

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-2-134-139

УДК 52.45.19

**ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ
НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ****EFFECT OF OZONE TREATMENT ON COMPOSITION OF PETROLEUM AND
PETROLEUM DISTILLATE FRACTIONS****Семенова Светлана Александровна,**
к.х.н., доцент, e-mail: semlight@mail.ru**Svetlana A. Semenova, Ph. D., docent****Патраков Юрий Федорович,**

д.х.н., профессор, e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

Yury F. Patrakov, doctor of chemistry, Professor

Федеральный исследовательский центр Угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (Институт угля СО РАН), 650065 г. Кемерово, пр. Ленинградский, 10. Россия
Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences (Institute of coal SB RAS), 650065, Kemerovo, Leningradskiy Ave., 10. Russia

Аннотация: В статье представлена оценка влияния озонирования на химический состав нефти и нефтепродуктов. В качестве объектов исследования использовали образцы сырой легкой нефти, а также дистиллятных фракций с различными температурами кипения, составом и свойствами: керосин, термогазойль и мазут. Основные методы исследования - ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопия. Установлено, что озонолитическая обработка более эффективна для сырых легких нефтей и среднетемпературных нефтяных фракций. В реакции с озоном вступают главным образом полициклические арены, непредельные соединения и алкильные заместители ароматических структур с образованием новых соединений с n - и циклоалкильным углеводородным каркасом и моноциклических аренов. Озонирование нефтепродуктов способствует появлению в их составе кислородсодержащих соединений различной функциональности: альдегидов, кислот, линейных и циклических эфиров. Полученные закономерности могут быть использованы для получения гетерополярных реагентов на основе нефтепродуктов для технологии флотационного обогащения каменных углей.

Abstract: The article presents an assessment of the influence of ozonation on the chemical composition of oil and petroleum products. Samples of crude light oil and distillate fractions with different boiling temperatures, composition and properties: kerosene, gasoil and fuel oil were used as objects of research. The main research methods are IR and ^1H NMR spectroscopy. It is established that ozone treatment is more effective for crude light oils and medium-temperature oil fractions. Mainly polycyclic arenes, unsaturated compounds and alkyl substituents of the aromatic structures come in the reaction with ozone with the formation of new compounds with n - and cycloalkenyl hydrocarbon skeleton and monocyclic arenes. Ozonation of petroleum products contributes to the appearance of oxygen-containing compounds of different functionality in their composition: aldehydes, acids, linear and cyclic esters. The obtained regularities can be used to obtain heteropolar reagents based on petroleum products for the technology of flotation enrichment of coal.

Ключевые слова: нефть, нефтяные углеводороды, окисление, озонирование, спектральный анализ.

Key words: oil, petroleum hydrocarbons, oxidation, ozonation, spectral analysis.

Продукты нефтепереработки в качестве сырья и реагентов находят широкое применение в различных областях промышленности – энергетике, производстве автомобильных масел, химической, лакокрасочной продукции, в процессах флотационного обогащения каменных углей и т.д. Состав нефтепродуктов представлен органическими соединениями различного строения и состава, среди

которых парафино-нафтеновые, алкилзамещенные, моно- и бициклические ароматические углеводороды, незначительные количества непредельных и гетероатомных соединений [1].

Процессы переработки нефтепродуктов нередко включают их модифицирование с целью придания требуемых свойств. Например, в технологии флотационного обогащения углей большей эффективностью обладают флотореагенты комплексного

Таблица 1. Характеристика исследуемых нефтепродуктов
Table 1. Characteristics of the studied petroleum products

Реагент	Образец	Плотность, кг/м ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Количество поглощенного озона, г/кг	КЧ, мг/100г	K _o
Керосин	Исходный	820	1,25	-	0,5	0,12
	Озонированный	~*	~*	14,3	4,7	0,47
Нефть	Исходный	860	8,0	-	1,0	0,23
	Озонированный	-	-	36,7	19,2	1,32
Термогазойль	Исходный	910	15,0	-	0,5	0,04
	Озонированный	-	-	34,5	19,2	0,77
Мазут	Исходный	990	115,0	-	5,0	0,24
	Озонированный	-	-	25,6	9,3	0,32

* Для озонированных образцов эти параметры не определяли.

