

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

Петрухина Н. Н., Вострикова Ю. В.,
научный руководитель-р техн. наук Туманян Б.П.
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

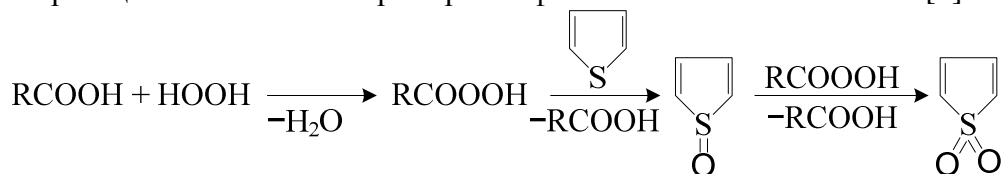
С учетом значительной доли сернистых и высокосернистых нефтей в структуре российских запасов углеводородного сырья, актуальной является задача поиска новых экономически эффективных методов их обессеривания, в том числе на стадии подготовки к переработке.

Особый интерес представляет исследование превращений высокомолекулярных компонентов нефти в условиях окислительного обессеривания, а также выявление потенциальной степени извлечения окисленных соединений серы при экстракции растворителями. В работах в области окислительного обессеривания сырых нефтей и остаточных топлив [1–3] рассматривается, как правило, обессеривание легких нефтей (плотность 837–855 кг/м³), содержание серы в которых не превышает 1,5% мас.

Очевидно, процесс окисления и экстракции высокосернистых тяжелых нефтей должен характеризоваться особенностями, связанными с повышенным содержанием в таком сырье смол и асфальтенов. Во-первых, наличие полярных функциональных групп, в том числе кислородсодержащих, у смолисто-асфальтеновых компонентов обуславливает их склонность к окислению с увеличением вязкости. Возрастание вязкости в 8 раз было отмечено в работе [4], посвященной окислительному обессериванию природного битума месторождения ColdLake (Канада). Во-вторых, с увеличением молекулярной массы окисленного соединения серы снижается его растворимость в полярных растворителях. Так, растворимость сульфоксидов в воде снижается при переходе от фракции 211–360°C к фракции 300–360°C в 5 раз [5]. В-третьих, окисление ведет к превращению смол в асфальтены, а последних — в карбены и карбоиды, что, помимо возрастания вязкости, может повлиять на седиментационную устойчивость нефти. Следует отметить, что в тяжелых нефтях значительная доля серы содержится именно в составе смол и асфальтенов.

С учетом вышеизложенного, представляет интерес исследование превращений высокомолекулярных компонентов нефти в условиях окислительного обессеривания, а также выявление потенциальной степени извлечения окисленных соединений серы при экстракции полярным растворителем.

Объектами исследования служили асфальтены тяжелой нефти (плотность 966 кг/м³, содержание асфальтенов 8,05% мас., содержание серы 4,25% мас.), выделенные из нефти осаждением 20-кратным по объему избытком *n*-гептана. Часть асфальтенов окисляли пероксидом водорода в присутствии катализатора — органической кислоты. Механизм реакции окисления на примере тиофена можно описать схемой [6]:



Окисленные и неокисленные асфальтены экстрагировали горячим кислородсодержащим комплексным растворителем (далее — КР) с целью выделения окисленных соединений серы и асфальтогеновых кислот, соосажденных с

асфальтенами [7]. После этого проводили фракционирование асфальтенов смесью полярного растворителя (толуол) и осадителя (*n*-гептан) в отношении 1:4 для получения нерастворимой фракции А1 (асфальтены типа «континент») и растворимой фракции А2 (асфальтены типа «архипелаг») [8,9]. Асфальтены первой фракции отличаются высококонденсированной жесткой структурой и большим содержанием гетероатомов, тогда как асфальтены второй фракции представляют собой «пачки» ароматических колец, связанные алкильными и гетероатомными цепочками. Содержание серы в широкой фракции асфальтенов и отдельных фракциях определяли рентгенофлуоресцентным методом в растворах в толуоле.

В таблице представлены основные результаты экспериментов. Степень обессеривания X_{desulf} вычисляли по формуле:

$$X_{desulf} = (S_n - S_k) \cdot 100 / S_n,$$

где S_n, S_k — содержание серы в асфальтенах до и после экстракции.

