*Влияние каталитических смесей, содержащих соединения переходных металлов, на остаточное содержание серы в нефти*

При окислительной обработке нефтей предпочтительным является жидкофазное окисление [4-6], поскольку применение гетерогенных катализаторов для окислительного обессеривания нефти связано с рядом трудностей. Соединения металлов, находящиеся в нефти, стимулирующие разложение пероксида водорода, тяжелые фракции и асфальто-смолистые вещества нефти адсорбируются на поверхности катализаторов и блокируют доступ к их активным центрам, тем самым затрудняя как работу катализатора, так и его регенерацию. Добавление соединений переходных металлов, образующих при действии пероксида водорода пероксокомплексы различного состава, способствует повышению окислительной конверсии сернистых соединений. Поэтому в качестве добавок, повышающих окислительную способность пероксида водорода по отношению к сернистым соединениям, были выбраны соли ванадия, вольфрама, молибдена, как наиболее часто используемые в окислительных процессах [1,6], и подходящие для окисления серосодержащих соединений нефти. Данные таблицы 7 свидетельствуют о том, что добавление соединений переходных металлов не дает существенных преимуществ и не обеспечивает снижение содержания общей серы в нефти месторождения Майорское относительно результатов опытов, проведенных без добавления в окислительную систему соединений металлов. Это связано с тем, что добавляемые соединения переходных металлов могут приводить к разложению пероксида водорода, усиливая действие присутствующих в нефтях таких комплексов, как например никель- и ванадилпорфирины, следовательно, реакции окисления серосодержащих соединений замедляются.

Таблица 7. Зависимость остаточного содержания серы в нефти Майорское от количества переходного металла. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Mo – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, W – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, V – NaVO<sub>3</sub>

| Соотношение<br>S : Me | Металл |      |      | Без<br>металла |
|-----------------------|--------|------|------|----------------|
|                       | Mo     | W    | V    | 4200           |
| 1 : 0.5               | 9200   | 8000 | 9200 |                |
| 1 : 0.02              | 6250   | 6400 | 6400 |                |
| 1 : 0.05              | 5200   | 5600 | 5900 |                |

Таблица 8. Зависимость остаточного содержания серы в нефти МНПЗ от количества переходного металла. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : олеиновая кислота = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10%, исходное содержание серы 12400 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).

| Соотношение<br>S : Me | Металл |      |      | Без<br>металла |
|-----------------------|--------|------|------|----------------|
|                       | Mo     | W    | V    | 8700           |
| 1 : 0.5               | 8000   | 8300 | 8200 |                |
| 1 : 0.02              | 6000   | 6600 | 7000 |                |
| 1 : 0.05              | 7700   | 8000 | 8500 |                |

Соединения молибдена, вольфрама и ванадия при их добавлении в окислительные композиции проявляют примерно одинаковую активность, о чем свидетельствует примерно равное содержание остаточной серы при использовании мольного соотношения металл к сере 1:500.

Для нефти МНПЗ (таблица 8) использование солей, содержащих молибден, приводит к меньшему остаточному содержанию общей серы в нефти, чем при использовании солей, содержащих другие металлы V и VI групп (W и V).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при окислительной обработке нефти эффективность переходных металлов как катализаторов сильно зависит от природы нефти: для нефти месторождения Майорское нет эффекта от добавления металла в окислительную смесь, для нефти, предоставленной МНПЗ – есть.

#### *Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на остаточное содержание серы в нефти*

Окисление сернистых соединений нефтей в двухфазных системах, происходящее на границе раздела фаз, напрямую связано с проблемой разделения органической и водной фаз.

Для стабилизации дисперсной системы нефти и окислительной смеси исследовали влияние ПАВ различного строения на процесс окисления серосодержащих соединений, в котором ПАВ служит для увеличения площади контакта двух фаз (окислительной системы и нефти).. Неионногенные ПАВ обладают поверхностно-активными свойствами и при этом не диссоциируют на ионы, катионные и анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона или аниона соответственно, а амфотерные ПАВ имеют две функциональные группы и в зависимости от pH среды проявляют как анионактивные, так и катионактивные свойства.

Добавка ПАВ в окислительную систему снижает межфазное натяжение на границе с нефтью. Под действием ПАВ интенсивнее происходит диспергирование нефти в воде, причём ПАВ стабилизируют образующуюся дисперсию, размеры нефтяных капель уменьшаются, вероятность их коалесценции снижается. Введение ПАВ в нефть приводит к изолированию микрокристаллов парафинов и разрушению пространственной структуры, образуемой ими, а также к внедрению ПАВ в ассоциаты асфальто-смолистых веществ, следствием чего является снижение степени агрегирования асфальто-смолистых веществ в растворе низкомолекулярных углеводородов и уменьшение вязкости нефти.

Окисление нефти проводили в присутствии ПАВ различной химической природы, в числе которых неионногенные оксид амина, SPAN-85, дакамид и амфотерный кокамидопропилбетаин, катионный катамин, анионный олеат натрия.

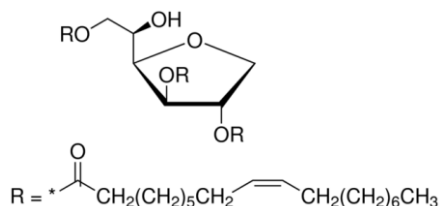
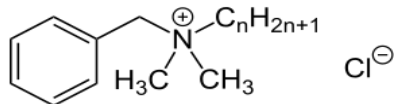


Рисунок 2. Структурная формула SPAN-85



$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$

Рисунок 3. Структурная формула катамина

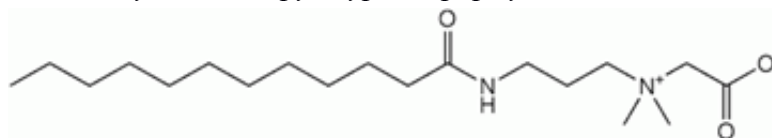


Рисунок 4. Структурная формула кокамидопропилбетаина

Экспериментальные данные (таблица 9) показывают, что добавление 0.1 мас.% неионногенного ПАВ SPAN-85 в окислительную систему позволило уменьшить содержание серы до 3200 ppm (без ПАВ 4200 ppm). SPAN-85 представляет собой жидкий эмульгатор воды в нефти и может быть использован как стабилизатор эмульсии окислительной системы в нефти, он широко применяется в качестве эмульгаторов системы Вода/Нефть.