действия, сочетающие в себе свойства аполярных углеводородов (собираателей) и полярных соединений (пенообразователей) [2]. Получению комплексных гетерополярных реагентов способствует окислительное модифицирование углеводородов или их смесей [3].

Среди окислительных методов модифицирования углеводородов с участием минеральных кислот, пероксида водорода, перманганата калия, молекулярного кислорода и др. большую эффективность проявило озонирование. Озон характеризуется высокой реакционной активностью и селективностью к определенным типам связей (например, $-C=C-$) и гетероатомам ($-OH$) при низких температуре и концентрациях реагента [4-6].

Для анализа структурных параметров нефтепродуктов широко используются методы молекулярного спектрального анализа, среди которых наиболее чувствительными и информативными являются ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопия [7-9]. В данной работе исследовано влияние озонирования на изменение химического состава нефтепродуктов с использованием методов ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии с целью последующего использования результатов для получения флотореагентов.

В качестве объектов исследования использовали товарную пробу низковязкой западно-сибирской нефти, керосин марки ТС (ТУ 10227-86), термогазойль (ТУ-38.301-18-31-19) и мазут марки М-100 (ГОСТ 10585-99). Характеристики углеводородных реагентов приведены в табл. 1.

Озонирование нефтепродуктов проводили с использованием лабораторного озонатора мощностью 50 W при комнатной температуре и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа. Концентрация озона в озono-кислородной смеси около 100 мг/л. Концентрацию озона на входе и выходе из реактора определяли УФ-газоанализатором (поглощение озоном в ультрафиолетовой области спектра при длине волны около 250 нм).

Инфракрасные спектры (ИК) регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралом-ФТ-801» в области 400-4000 см⁻¹. Оптическую плотность полос

поглощения нормировали по полосе 1460 см⁻¹ (поглощение C-H связей, являющихся мерой органического вещества).

Степень окисленности K_o рассчитывали по отношению суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения кислородсодержащих гидроксильных (3400 см⁻¹) и карбоксильных (1730 см⁻¹) групп к D CH_n-алифатических (1460 см⁻¹) групп: $K_o = (D_{3400} + D_{1730}) / D_{1460}$.

ЯМР ¹H-спектры продуктов получали на спектрометре «Avance AV 300» фирмы «Bruker», растворитель – дейтерированный хлороформ. Расшифровку и количественную интерпретацию спектров проводили с использованием методик [10, 11].

Вязкость нефтепродуктов определяли на вискозиметре ВНЖ с диаметром капилляров от 0,45 до 1,41 мм.

Кислотное число (КЧ) определяли по ГОСТ 22304-77 титрованием растворенного в спиртобензольной смеси углеводородного образца раствором КОН (индикатор - фенолфталеин).

Исследуемые нефтепродукты существенно отличаются по физическим свойствам (например, вязкость образцов изменяется от 0,43 сСт у легкой нефти до 118 сСт у мазута (табл. 1)), что определяет различную растворимость озона и скорость его взаимодействия с реакционными группами углеводородов. Наибольшей реакционной способностью отличаются углеводороды нефти и термогазойля (среднедистиллятной фракцией нефти, T_{кип} = 300-350 °C [1]), что демонстрируется относительно высоким количеством поглощенного озона за равную продолжительность времени обработки (табл. 1). Озонирование керосина (низкокипящей фракции нефти, T_{кип} = 200-300 °C) и мазута (высокотемпературной фракции, T_{кип} > 350 °C) [1] приводит к образованию продуктов с кислотным числом КЧ и степенью окисленности K_o в 2-4 раза ниже, чем у других исследуемых образцов.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1, табл. 2), в составе озонированных нефти, керосина и га-

