

УДК 66-936.43

СОНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЖАНАЖОЛ»

Ж.К. Каирбеков¹, А.В. Анисимов^{2*}, Ж.К. Мылтыкбаева¹, Д.К. Кансейтова¹,
Э.В. Рахманов², А.Б. Сейсембекова¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби; ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа; *e-mail: sulfur45@mail.ru

Изучено сонокаталитическое окислительное обессеривание нефти месторождения «Жанажол». Применение ступенчатой периодической обработки в ультразвуковом поле в присутствии Ni-скелетного катализатора и окислителя является эффективным методом повышения качества нефти и нефтепродуктов, позволяющим целенаправленно изменять их химический состав, увеличивая выход светлых продуктов (бензиновой и дизельной фракции с 15,6 до 21,9 и с 47,7 до 58,6 мас.% соответственно) и снижая содержание серы в нефтепродуктах до 49%.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, сонокатализ, Ni-скелетный катализатор, обессеривание.

Основное направление совершенствования технологий переработки тяжелого нефтяного сырья связано с развитием каталитических систем, позволяющих проводить процессы при более низкой температуре и с более высоким выходом целевых продуктов [1, 2]. Переработка добываемых в Казахстане нефтей и конденсатов, содержащих большие количества сернистых соединений различных классов (сероводород, меркаптаны, дисульфиды, сульфиды), приобретает особую значимость и делает проблему охраны окружающей среды все более актуальной [3, 4].

Возрастающие требования к качеству нефти и нефтепродуктов обусловили поиск новых подходов к направленному изменению их состава с использованием нетрадиционных технологий. Среди таких технологий можно выделить ультразвуковую обработку углеводородов, интерес к которой заметно вырос за последние 10–15 лет [5], что вызвано потенциальными возможностями осуществления процессов крекинга углеводородов при относительно низких значениях средней температуры и давления по сравнению с аналогичными параметрами традиционных технологий нефтепереработки.

В данной работе в целях углубления переработки нефти и повышения качества нефтепродуктов, в том числе за счет снижения содержания серы, изучалось сонокаталитическое окислительное обессеривание нефти месторождения «Жанажол». Месторождение «Жанажол», находящееся в Мугоджарском р-не Актюбинской обл. в 240 км к югу

от г. Актюбинска, было открыто в 1978 г. Согласно требованиям государственного стандарта РК СТ 1347-2005, нафтен-парафинистая нефть этого месторождения, геологические запасы которой оцениваются в 500 млн т, по групповому углеводородному составу маркируется как 2.0.1.0.

Экспериментальная часть

Физико-химические характеристики дизельных топлив до и после обессеривания были определены в аккредитованной (№ КЗ.И.02.1572) и аттестованной (аттестат № 03/14) лаборатории исследования и комплексного анализа горючих ископаемых и продуктов их переработки НИИ новых химических технологий и материалов при Казахском национальном университете имени аль-Фараби. Определение фракционного состава нефти проводили на аппарате «АРН-ЛАБ-02», предназначенном для определения состава нефтяных фракций, согласно ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86. Измерение температуры помутнения, застывания и предельного застывания нефти проводили на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ», согласно стандарту ISO 9001. Плотность нефти определяли с помощью пикнометра при 20 °С. Определение серы в составе нефти проводили по ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98 на аппарате «Спектроскан S».

В качестве катализатора использовали Ni-скелетный катализатор, полученный из сплава Ni–Al–Fe–Cr–Ti (51,1% Ni, 46,9% Al, 0,075% Fe, 0,8593% Cr, 0,914% Ti). Для приготовления скелетного никелевого катализатора методом полного

выщелачивания, фракцию сплава массой 1 г обрабатывали 20%-м раствором NaOH при нагревании на водяной бане в течение 2 ч. После удаления щелочи декантацией образец промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Обработку катализатора проводили с частотой 90 Гц в ультразвуковой ванне «АПФИР» («APC Components, USA»).