Таблица 9. Зависимость остаточного содержания серы в нефти Майорское от химической природы применяемого ПАВ. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение  $S : H_2O_2 (50\%) : HCOOH = 1 : 4 : 1$ , концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%, исходное содержание серы 13700 ррт, метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

| ПАВ                       | Массовая доля ПАВ в окислительной системе, % |      |      |      |
|---------------------------|----------------------------------------------|------|------|------|
|                           | 0.1                                          | 0.5  | 1    | 2    |
|                           | Содержание серы в нефти после окисления, ррт |      |      |      |
| Оксид амина               | 6300                                         | 7450 | 8100 | 8600 |
| Дакамид                   | 7200                                         | 6800 | 7400 | 8100 |
| Кокамидопропил-<br>бетаин | 8100                                         | 7900 | 8000 | 7500 |
| Катамин                   | 8300                                         | 6600 | 7000 | 7100 |
| SPAN-85                   | 3200                                         | 5100 | 6300 | 9600 |
| Олеат натрия              | 7150                                         | 6800 | 7000 | 8000 |

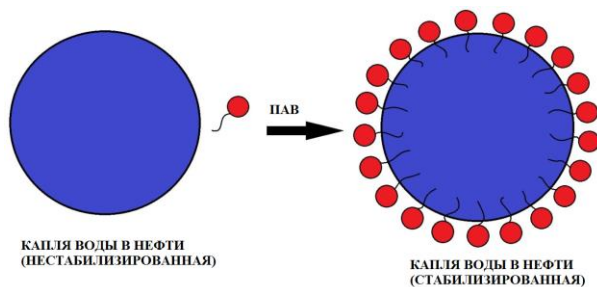


Схема 2. Действие ПАВ в система вода-нефть

SPAN-85 образует эмульгирующие системы с различными значениями ГЛБ (Гидрофильно-липофильный баланс - числовая характеристика ПАВ, определяется в какой степени вещество является гидрофильным либо липофильным), что позволяет эмульгировать широкий спектр масел и восков. В нашем случае лучшие по сравнению с другими ПАВ результатами для неионогенного SPAN-85 связаны с тем, что он

хорошо стабилизирует обратную эмульсию окислительная система–нефть, что позволяет повысить площадь контакта двух фаз и обеспечивает более полную окислительную конверсию сернистых соединений нефти. При увеличении содержания ПАВ образуется сравнительно более устойчивая эмульсия, из-за чего затрудняются окислительные процессы в нефти и снижаются показатели экстракции окисленных соединений. При применении катионных и анионных ПАВ влияние на остаточное содержание серы в нефти меньшее, по сравнению, с неионогенным ПАВ, что доказывает двойственность свойств нефти по отношению с ПАВ различных типов.

### Извлечение продуктов окисления сернистых соединений

#### Экстракционный метод извлечения

Для извлечения окисленных сернистых соединений из нефтяных фракций существуют два основных метода – адсорбция селективными сорбентами и экстракция подходящими по полярности растворителями. Для выделения фракции сульфоксидов и сульфонов из окисленной нефти действием избытка 50%-ного водного раствора пероксида водорода (мольное соотношение пероксид водорода : сера = 4 : 1) в присутствии муравьиной кислоты были выбраны два экстракционных подхода, в числе которых: а) экстракция из неразбавленной нефти, б) экстракция из разбавленной гексаном нефти. Такой выбор метода был обусловлен тем, что применение адсорбентов связано с ограничениями, создаваемыми их пористой структурой,



которая может препятствовать как адсорбции так и десорбции окисленных соединений. а также из-за высокой вязкости сырой нефти и блокирования активных центров адсорбента асфальто-смолистыми веществами, что может привести к значительным потерям нефти при ее очистке.

Для выделения продуктов окисления сернистых соединений из сырой нефти использовали экстрагенты различной химической природы: ацетонитрил, метанол, ацетон, диметилформамид (ДМФА) и метилэтилкетон (МЭК), и оценивали их влияние на остаточное содержание серы в нефти и отдельных фракциях.

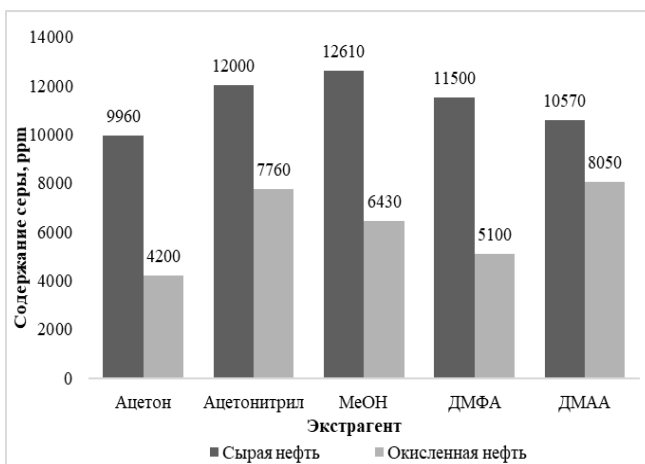


Рисунок 5. Зависимость остаточного содержания серы в нефти Майорское от природы экстрагента. Условия: 20°C, 2 ч., S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Исходное содержание серы 13700 ppm

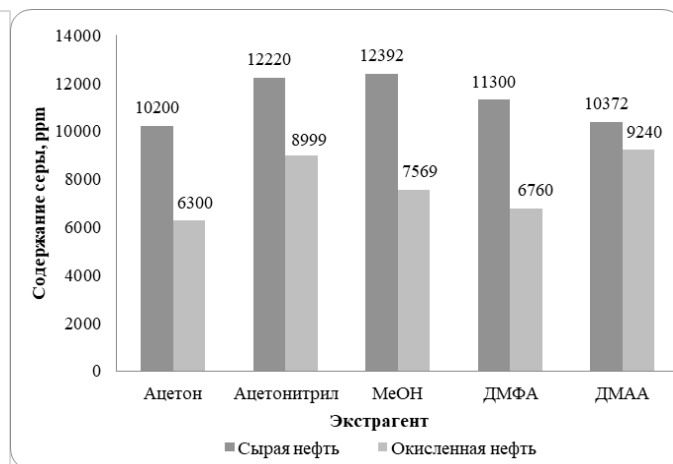


Рисунок 6. Зависимость остаточного содержания серы в нефти МНПЗ от природы экстрагента. Условия: 20°C, 2 ч., S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) : олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Исходное содержание серы 12400 ppm

Таблица 10. Влияние экстракционного извлечения ацетоном (20 об. % воды) на остаточное содержание серы в нефтяных фракциях (нефть Майорское). Условия: 20°C, 2 ч, мольное соотношение S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%): HCOOH = 1 : 4 : 1. концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

| Исследуемое сырье | Нефть                | Бензиновая фракция | Дизельная фракция | Остаток |
|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------|---------|
|                   | Содержание серы, ppm |                    |                   |         |
| Сырая нефть       | 13700                | 477                | 7260              | 20400   |
| Окисленная нефть  | 4200                 | 156                | 2450              | 14500   |

Данные рисунка 5 и таблицы 10 показывают, что использование ацетона в качестве экстрагента позволяет наиболее избирательно, по сравнению с другими растворителями, извлекать окисленные серосодержащие соединения из нефти Майорское и нефти МНПЗ и снижает остаточное содержание общей серы в нефти до 4200 и 6300 ppm соответственно. Применение N,N-диметилформамида менее эффективно и позволяет достичь величины 5100 и 6800 ppm остаточной серы, но вносит изменение в элементный состав нефти, увеличивая

содержание азота. Экстракция метилэтилкетонном более избирательна, по сравнению с ацетоном, однако использование ацетона, предпочтительнее из-за его доступности.