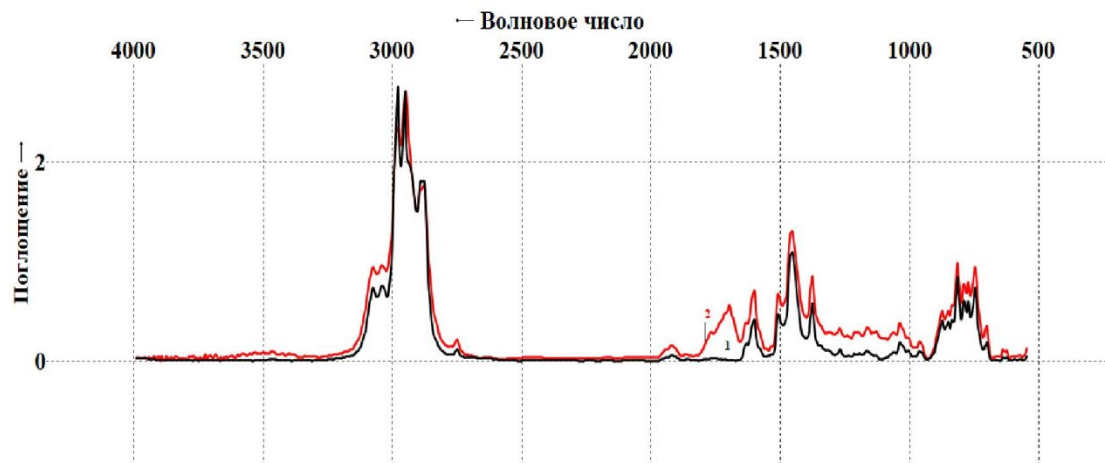


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и озонированного (2) образцов термогазойля.

Figure 1. IR spectra of the initial (1) and ozonated (2) samples of gasoil.

Таблица 2. Оптические плотности полос поглощения по данным ИК-спектроскопии

Table 2. Optical density of absorption bands according to IR-spectroscopy

Реагент	D_{3400}	D_{3050}	D_{2920}	D_{1780}	D_{1730}	D_{1710}	D_{1600}	D_{1380}	D_{1260}	D_{975}	D_{725}
Керосин	0,01*	0,14	3,42	сл.	сл.	сл.	0,06	0,48	0,03	0,04	0,21
	0,02	0,25	1,69	0,10	0,24	0,13	0,21	0,62	0,05	0,11	0,49
Нефть	0,03	0,17	3,45	сл.	сл.	0,01	0,08	0,54	0,07	0,02	0,17
	0,05	0,19	2,43	0,23	0,38	0,47	0,19	0,65	0,27	0,06	0,26
Термогазойль	0,02	0,69	2,55	сл.	сл.	сл.	0,39	0,53	0,11	0,09	0,68
	0,04	0,74	2,12	0,16	0,31	0,42	0,55	0,65	0,24	0,13	0,72
Мазут	0,03	0,22	3,39	сл.	сл.	0,02	0,16	0,58	0,16	0,03	0,22
	0,03	0,15	3,20	0,06	сл.	0,17	0,11	0,51	0,15	0,05	0,12

* Верхнее значение соответствует исходному, нижнее - озонированному образцу.

зойля отмечается понижение относительного содержания алифатических CH_2 -связей (2920 см^{-1}) при увеличении доли метильных ($2850, 1380 \text{ см}^{-1}$) и алициклических ($3050\text{--}3100, 970 \text{ см}^{-1}$) фрагментов. Для мазута (тяжелой нефтяной фракции), характеризующегося присутствием высокомолекулярных парафинов и асфальтенов [1], изменения в ИК-спектрах выражены в меньшей степени, по сравнению с легкокипящими фракциями и сырой нефтью.

Результатом взаимодействия углеводородов нефтепродуктов с озоном является образование кислородсодержащих групп различной функциональности. В ИК-спектрах возрастает интенсивность полос поглощения ОН-спиртов и карбоновых кислот (3400 см^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ лактонов и ангидридов (1780 см^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ алифатических (1730 см^{-1}) и ароматических (1710 см^{-1}) кислот, ароматических кетонов (1650 см^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ циклических эфиров, фуранов и лактонов ($1260, 970\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$), $\text{S}=\text{O}$ сульфоксидов ($1300, 1150, 1050 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1, табл. 2).

Деструктивные окислительные процессы, про-

текающие при озонировании н-, изо- и циклоалканов [12], могут приводить к образованию межмолекулярных углерод-углеродных или алкил-эфирных сшивок с циклизацией линейных фрагментов, что подтверждается увеличением оптической плотности D_{3070} и D_{975} , отвечающей за поглощение циклоалканов и циклических эфиров (табл. 2). Структуры подобного рода могут участвовать в формировании высокомолекулярных смолистых продуктов.