Для исследования воздействия ультразвуковых волн на нефть образец нефти объемом 80 мл помещали в многофункциональный лабораторный ультразвуковой комплекс «МЛУК 3/22 ОЛ» («U-Sonic» Россия), а затем подвергали волновой обработке с частотой 22 кГц (30% мощности) в течение 5 мин при комнатной температуре в присутствии катализатора (0,2% от объема нефти) и окислителя (озоно-воздушная смесь) с последующим удалением очищенной части нефти.

Озонирование нефти проводили на озонаторе «ЕУИА 941.711.001 № 143-94» при скорости подачи озono-воздушной смеси 0,125 мл/мин.

Никелевый катализатор исследовали на электронном микроскопе «Н-600» («Hitachi», Япония) и электронном сканере «Quanta-3D 200i» («FEI», США). Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре «ДРОН-3М» в цифровом виде с применением медного излучения. Предварительную обработку рентгенограмм для определения углового положения и интенсивности образцов проводили с помощью программы Fpeak. При проведении фазового анализа использовали программу PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

ИК-спектры образцов нефти регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре «Spectrum-65» («PERKIN ELMER», США) в интервале частот 4000–450 см⁻¹. Кристаллические образцы были приготовлены в виде таблеток с бромидом калия.

Результаты и их обсуждение

На основании литературных данных [6] о стимулирующем действии ультразвуковых колебаний на физико-химические и каталитические процессы за счет ускорения тепло- и массообмена в кавитационной области мы попытались использовать ультразвук для стимулирования каталитического окисления серосодержащих органических соединений в углеводородной среде, чтобы повысить эффективность обессеривания нефти и нефтепродуктов.

Для проведения исследования были выбраны образцы нефти из четырех скважин месторож-

дения «Жанажол». Плотность нефти составляет 814,5–818,4 кг/м³, значения кинематической вязкости находятся в пределах 17,9–5,7 сСт. Содержание фракции от начала кипения до 200 °С составляет 29,8%, фракции 200–350 °С – 53,8%. Содержание парафинов, серы, воды, механических примесей составляет соответственно 3,3; 0,68; 0,09 и 0,04 мас.%. Концентрация хлористых солей в нефти 160 мг/дм³, давление насыщенных паров 41,40 кПа, суммарное количество сероводорода, метил- и этилмеркаптанов не превышает 40 ppm, количество хлорорганических соединений составляет в среднем 3,7 ppm. Выход бензиновой фракции (40–180 °С), содержащей 0,25 мас.% серы, составляет 15,6 мас.%. Выход дизельной фракции (180–320 °С), содержащей 0,84 мас.% серы, составляет 47,7 мас.%.

В качестве катализатора мы использовали Ni-скелетный катализатор, полученный выщелачиванием сплава Ni–Al–Fe–Cr–Ti (51,1% Ni, 46,9% Al, 0,075% Fe, 0,8593% Cr, 0,914% Ti). Элементный состав используемого Ni-скелетного катализатора после выщелачивания приведен в табл. 1 и на рис. 1.

Данные рентгенофазового анализа (табл. 2) указывают, что новой фазой образца является никель. Это подтверждается наличием на дифрактограмме большого фона (рис. 2), характерного для рентгенограммы никельсодержащей фазы на медном излучении [7]. На рентгенограмме образца никелевого катализатора присутствует линия дифракции ($d = 1,4870 \text{ \AA}$) с очень малыми размерами кристаллитов. Параметр кристаллической решетки никеля $a = 3,5352 \text{ \AA}$. Гало с максимумом угла 2θ , равным $18,0^\circ$, принадлежит эбонитовой кювете. Размер кристаллитов никеля (L) равен 40 \AA .

Исследования методом электронной микроскопии образцов катализаторов до и после ультразвукового воздействия показали (рис. 3), что действие ультразвука приводит к преобладанию в катализаторе мелких частиц скелетного Ni, и их распределение близко к равномерному (2,5–10,0 мкм).