Ввиду повышенной вязкости нефть Майорское перед экстракцией разбавляли гексаном, этот же прием применим и к окисленной нефти. При разбавлении нефти увеличивается коэффициент распределения, также изменяется фракционный состав за счет растворения гексана в нефти (данные ИК-спектров, рисунки 7-10), поэтому при извлечении окисленных соединений из нефти использовали образцы, разбавленные гексаном (50 на 50 по объему).

*Таблица 11. Влияние метода экстракции на остаточное содержание серы в нефти Майорское. Условия: температура реакции 20°C, время реакции 6 ч, мольное соотношение S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) : HCOOH = 1 : 4 : 1, концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%, исходное содержание серы 13700 ppm*

| Метод извлечения                            | Остаточное содержание серы, ppm |
|---------------------------------------------|---------------------------------|
| Экстракция ацетоном из неразбавленной нефти | 4200                            |
| Экстракция ацетоном из разбавленной нефти   | 5200                            |

Согласно полученным данным (таблица 11), применение экстракции после окисления неразбавленной нефти позволяет снизить содержание общей серы до 4200 ppm, что показывает преимущества этого метода перед его использованием для экстракции после окисления разбавленной нефти, для которой результат хуже.

#### **Термические методы извлечения**

Для извлечения окисленных сернистых соединений из нефти, полученных действием избытка 50%-ного водного раствора пероксида водорода (мольное соотношение пероксид водорода : сера = 10 : 1 для полноты окисления серосодержащих соединений) и муравьиной кислоты, использовались термические методы. Термолиз позволяет без каталитических добавок снизить остаточное количество серосодержащих соединений за счет термических превращений продуктов их окисления (схема 3). Применялись два варианта термического воздействия на продукты окисления: термолиз в открытой системе - обработка окислительной смесью при повышенной температуре в открытом автоклаве, и термолиз в закрытой системе - обработка окислительной смесью и термолиз проходят одновременно в автоклаве при температуре 300°C.

*Таблица 12. Влияние метода извлечения на остаточное содержание серы в нефти МНПЗ. Условия реакции: 20°C, 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) : олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.)*

| Метод извлечения            | Остаточное содержание серы, ppm | Содержание асфальтенов, мас. % |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Исходное сырье              | 12400                           | 5.6                            |
| Термолиз в открытой системе | 10900                           | 7.0                            |
| Термолиз в закрытой системе | 9400                            | 8.5                            |

В этих условиях происходит разложение продуктов окисления серосодержащих соединений (сульфонов и сульфоксидов).



Данные таблиц 12 и 13 свидетельствуют, что применение термоллиза в закрытой системе позволяет снизить содержание общей серы до меньшей величины, чем термоллиз в открытой

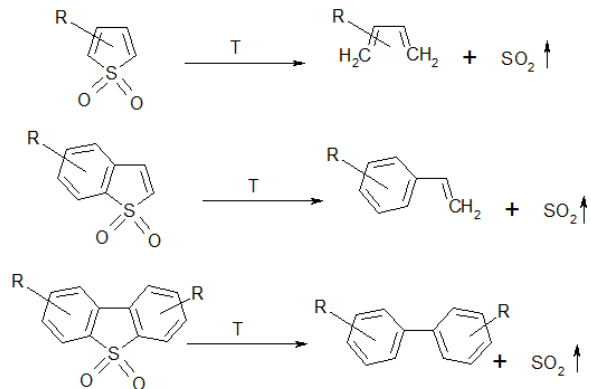


Схема 3. Термоллиз окисленных серосодержащих соединений нефти

системе. Однако, исходя из данных, полученных ранее (таблицы 10-13, рисунки 5,6), в дальнейшем в качестве метода извлечения использовалась экстракция растворителем для обеих нефтей. Скорее всего, незначительное удаление серосодержащих соединений при термоллизе связано с разложением пероксида водорода при температуре термоллиза (серосодержащие соединения окисляются незначительно), а также со значительным присутствием в нефти соединений, кипящих при температуре выше 300°C (сульфиды, тиофены и т.д.) и плохо поддающихся окислению. Крекинг

тяжелых остатков при температуре 300°C не происходит.

Таблица 13. Влияние метода извлечения на остаточное содержание серы в нефти Майорское. Условия реакции: 20°C, 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (37%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%. Условия термоллиза в закрытой системе: плотно закрытый реактор из нержавеющей стали, 300°C, 6 ч. Условия термоллиза в открытой системе: стеклянный реактор, 80°C, 6 ч

| Метод извлечения             | Остаточное содержание серы, ppm | Содержание асфальтенов, мас. % |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Исходное сырье               | 13700                           | 2.7                            |
| Термоллиз в открытой системе | 11170                           | 4.1                            |
| Термоллиз в закрытой системе | 9860                            | 5.3                            |

### Изменение физико-химических свойств нефти Майорское

Подбор оптимальных окислительных каталитических систем, подходящих для обессеривания нефти месторождения Майорское, позволил определить изменение физико-химических свойств нефти в процессе окислительного обессеривания. Данные таблицы 14 показывают, что при увеличении концентрации пероксида водорода до 50% (ужесточении условий окисления) значительно изменяются вязкость и содержание асфальтенов в нефти месторождения Майорское. Увеличение массовой доли асфальтенов в окисленной нефти, скорее всего, связано с увеличением доли фракции нерастворимых асфальтенов, а также за счет флокуляции растворимых асфальтенов в процессе окислительной обработки.

Увеличение вязкости в свою очередь коррелирует с увеличением содержания асфальтенов, это также связано с побочными реакциями конденсации углеводородных соединений нефти, о чем свидетельствует изменение фракционного состава нефти (таблица 15, рисунки 8-11).