На основании анализа ^1H ЯМР-спектров были определены количественные значения нормализованных интегральных интенсивностей основных типов протонов компонентов нефтепродуктов. Показано (табл. 3), что доминирующими компонентами в составе нефтепродуктов являются алифатические и нафтенные углеводороды с химическими сдвигами сигналов в диапазоне 0-2,3 м.д. Доля атомов водорода в алифатической части спектров варьирует от 74 % отн. (для компонентов газойля) до 97 % отн. (для остальных образцов). Основными структурными фрагментами нефтепродуктов являются CH_2 -группы парафиновых цепей и циклоалканов (31-60 % отн.); доля протонов в составе CH_3 -

Таблица 3. Фрагментарный состав нефтепродуктов по спектрам ^1H ЯМР
Table 3. The fragmented composition of petroleum products by ^1H NMR spectra

Диапазон ХС, м.д.	Отнесение атомов водорода	Образцы нефтепродуктов			
		Нефть	Керосин	Газойль	Мазут
0,0-1,0	СН ₃ -группы насыщенных соединений и СН ₃ -группы в γ -положении и более дальних положениях по отношению к ароматическому кольцу	28,04	32,15	10,11	21,45
		29,38	30,15	11,13	21,56
1,0-2,0	СН ₂ -группы парафиновых цепей и цикланов, СН ₃ -группы в β -положении к ароматическому ядру	60,37	56,45	31,05	60,45
		61,09	58,91	30,43	59,47
2,0-2,25	СН-группы парафиновых и нафтеновых фрагментов	2,43	1,21	4,58	1,85
		2,42	1,63	6,15	2,04
2,25-2,8	СН ₃ -группы в α -положении к ароматическим фрагментам	2,79	4,88	22,97	5,07
		1,99	4,40	21,39	5,21
2,8-4,5	СН- и СН ₂ -группы α -положении к ароматическим фрагментам	0,36	0,55	5,17	3,83
		0,27	0,53	4,90	3,90
4,5-6,0	Атомы водорода олефиновых фрагментов	1,48	0,91	0,65	0,53
		0,87	0,49	0,38	0,68
6,0-7,3	Атомы водорода моноароматических соединений	2,17	2,55	8,83	2,37
		2,49	2,61	9,91	2,77
7,3-8,0	Атомы водорода конденсированных ароматических колец	0,22	0,14	15,99	2,56
		0,15	0,05	14,61	2,53
8,0-8,6	Атомы водорода полициклических и гетероатомных ароматических колец	0,54	0,36	0,49	0,90
		0,34	0,30	0,72	0,87
8,6-10	Н-С=О	1,61	0,80	0,15	0,96
		0,92	0,92	0,39	0,98

групп изменяется от 10 (газойль) до 32 (керосин) % отн. Атомы водорода олефиновых фрагментов, регистрируемые в диапазоне химических сдвигов 4,5-6,0 м.д., составляют 0,5-1,5 % отн. Ароматические соединения (регистрация в области 6,0-8,6 м.д.) распределены по нефтяным фракциям неравномерно: большая доля атомов водорода соответствует ароматическим фрагментам компонентов газойля - 25 % отн., в составе мазута их доля 5,8 % отн., у сырой нефти и керосина – около 3 % отн.

В результате озонирования по данным ^1H ЯМР-спектроскопии в составе нефтепродуктов отмечаются общие закономерности изменений структурных фрагментов (табл. 3, рис. 2). К примеру, отмечается снижение доли водорода в составе олефиновых (4,5-6,0 м.д.) и полициклических ароматических (7,3-8,6 м.д.) соединений, а также СН₃-групп в α -положении к ароматическим фрагментам (2,25-2,8). Увеличивается доля водорода в составе СН₃-групп насыщенных соединений (0-2,0 м.д.), СН- и СН₂-групп нафтенов и циклоалканов (2,0-2,25 м.д.), а также моноциклических аренов (6,0-7,3 м.д.), что согласуется с данными ИК-спектроско-

пии (табл. 2). Результатом озонолитического воздействия на углеводороды нефти и нефтепродуктов является появление в ЯМР-спектрах химических сдвигов протонов, связанных с карбонильной группой (8,6-10 м.д.) (рис. 2).