Т а б л и ц а 1

Элементный состав Ni-скелетного катализатора

Элемент	Концентрация, %	Интенсивность пиков, cps.
Ni	89,18	1661,8
Fe	0,151	5,5
Cr	1,15	33,9
Ti	1,21	21,7
Al	8,31	0,10

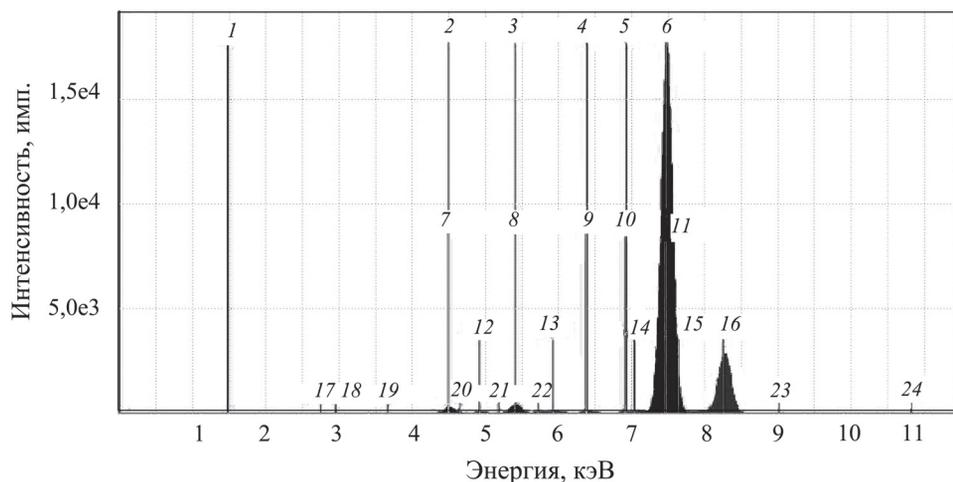


Рис. 1. Элементный состав Ni-скелетного катализатора: 1 – Al:Ka1, 2 – Ti:Ka1, 3 – Cr:Ka1, 4 – Fe:Ka1, 5 – Co:Ka1, 6 – Ni:Ka1, 7 – Ti:Ka2, 8 – Cr:Ka2, 9 – Fe:Ka2, 10 – Co:Ka2, 11 – Ni:Ka2, 12 – Ti:Kb1, 13 – Cr:Kb1, 14 – Fe:Kb1, 15 – Co:Kb1, 16 – Ni:Kb1, 17 – Ti:Esc, 18 – Sum, 19 – Cr:Esc, 20 – Fe:Esc, 21 – Co:Esc, 22 – Ni:Esc, 23 – Ti:Sum, 24 – Cr:Sum

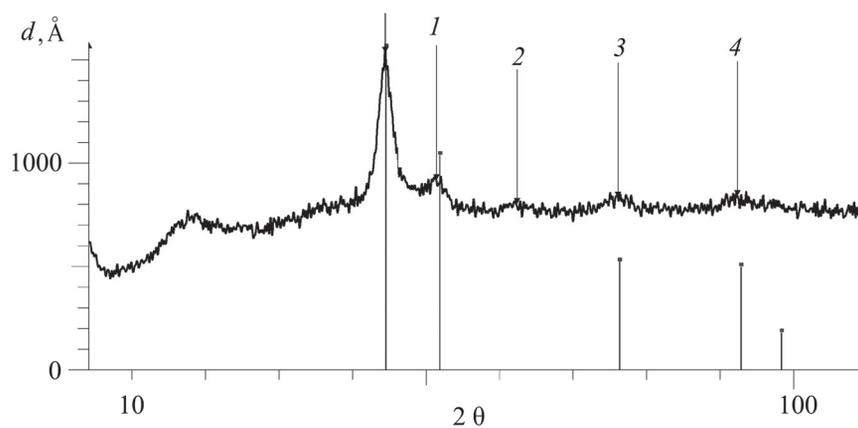


Рис. 2. Дифрактограмма образца Ni-скелетного катализатора (d , Å: 1 – 1,7761; 2 – 1,4870; 3 – 1,2489; 4 – 1,0667)