Таблица 14. Изменение физико-химических показателей нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация SPAN-85 = 0.1 мас.%. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

| Наименование показателей                      | Исходная нефть | Окисленная нефть (концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37%) | Окисленная нефть (концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%) |
|-----------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                  | 864.5          | 867                                                               | 873                                                               |
| Кинематическая вязкость, сСт                  | 1.1            | 1.2                                                               | 2.5                                                               |
| Динамическая вязкость, мПа•с                  | 1              | 1                                                                 | 2.1                                                               |
| Содержание общей серы, ppm                    | 13700          | 6700                                                              | 3200                                                              |
| 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                                                               |

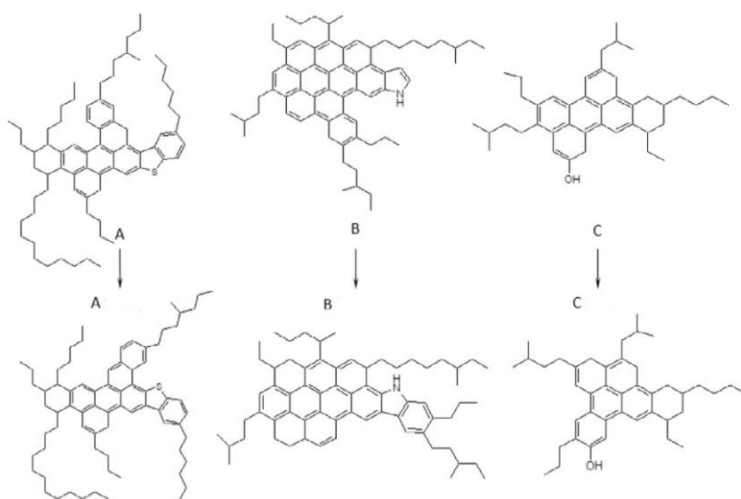


Схема 4. Возможное изменение структуры фрагментов асфальтенов в ходе окислительных процессов [7]

кинематической вязкости в 2 раза. Это говорит о том, что ужесточение условий окисления значительно изменяет химический состав нефти в сторону образования агрегатов асфальто-смолистых веществ и веществ кислого характера.

#### Изменение элементного состава нефти Майорское

Важным аргументом в пользу изменения качественных характеристик и структурного состава нефтей являются данные по элементному составу сырых и окисленных нефтей. Элементный состав нефти месторождения Майорское определяли до и после окислительной обработки в различных условиях.

Сравнение физико-химических показателей нефти, полученных при действии на нее окисленной системой с использованием 37% пероксида водорода, относительно данных исходной нефти (таблица 14), свидетельствует об изменении некоторых физико-химических параметров нефти. Можно отметить уменьшение содержания воды, а также увеличение кинематической и динамической вязкости, что, скорее всего, связано с изменением химического состава нефти. Использование 50% пероксида водорода приводит к увеличению

Таблица 14. Элементный состав нефти Майорское. Условия: 20°C, 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0,1 мас. %. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

| Элемент (мас. %)                                          | N   | C    | H    | S   | O (расчет.) |
|-----------------------------------------------------------|-----|------|------|-----|-------------|
| Исходная нефть                                            | 0.0 | 85.1 | 12.5 | 1.4 | 1.0         |
| Окисленная нефть (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 об. %) | 0.0 | 84.8 | 12.6 | 0.7 | 1.9         |
| Окисленная нефть (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 об. %) | 0.0 | 84.8 | 12.6 | 0.5 | 2.1         |

Полученные данные (таблица 14), свидетельствуют, что при окислительной обработке нефти месторождения Майорское увеличивается доля кислорода в нефти. Это связано с побочными реакциями окисления углеводородов нефти (схема 5), использованием в окислительной композиции карбоновых кислот, уменьшением доли серы и, возможно, следами ацетона, оставшегося после извлечения серосодержащих соединений нефти. Для подтверждения данных по увеличению кислорода были проведены измерения кислотности отдельных фракций сырых и окисленных нефтей (таблицы 16, 17).

#### Изменение фракционного состав нефти Майорское

Фракционный состав нефти является важнейшим параметром нефти. Фракционный состав нефти месторождения Майорское определяли атмосферной перегонкой после окислительной обработки в различных условиях с последующим извлечением продуктов окисления сернистых соединений, также было определено содержание общей серы в каждой из фракций нефти (таблица 15).

Экспериментальные данные (таблица 15) свидетельствуют, что окислительная обработка

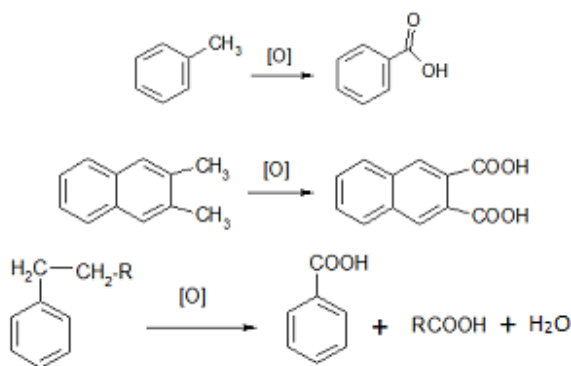


Схема 5. Образование карбоновых кислот из углеводородов в ходе окислительных процессов

снижает содержание общей серы в каждой из нефтяных фракций и повышается доля бензиновой фракции, что, скорее всего, связано с растворением ацетона и гексана в нефти в процессе экстракционного извлечения окисленных серосодержащих соединений. Этот фактор также может влиять на снижение содержания серы в бензиновой фракции (за счет разбавления фракции). Растворение ацетона в нефти подтверждается ИК-спектрами (рисунки 8-9), в которых наличие двух полос в области 2250 – 2200 см<sup>-1</sup> указывает на содержание в

сырье соединений с карбонильными C=O и карбоксильными группами.

Таблица 15. Фракционный состав сырой и окисленной нефти месторождения Майорское. Условия: 1: 20°C, 2 ч,  $S : H_2O_2 : HCOOH = 1 : 4 : 1$  (мольн.), концентрация  $H_2O_2$  50%. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Условия 2: 20°C, 2 ч, мольное соотношение  $S : H_2O_2 : HCOOH = 1 : 10 : 5$

| Фракция                   | Исходная нефть           |                      | Окисленная нефть (условия 1) |                      | Окисленная нефть (условия 2) |                      |
|---------------------------|--------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
|                           | Фракционный состав, об.% | Содержание серы, ppm | Фракционный состав, об.%     | Содержание серы, ppm | Фракционный состав, об.%     | Содержание серы, ppm |
| Бензиновая (38°C – 180°C) | 18                       | 480                  | 20                           | 415                  | 19                           | 300                  |
| Дизельная (180°C – 360°C) | 28                       | 7260                 | 30                           | 4080                 | 26                           | 2080                 |
| Остаток                   | 54                       | 21400                | 50                           | 18500                | 55                           | 6200                 |
| Нефть                     |                          | 13700                |                              | 7100                 |                              | 3200                 |

*Бензиновая фракция нефти месторождения Майорское  
Изменение кислотности бензиновой фракции нефти Майорское*

Строго нормируемым параметром, определяющим эксплуатационные характеристики топлив, является их кислотность. Оценку влияния окислительного обессеривания на кислотность светлых фракций проводили для различных окислительных каталитических систем, апробированных ранее на сырой нефти месторождения Майорское.