Полученные сведения находятся во взаимосвязи с реакционными особенностями озона, среди которых отмечаются более высокие скорости взаимодействия по С=С-связям непредельных ($k = 2 \cdot 10^5$ л/моль·сек), полиароматических ($k = 20 \cdot 10^5$ л/моль·сек) углеводородов и С-С-связям в α -положении к ароматическому ядру ($k = 0,2 \cdot 10^5$ л/моль·сек) по сравнению с С=С-связями бензола ($k = 0,06$ л/моль·сек) и С-С-связями алканов и цикланов ($k = 0,02 \cdot 10^5$ л/моль·сек) [12]. Невысокая степень преобразованности углеводородов мазута (по данным КЧ и K_o (табл. 1), ИК- (табл. 2), ^1H ЯМР-спектроскопии (табл. 3), возможно, обусловлена высокой вязкостью нефтепродукта и связанными с этим диффузионными ограничениями молекул озона.

Таким образом, в ходе выполнения данной работы установлены основные особенности и законо-

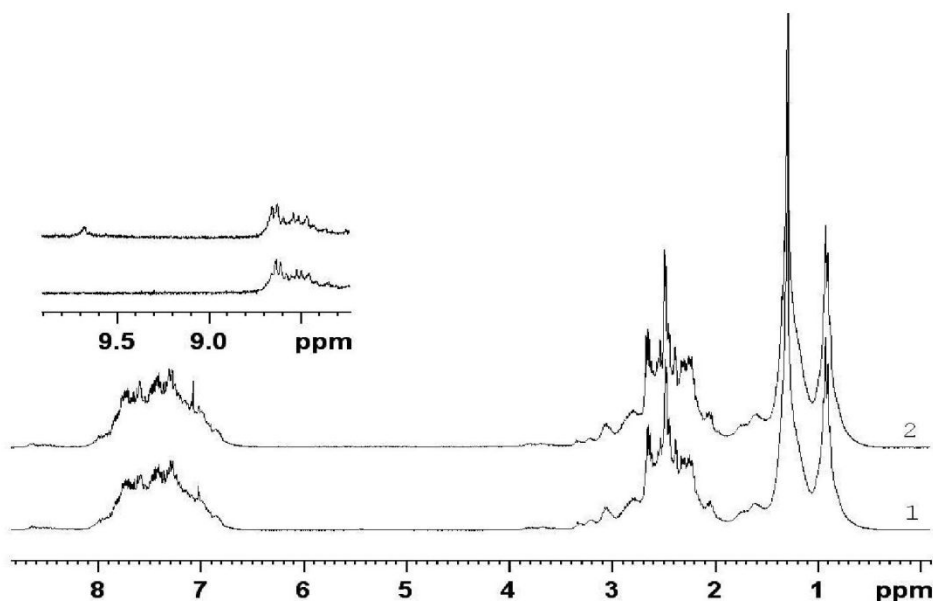


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры исходного (1) и озонированного (2) образцов термогазойля.
Figure 2. ^1H NMR spectra of the initial (1) and ozonated (2) samples of gasoil.

мерности преобразования структурных фрагментов компонентов при озонировании нефтепродуктов, которые заключаются в следующем:

- озонолитическая обработка нефтепродуктов более эффективна для сырых легких нефтей и среднетемпературных нефтяных фракций;
- в реакциях с озоном участвуют главным образом полициклические арены, непредельные соединения и алкильные заместители ароматических структур с образованием новых соединений с н- и циклоалкильным углеводородным каркасом и моноциклических аренов;
- озонирование нефтепродуктов способствует