Степень извлечения серы X_{rec} при экстракции КР рассчитывали по формуле:

$$X_{rec} = \frac{S_n m_n - S_k m_k}{S_n m_n},$$

где m_n, m_k — масса соответственно исходных асфальтенов и асфальтенов после экстракции КР.

| Показатели | Неокисленные асфальтены | Окисленные асфальтены |
|--|-------------------------|-----------------------|
| Содержание растворимых в КР, % мас. | 56,7 | 63,0 |
| Содержание фракции А1, % мас. | | |
| в расчете на нерастворимые в КР | 38,16 | 41,67 |
| в расчете на широкую фракцию асфальтенов | 16,18 | 15,42 |
| Содержание серы, % мас. | | |
| в широкой фракции асфальтенов | 7,0 | 7,0 |
| во фракции А1 | 11,9 | 6,57 |
| во фракции А2 | 3,33 | 4,56 |
| Степень обессеривания при экстракции КР, % | 5,7 | 22,9 |
| Степень извлечения серы при экстракции КР, % | 59,16 | 71,48 |

Как видно, благодаря окислению возрастает содержание растворимых в КР, что, очевидно, связано с окислением соединений серы и образованием побочных продуктов окисления — карбоновых кислот, кетонов, хорошо растворимых в полярных кислородсодержащих растворителях. Вполне ожидаемо, что степень обессеривания и извлечения серы при экстракции КР выше для окисленных асфальтенов, так как сульфоксиды и сульфоны, обладая большим дипольным моментом, чем исходные соединения серы, эффективнее извлекаются полярным растворителем. Таким образом, в результате окисления часть асфальтенов может быть извлечена полярным растворителем.

Небольшое увеличение содержания асфальтенов типа А1 (в расчете на нерастворимые в КР) обусловлено протеканием при окислении реакций рекомбинации свободных радикалов с повышением степени конденсированности ароматических колец.

В процессе окисления значительные изменения претерпевает распределение содержания серы между фракциями А1 и А2. Снижение содержания серы в первой фракции может быть обусловлено частичным превращением асфальтенов типа А2 (с меньшим содержанием гетероатомов) в асфальтены А1 вследствие протекания реакций уплотнения. В свою очередь, увеличение содержания серы во фракции А2 после окисления, возможно, связано с окислением части асфальтенов А1 с увеличением содержания в их молекулах кислородсодержащих функциональных групп. Последнее обстоятельство обуславливает бóльшую растворимость в бинарном растворителе, по сравнению с неокисленными молекулами асфальтенов А1. Иными словами, часть асфальтенов А1 превращается в асфальтены А2. Из таблицы видно, что в целом содержание фракции А1 в расчете на широкую фракцию асфальтенов практически не изменяется, происходит лишь перераспределение окисленных молекул между двумя фракциями без изменения соотношения этих фракций.

Таким образом, окисление асфальтенов обеспечивает большую степень извлечения соединений серы при экстракции полярным растворителем при отсутствии заметного увеличения содержания фракции «тяжелых» асфальтенов А1. В этой связи, представляет интерес исследование окислительного обессеривания применительно к нефтям с высоким содержанием смол и асфальтенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu Lin, Lü Hong, Meng Fanfei et al.* Optimization Study on Oxidative Desulfurization of Crude Oil under Electric Field // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. — 2011. — V. 13. — N 3. — P. 59–63.
2. *Lu R., Yang J., Xu X. et al.* Microwave-chemical Desulphurization of Sulfurous Crude Oil // *Petroleum Science and Technology*. — 2009. — V. 27. — N 16. — P. 1789–1799.
3. *Mohammed-Dabo I. A., Abubakar A., Ahmed A. S.* Reduction of Sulfur Content of Crude Oil prior to Processing // *Swiss Journal of Applied Sciences*. — 2012. — V. 1. — N 1. — P. 39–47.
4. *Javadli R., de Klerk A.* Desulfurization of Heavy Oil Oxidative Desulfurization (ODS) As Potential Upgrading Pathway for Oil Sands Derived Bitumen // *Energy & Fuels*. — 2012. — V. 26. — P. 594–602.
5. *Саматов Р. Р., Шарипов А. Х.* Растворимость нефтяных сульфоксидов в воде // *Нефтепереработка и нефтехимия*. — 2001. — № 2. — С. 26–28.
6. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 375 с.
7. *Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) /* Под ред. А. И. Богомолова и др. — Л.: Недра, 1984. — 431 с.
8. *Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В.* Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. — 2011. — Т. 80. — № 10. — С. 1034–1050.
9. *Trejo F., Centeno G., Ancheyta J.* Precipitation, Fractionation and Characterization of Asphaltenes from Heavy and Light Crude Oils // *Fuel*. — 2004. — V. 83. — P. 2169–2175.