Таблица 16. Данные по кислотности бензиновой фракции нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, 2 ч,  $S : H_2O_2 : HCOOH = 1 : 4 : 1$  (мольн.), концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0,1 мас. %. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

| Бензиновая фракция                   | Кислотность (мг КОН/ 100 мл) |
|--------------------------------------|------------------------------|
| Исходная нефть                       | 8                            |
| Окисленная нефть ( $H_2O_2$ 37 об.%) | 14                           |
| Окисленная нефть ( $H_2O_2$ 50 об.%) | 24.5                         |

При окислительной обработке нефти месторождения Майорское (таблица 16) увеличивается кислотность бензиновой фракций, что, в свою очередь, коррелирует с данными по увеличению доли кислорода в нефти, которая подвергалась окислительной обработке (таблица 14). Увеличение кислотности в бензиновой фракции обусловлено использованием в окислительных композициях карбоновых кислот (температура кипения муравьиной кислоты – 100,8°C, попадает в бензиновую фракцию). Наличие карбоксильных групп в молекулах соединений, составляющих исследованные образцы нефтей, было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рисунки 9-12). Характерные для -COOH групп, полосы в области 1770 см<sup>-1</sup> обнаружены в окисленных образцах бензиновой фракции. Кроме того, в спектрах присутствуют

полосы, характерные для -SO и -SO<sub>2</sub> групп (750 и 1220 см<sup>-1</sup> соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений.



Рисунок 7. Зависимость изменения кислотности бензиновой фракции от количества промывок.

Многократная промывка водой позволяет снизить значение величины кислотности бензиновой фракции до значения, близкого к начальному. Поэтому предпочтительно после окисления бензиновую фракцию подвергать промывке для уменьшения кислотности независимо от используемой нефти.

### Изменение химического состава бензиновой фракции нефти месторождения Майорское

Определение изменения структурно-химического состава бензиновой фракции, прошедшей окислительную обработку, необходимо для объяснения изменений в элементном составе и кислотности бензиновой фракции. Фиксирование таких изменений проводили с использованием ИК-спектроскопии.

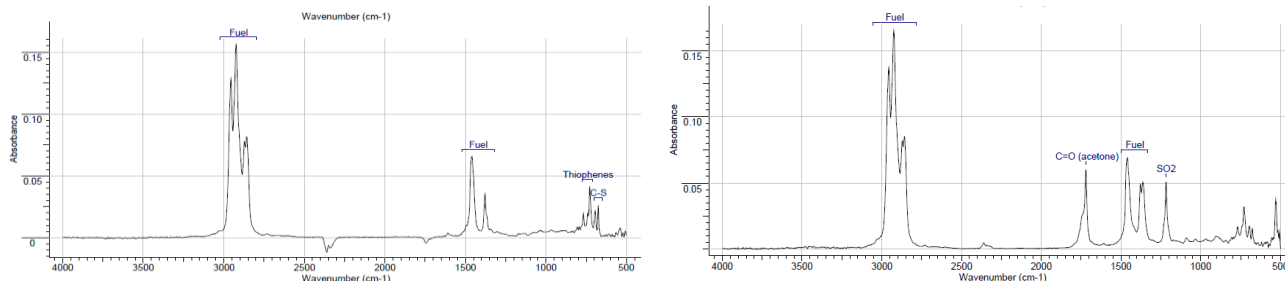


Рисунок 8. ИК-спектр бензиновой фракции нефти месторождения Майорское

Рисунок 9. ИК-спектр бензиновой фракции окисленной нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, 2 ч; S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.), концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 об. %. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Diesel, fuel – характеристические колебания для углеводородов

Полосы в области 1770 см<sup>-1</sup>, характерные для -COOH групп, обнаружены в спектрах соединений, содержащихся в окисленных образцах бензиновой фракции. Кроме того, в ИК спектрах можно обнаружить полосы, характерные для -SO и -SO<sub>2</sub> групп (750 и 1220 см<sup>-1</sup> соответственно), что соответствует сульфоксидам и сульфонам, которые возникают при окислении сероорганических соединений (C-H группы – 3000 – 2840 см<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub> группы – 1475 – 1450 см<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub> группы – 1470 – 1430 см<sup>-1</sup>).

Данные ИК-спектров бензиновых фракций (рисунки 8 и 9) позволяют предположить, что в окисленной бензиновой фракции уменьшается доля серосодержащих соединений и увеличивается концентрация соединений с карбоксильными группами (связано с добавкой муравьиной кислоты в окислительную систему), что коррелирует с данными по кислотности для бензиновой фракции и элементным составом бензиновой фракции легкой нефти.

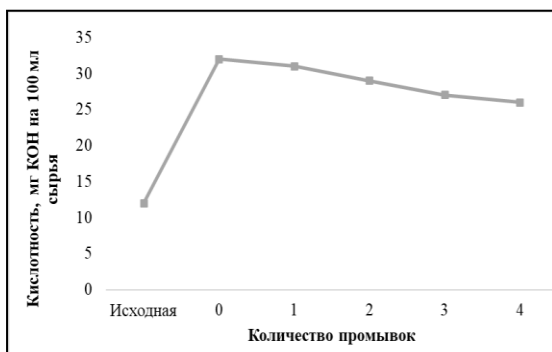


Рисунок 10. Зависимость изменения кислотности дизельной фракции от количества промывок

### Изменение кислотности дизельной фракции нефти Майорское

Кислотность является одним из важных физико-химических параметров дизельного топлива. Определение показателей кислотности дизельной фракции нефти месторождения Майорское проводили на фракциях, полученных на исходном и на окисленном сырье. Нефть подвергали окислительной обработке каталитическими системами, подобранными ранее для бензиновых фракций, после чего извлекали окисленные серосодержащие соединения и

перегонкой выделяли дизельную фракцию, которую далее анализировали.