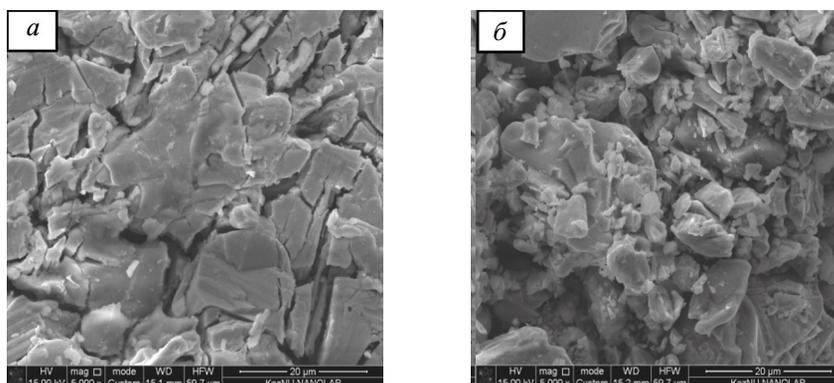


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ($\times 5000$) Ni-скелетного катализатора: а – без ультразвукового воздействия; б – при ультразвуковом воздействии

Т а б л и ц а 2

Рентгенометрические данные Ni-скелетного катализатора

Угол 2θ	D, Å	Интенсивность	Элемент
44,413	2,0381	1542	Ni
51,407	1,7761	922	Ni
62,401	1,4870	806	Ti
76,160	1,2489	837	Ni
92,462	1,0667	845	Ni

Из приведенных снимков (рис. 3, а, б) видно, что образцы исходного и обработанного ультразвуком катализатора при определенной частоте (90 Гц) имеют совершенно разные морфологические признаки: один образец (рис. 3, а) состоит из дисперсных зерен с различными размерами и высокоплотной агломерацией, а другой образец (рис. 3, б) имеет менее плотную агломерацию и меньшие размеры зерен. Такое уменьшение размеров частиц в образце может быть связано с явлением кавитации при обработке ультразвуком.

Предварительные эксперименты показали, что перспективным способом очистки нефтепродуктов от серы является ступенчатая периодическая обработка в ультразвуковом поле в присутствии катализатора и окислителя (озоно-воздушная смесь, 0,125 мл/мин) с последующим удалением очищенной части нефти. В отсутствие катализатора ультразвуковая обработка не приводит к заметному снижению содержания серы в нефти. Согласно литературным данным [8], число таких циклов обработки должно быть не менее четырех, после чего эффективность удаления серы из нефтепродукта снижается и для дальнейшей доочистки необходимо проводить регенерацию катализатора в водной среде под действием ультразвука. В нашем случае после двух циклов такой обработки в присутствии Ni-скелетного катализа-

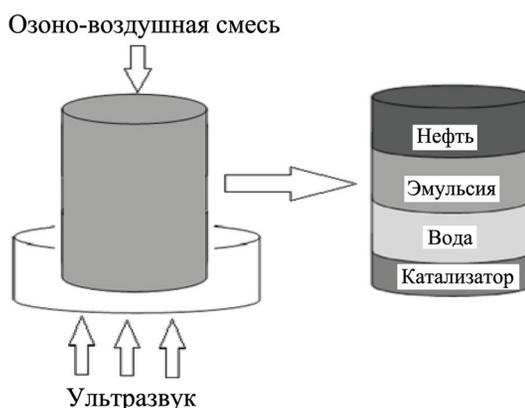


Рис. 4. Разделение на слои нефти после окислительной и ультразвуковой обработки

тора количество серы в нефти снизилось до 62% (табл. 3), а после окончания ультразвукового воздействия наблюдается разделение обработанной нефти на четыре слоя: водная фаза, очищенная нефть, водно-углеродная эмульсия и катализатор (рис. 4). Катализатор как твердое вещество находится в нижнем слое с незначительным количеством нефти и воды.