появлению в их составе кислородсодержащих соединений различной функциональности: альдегидов, кислот, линейных и циклических эфиров, что может быть полезно для получения гетерополярных реагентов для технологии флотационного обогащения каменных углей.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП и лаб. НОТОН ИУ ФИЦ УУХ СО РАН и за помощь в выполнении работы и интерпретации физико-химических методов анализа УВР: к.х.н. С.Ю. Лырщикову, В.Ю. Мальшиевой, Ю.А. Харламенковой и А.В. Шилиеву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. - М.: Форум: Инфра-М, 2014. - 334 с.
2. Melo F., Laskowski J.S. Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation // Miner. Eng. 2006. V.19. P. 766–773.
3. Khoshdast H., Sam A. Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation // Open Miner. Process. J. 2011. V. 4. P. 25-44.
4. Мурашкина А.В., Лихтерова Н.М. Влияние озонсодержащего газа на качество целевого продукта и параметры процесса окисления гудронов // Технологии нефти и газа. 2014. Т. 91. № 2. С. 24-28.
5. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Лырщиков С.Ю. Влияние озонирования на изменение углеводородного состава каменноугольного сырого бензола // Кокс и химия. 2013. № 6. С. 36-40.
6. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Клейн М.С. Выбор оптимальных режимов озонирования отработанных моторных масел для улучшения их флотационных свойств // Вестник КузГТУ. 2017. № 6. С. 220-225.
7. Сваровская Л.И., Филатов Д.А., Гэрэлмаа Т., Алтунина Л.К. Оценка степени биодеструкции нефти методами ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С.153-158.
8. Садыков Б.Р., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А.. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и экологически чистые технологии анализа состава и свойств нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013 № 4. С. 51-56.
9. Vukovi Je.P., Srika V., Novak P. Fast Determination of Diesel Fuel Oxidation Stability by ^1H NMR Spectroscopy // Acta Chim. Slov. 2015. V. 62. P. 233–236.
10. Преч Э. Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир., Бинот, 2006. 438 с.

11. Садыков Б.Р., Стариков В.П., Садыков Р.Х., Калабин Г.А. Определение фракционного состава товарной нефти из количественных спектров ЯМР ¹H // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 25-30.
12. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. - 322 с.

REFERENCES

1. Ryabov V. D. Chemistry of oil and gas. - Moscow: Forum: Infra-M, 2014. - 334 p.
2. Melo F., Laskowski J. S. Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation // Miner. Eng. 2006. V.19. Pp. 766–773.
3. Khoshdast H., Sam A. Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation // Open Miner. Process. J. 2011. V. 4. Pp. 25-44.
4. Murashkina A. V., Likhterova N. M. The influence of ozone-containing gas on the quality of the target product and the parameters of the oxidation process of tars // Technologies of oil and gas. 2014. Vol. 91. No. 2. Pp. 24-28.
5. Semenova S. A., Mikhailova E. S., Ismagilov Z. R., Lyrshchikov S. Yu. Influence of Ozonization on the Hydrocarbon Composition of Raw Benzene at Coke Plants // Coke and Chemistry. 2013. Vol. 56. No. 6. Pp. 215–219.
6. Semenova S. A., Patrakov Yu. F., Klein M. S. Selection of optimal modes of ozone treatment of used motor oils to improve their flotation properties // Vestnik KuzGTU. 2017. No. 6. Pp. 220-225.
7. Svarovskaya L. I., Filatov D. A., Gerelmaa T., Altunina L. K. Assessment of the degree of biodegradation of crude oil by IR - and NMR ¹H-spectroscopy // Petrochemicals. 2009. Vol. 49. No. 2. Pp. 153-158.
8. Sadykov B. R., Kushnarev D. F., Kalabin G. A. Quantitative spectroscopy of NMR ¹H and environmentally friendly technologies for analysis of composition and properties of oil and oil products // Environmental protection in the oil and gas complex. 2013. № 4. Pp. 51-56.
9. Vukovi J. P., Srika V., Novak P. Fast Determination of Diesel Fuel Oxidation Stability by ¹H NMR Spectroscopy // Acta Chim. Slov. 2015. V. 62. Pp. 233–236.
10. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Berlin: Springer-Verlag. 2000. – 438 p.
11. Sadykov B. R., Starikov V. P., Sadykov R. Kh., Kalabin G. A. Determination of the fractional composition of commercial oil from the quantitative spectra of NMR ¹H // Petroleum Chemistry. V. 52. №1. Pp. 22-27.
12. Razumovskiy S. D., Zaikov, G. E. Ozone and its reactions with organic compounds. M.: Nauka, 1974. - 322 p.

Поступило в редакцию 02.04.2018

Received 02.04.2018