Таблица 17. Данные по кислотности дизельной фракций нефти месторождения Майорское. Условия окисления: 20°C, 2 ч,  $S : H_2O_2 : HCOOH = 1 : 4 : 1$  (мольн.), концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0.1 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20% об. воды)

| Дизельная фракция                     | Кислотность (мг КОН/ 100 мл) |
|---------------------------------------|------------------------------|
| Исходная нефть                        | 12                           |
| Окисленная нефть ( $H_2O_2$ 37 об. %) | 32                           |
| Окисленная нефть ( $H_2O_2$ 50 об. %) | 41                           |

В процессе окисления значительно повышается кислотность дизельной фракции нефти. Это происходит из-за окисления алкилароматических и парафиновых соединений в процессе окислительной обработки и добавления в окислительную систему карбоновой кислоты, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 11-12). Полосы в области  $1770\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $-COOH$  групп, обнаружены в спектрах соединений, содержащихся в окисленных образцах дизельной фракции. Полученные данные (рисунок 10) показывают, что в случае с дизельной фракцией многократная промывка водой не позволяет снизить кислотность до исходных значений, что говорит о значительном вкладе побочных реакций окисления углеводородных компонентов до соответствующих карбоновых кислот по сравнению с данным для бензиновой фракции.

### Изменение химического состава дизельной фракции

Для подтверждения данных по кислотности и определения изменения химического состава дизельной фракции нефти месторождения Майорское был использован метод ИК-спектроскопии.

Данные ИК спектроскопии (рисунки 11-12) свидетельствуют, что при окислительной обработке нефти изменяется состав дизельной фракции. Изменение кислотности дизельной фракции нефти связано с появлением в окисленном сырье соединений с карбоксильными группами, что, в связано и с побочными реакциями окисления (окисляются не только серосодержащие соединения, но и углеводородные соединения), а также с добавлением



карбоновых кислот с окислительной каталитической системой, что наблюдается и для дизельной фракции нефти МНПЗ.

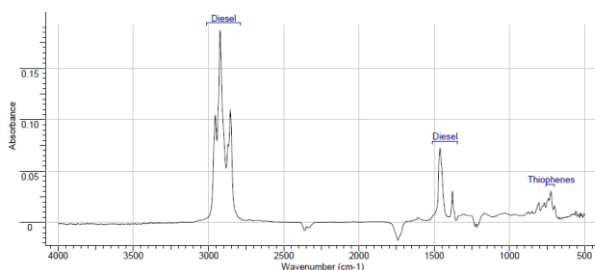


Рисунок 11. ИК-спектр дизельной фракции нефти месторождения Майорское

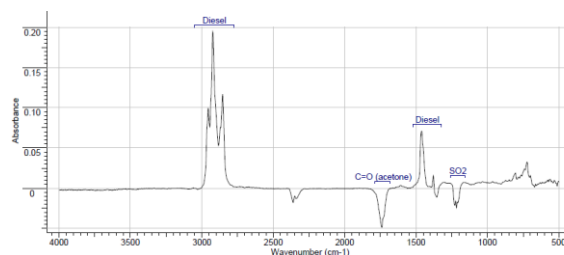


Рисунок 12. ИК-спектр дизельной фракции окисленной нефти месторождения Майорское. Условия окисления: 20°C, 2 ч,  $S : H_2O_2 : HCOOH = 1 : 4 : 1$  (мольн.), концентрация  $H_2O_2$  50 об. %, концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0,1 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (10% об. % воды)

### Асфальтены. Изменение структуры асфальтенов при окислительной обработке

Содержание асфальтенов является одним из основных параметров качества нефти. От структурного и элементного состава асфальтенов зависят физико-химические параметры сырья, а их содержание в нефти играет доминирующую роль в определении ее вязкости. В работе были определены спектральные характеристики и элементный состав асфальтенов, выделенных как из сырой нефти МНПЗ, так и после окислительной обработки окислительными каталитическими системами, подобранными ранее.

#### Элементный состав асфальтенов

Для определения изменения структурного состава асфальтенов нефти МНПЗ в ходе окислительного обессеривания был определен элементный состав асфальтенов до и после окислительной обработки нефти.

Таблица 18. Элементный состав нефти. Условия окисления: 20°C, 2 ч;  $S : H_2O_2$  (10%) :  $HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02$  (мольн.). Способ извлечения – экстракция ацетоном (20% об. воды)

| Элемент (мас. %) | N   | C    | H    | S   | O (расчет.) |
|------------------|-----|------|------|-----|-------------|
| Исходная нефть   | 0.1 | 85.7 | 12.4 | 1.2 | 0.5         |
| Окисленная нефть | 0.1 | 84.8 | 11.9 | 0.6 | 2.7         |

Таблица 19. Элементный состав асфальтенов. Условия окисления: 20°C, время реакции 2 ч; мольное соотношение  $S : H_2O_2$  (10%) :  $HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02$  (мольн.). Способ извлечения – экстракция ацетоном (20% об. воды)

| Элемент (мас. %)            | N   | C    | H    | S   | O (высчит.) |
|-----------------------------|-----|------|------|-----|-------------|
| Асфальтены исходной нефти   | 0.6 | 84.7 | 10.6 | 2.6 | 1.5         |
| Асфальтены окисленной нефти | 0.8 | 84.6 | 10.1 | 2.5 | 2.0         |

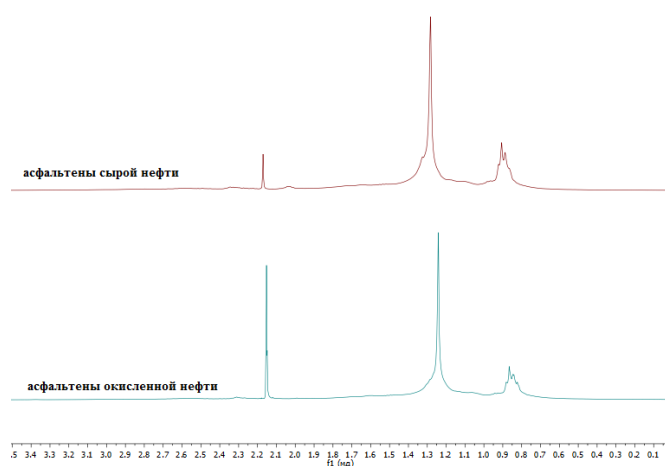
Данные таблицы 19 показывают, что при окислительной обработке асфальтены, как и основные нефтяные фракции, подвергаются изменениям элементного состава. Повышается доля кислорода и азота, что скорее всего связано с побочными реакциями окисления концевых групп



асфальтенов и снижением содержания общей серы. Уменьшение в асфальтенах окисленной нефти соотношения Н/С свидетельствует, что при окислении увеличивается их ароматичность. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден данными спектроскопии ЯМР (рисунки 13-14).

### *Структурный состав асфальтенов нефти*

Изменение структурного состава асфальтенов нефти МНПЗ при окислительной обработке отслеживали методом спектроскопии ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и DEPT). Окислительное обессеривание проводили при помощи каталитической системы, подобранной ранее и оказывающей наибольшее влияние на вязкость (основной параметр, непосредственно связанный с количеством и строением асфальтенов нефти).



*Рисунок 13. Сравнение  $^1\text{H}$  спектров асфальтенов сырой нефти МНПЗ и окисленной нефти МНПЗ. Условия окисления:  $20^\circ\text{C}$ , 2 ч,  $S : \text{H}_2\text{O}_2$  (10%) :  $\text{HCOOH}$  :  $\text{Mo}$  = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)*

Для определения структуры асфальтенов первоначально был использован метод спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , который позволяет определять соотношение в нефтяных фракциях отдельных классов углеводородных компонентов. При окислительной обработке нефти, в асфальтенах увеличивается доля метильных групп ( $\text{CH}_3$ ) в  $\alpha$ -положении к ароматическим углеродам (сигнал 2,15 м.д.), а также увеличивается доля  $\beta$ - $\text{CH}_2$  групп в ароматических соединениях (спектр сигналов 1,7-1,9 м.д.) (рисунок 13). Данные, полученные из  $^1\text{H}$ -спектров, свидетельствуют, что в асфальтенах окисленной нефти возрастает доля  $\text{CH}_2$  групп, что свидетельствует о разветвлении боковых цепей ароматических колец и

увеличении содержания нафтеновых колец за счет конденсации молекул асфальтенов в более крупные агрегаты в процессе окислительной обработки, а также об образовании новых асфальтенов в ходе термических процессов.

Для определения химической структуры асфальтенов был также использован метод ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Исследование магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$  проводят в таких условиях, в которых не проявляется расщепление сигналов, поэтому в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР каждой группе химически эквивалентных атомов углерода соответствует один сигнал.

Как видно из рисунка 14, при окислительной обработке нефти в асфальтенах увеличивается доля метиленовых групп в алифатических цепях и в нафтеновых кольцах, а также тех, где они разветвлены в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении к ароматическому кольцу или в  $\alpha$ -положении к нафтеновому кольцу (22.5 и 30.7 м.д., 34.5-42 м.д.), что дает основание полагать об увеличении количества нафтеновых колец и большем разветвлении боковых цепей ароматических

соединений после окисления. Набор сигналов (120-140 м.д.) ароматической зоны  $^{13}\text{C}$  спектров (рисунок 15) показывает, что в процессе окисления в асфальтенах происходит увеличение доли атомов углерода ароматических конденсированных систем, что в свою очередь, подтверждает предположение об агрегации асфальтенов в ходе окислительных процессов.

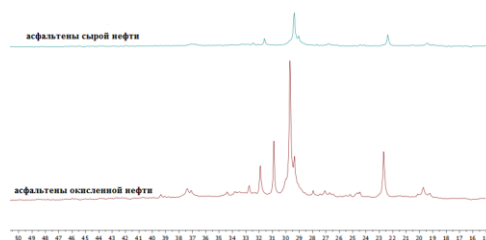


Рисунок 14. Сравнение  $^{13}\text{C}$  спектров асфальтенов сырой нефти МНПЗ и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ (алифатическая зона). Условия окисления:  $20^\circ\text{C}$ , 2 ч,  $S : \text{H}_2\text{O}_2 (10\%) : \text{HCOOH} : \text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$  (мольн.)

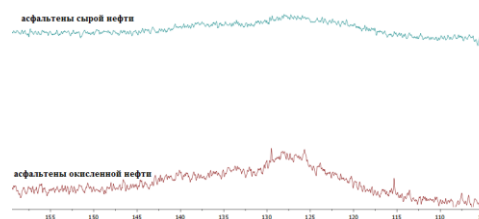


Рисунок 15. Сравнение  $^{13}\text{C}$  спектров асфальтенов сырой нефти МНПЗ и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ (ароматическая зона). Условия окисления:  $20^\circ\text{C}$ , 2 ч,  $S : \text{H}_2\text{O}_2 (10\%) : \text{HCOOH} : \text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$  (мольн.)

### DEPT-спектры

Для определения химической структуры асфальтенов был использован DEPT-метод ЯМР. DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) позволяет различить сигналы четвертичных, метиновых, метиленовых и метильных атомов углерода в спектре  $^{13}\text{C}$ . В результате переноса поляризации с протонов на атомы углерода в ходе эксперимента DEPT

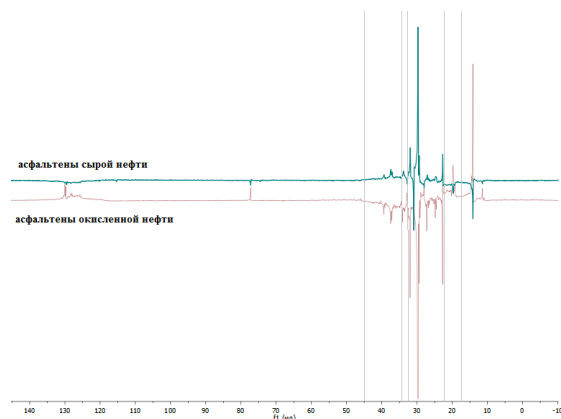


Рисунок 16. Сравнение DEPT спектров асфальтенов сырой нефти и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ. Условия окисления:  $40^\circ\text{C}$ , время реакции 2 ч; мольное соотношение  $S : \text{H}_2\text{O}_2 (10\%) : \text{HCOOH} : \text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$

чувствительность этого метода оказывается примерно в четыре раза выше чувствительности стандартного эксперимента на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Как видно из данных, полученных на спектрах DEPT- (рисунок 16), при окислительной обработке нефти в асфальтенах увеличивается доля  $-\text{CH}_3$  концевых групп (15 м.д.), что говорит об увеличении разветвления боковых цепей ароматических и нафтеновых колец (коррелирует с данными  $^{13}\text{C}$ -спектров). Также наличие сигналов с химсдвигом более 60 м.д. (ароматическая зона спектра) подтверждает предположение об увеличении содержания нафтеновых и ароматических колец. Данные спектроскопии ЯМР позволяют предполагать, что увеличение вязкости нефти наряду с повышением кислотности при ее окислительной обработке связано со структурными преобразованиями в асфальтенах нефти: увеличение

доли углерода ароматических конденсированных систем, увеличение разветвления боковых цепей ароматических колец и увеличение содержания нафтеновых колец.

### **Заключение**

1. Разработаны способы обессеривания нефтей месторождения Майорское и Московского нефтеперерабатывающего завода (МНПЗ) действием окислительных каталитических систем на основе пероксида водорода и добавок кислотного характера для перевода этих нефтей из класса «сернистые» в класс «малосернистые».
2. Предложена окислительная каталитическая система для перевода нефти месторождения Майорское из класса «сернистые» в класс «малосернистые» с незначительным изменением физико-химических свойств нефти. Условия окисления: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение  $S : H_2O_2 : HCOOH = 1 : 4 : 1$ , концентрация  $H_2O_2$  50 об. %, концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0.1 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).
3. Для частичного обессеривания нефти МНПЗ разработана окислительная каталитическая система, не содержащая ПАВ и незначительно влияющая на физико-химические свойства нефти. Условия окисления: 20°C, время реакции 2 ч; мольное соотношение  $S : H_2O_2 : \text{олеиновая кислота} : \text{молибдат натрия} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ , концентрация  $H_2O_2$  об. 10%; Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).
4. Предложен экстракционный метод извлечения окисленных сернистых соединений нефти действием смеси ацетона с водой (80% ацетона, 20% воды), более эффективный по сравнению с термолизом, и приводящий в сочетании с окислением к значительному снижению содержания серы в исходном сырье для нефти Майорское и нефти МНПЗ.
5. Окислительная обработка сырой нефти при 20°C оказывает влияние на ее физико-химические параметры: повышается плотность, вязкость, содержание асфальтенов, содержание воды, изменяется элементный (повышается доля кислорода) и фракционный состав, а также на свойства бензиновой и дизельной фракций, включая их кислотность. Мягкие условия реакции окисления (37% пероксид водорода, 20°C) позволяют достичь минимального остаточного содержания серы в нефти и в меньшей степени затрагивать исследуемые физико-химические свойства. Жесткие условия реакции окисления (50% пероксид водорода, 40°C) значительно изменяют исследуемые физико-химические свойства.
6. Увеличение вязкости сырой нефти и повышение кислотности при ее окислительной обработке связано со структурными преобразованиями в асфальтенах нефти: увеличение доли углерода ароматических конденсированных систем, увеличение разветвления боковых цепей ароматических колец и увеличение содержания нафтеновых колец.

### **Список цитируемой литературы:**

1. Акопян А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 100-114.

2. Y.-B. Li, Y. Chen, W.-F. Pu, H. Gao, B. Bai. Experimental investigation into the oxidative characteristics of Tahe heavy crude oil // *Fuel*. – 2017. – Т. 209 – С. 194-202.
3. C. Wua, A. De Visschera, I. D. Gates. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water // *Fuel*. – 2019. – Т. 253 – С. 1229-1246.
4. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // *Catalysts*. – 2018. – Т. 8, № 9.
5. G.-R. Li, Y. Chen, Y. An, Y.-L. Chen. Catalytic aquathermolysis of super-heavy oil: Cleavage of C-S bonds and separation of light organosulfurs // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Т. 153 – С. 94-100.
6. R. Javadli, A. de Klerk. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research*. – 2012. – Т. 1. – № 1-4. – С. 3-19.
7. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., Malkin A. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. - 2016. - Т. 147. - С. 211-217.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

**Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»:**

1. Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57, № 6. – С. 152-156. Импакт-фактор РИНЦ: **1.216**. // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Т. 57, № 12. - С. 1132-1136. Impact-Factor: **1.038**
2. Мукталы Д., Акопян А.В., Мылтыкбаева Ж.К., Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58, № 3. – С. 290-294. Импакт-фактор РИНЦ: **1.216** // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Т. 58, № 5. - С. 395-399. Impact-Factor: **1.038**
3. Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 100-114. Импакт-фактор РИНЦ: **1.035** // Перевод: *Russian Journal of Applied Chemistry*, - 2018. - Т. 91, № 4. - С. 529-542. Impact-Factor: **0.690**
4. Федоров Р.А., Акопян А.В., Балакин И.С., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Влияние окислительной обработки на физико-химические свойства сырых нефтей // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. – 2019. – Т. 60, № 4. – С. 263-269. Импакт-фактор РИНЦ: **0.735** // Перевод: *Moscow University Chemistry Bulletin*, - 2019 - Т. 74, № 4 - С. 198-203. Impact-Factor: **0.225**
5. **Fedorov R.A.**, Akopyan A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Peroxide Oxidative Desulfurization of Crude Petroleum in the presence of fatty acids // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2018. – Т. 11, № 2. - С. 173-178. Impact-Factor: **нет**

### Патенты:

- 1 Акопян А.В. Каталитическая окислительная композиция для обессеривания сырой нефти / Акопян А.В., **Федоров Р.А.**, Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. // Патент РФ №2696098. – Номер заявки 2018137716. – Дата регистрации 25.10.2018. – Дата публикации 31.07.2019
- 2 Акопян А.В., Способ обессеривания сырой нефти пероксидом водорода с выделением продуктов окисления / Акопян А.В., Поликарпова П.Д., **Федоров Р.А.**, Тараканова А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. // Патент РФ №2677462. – Номер заявки 2017142687. – Дата регистрации 07.12.2017. – Дата публикации 17.01.2019

### Иные публикации:

- 1 **Федоров Р. А.**, Акопян А. В. Пероксидное обессеривание сырой нефти // *Материалы X международного промышленно-экономического форума "Стратегия Объединения: Решение актуальных задачи нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе"*, Москва, Россия, 22-24 ноября 2017. - С. 48-49.
- 2 **Федоров Р. А.**, Акопян А. В., Анисимов А. В. Пероксидное обессеривание сырой нефти // *Сборник трудов XXXV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. Пансионат "Берёзки"*, Московская обл., Россия, 12-15 марта 2018. - С. 68.
- 3 **Федоров Р. А.**, Акопян А. В., Анисимов А. В. Пероксидное обессеривание сырой нефти // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»*. / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). – С. 52
- 4 Анисимов А. В., **Федоров Р. А.**, Акопян А. В. Окислительное обессеривание сырой нефти пероксидом водорода в присутствии жирных кислот // *Сборник тезисов XII Международной конференции молодых учёных по нефтехимии*, Звенигород, Россия, 18-21 сентября 2018. - М.: ИНХС РАН. – 2018. – С. 102–103.
- 5 **Fedorov R. A.**, Akopyan A. V., Eseva E. A., Anisimov A. V. Oxidative treatment effect on the physical and chemical properties of crude oil // 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18), *Book of abstracts*. Москва-Тверь-Углич-Мышкин-Москва, Россия, 10-13 июня 2019. – С. 9-10.