Литературные данные позволяют сделать вывод [9], что содержание воды в объединенной углеводородной фазе сопоставимо с содержанием воды в исходной нефти. На рис. 5 схематично показаны основы процесса удаления серосодержащих органических соединений из нефти в результате ультразвукового воздействия в присутствии катализатора и окислителя.

Можно полагать, что дифильные молекулы окисленных серосодержащих органических соединений, образующиеся в результате сонокаталитического окисления, адсорбируются на поверхности капель воды в обратной эмульсии за счет сольватации полярных сульфоксидных групп водной фазой, тогда как неполярные углеводородные радикалы обращены в углеводородную среду. При разделении такой обратной эмульсии на водную и углеводородную фазы молекулы серосодержащих

Т а б л и ц а 3

Результаты анализа общего содержания серы в нефти

Образец	Массовая доля фазы, мас. %	Содержание серы, мас. %
Исходная нефть	100	2,645
Водная фаза	27	0,040
Очищенная нефть	26	1,640
Водно-углеводородная обратная эмульсия	47	3,970

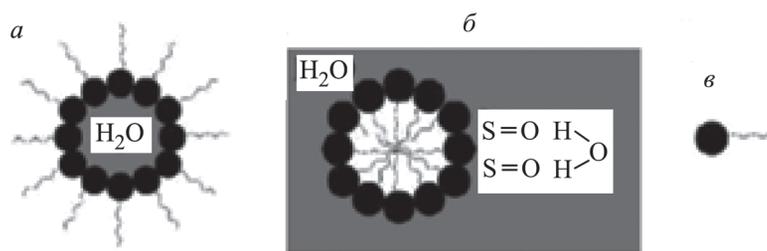


Рис. 5. Схематическое изображение процессов перехода серосодержащих органических соединений из углеводородов в капли обратной эмульсии при ультразвуковом воздействии: *а* – капля обратной эмульсии с адсорбированными на границе раздела фаз окисленными серосодержащими органическими соединениями; *б* – мицелла, состоящая из молекул окисленных сероорганических соединений; *в* – дифильная молекула окисленных сероорганических соединений

органических соединений переходят в водную фазу, образуя мицеллы.

Сонокаталитическое окисление нефти влияет на выход светлых продуктов в нефти. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.

После проведения процесса ультразвукового окислительного обессеривания наблюдается повышение выхода светлых фракций нефти: бензиновой с 15,6 до 21,9 мас.%, дизельной с 47,7 до 58,6 мас.%. Наблюдается также снижение содержания серы в нефтепродуктах: до 0,12 мас.% в бензиновой фракции и до 0,61 мас.% в дизельной фракции.

По данным ИК-спектров, в образцах исходной нефти преобладают парафины нормального и изо строения, присутствуют длинные парафиновые цепочки (полосы поглощения 1458, 2854, 2924, 2955 см^{-1}), отмечено также наличие ОН-групп (2341 см^{-1}) и гетеросоединений (2360 см^{-1}). В ИК-спектре также присутствуют полосы поглощения, соответствующие кислородосодержащим органическим (1169 см^{-1}) и ароматическим соединениям (873 см^{-1}), а также алкилгалогенидам (617–693, 726–740 см^{-1}), которые содержатся в значительно меньших количествах, чем парафиновые.

В ИК-спектре нефти, обработанной ультразвуком, обнаружено изменение в полосах поглощения 2341–2360 см^{-1} , соответствующих ОН-группам,

интенсивность пиков которых в значительной степени уменьшилась. Вместе с тем после ультразвукового воздействия появляются новые полосы в области 1606–1660 см^{-1} , отвечающие олефиновым структурам, и полосы при 1113 см^{-1} , соответствующие эфирам. Других полос, соответствующих кислородосодержащим органическим соединениям, не наблюдается.

В ИК-спектрах нефти, обработанной озоно-воздушной смесью, происходит значительное снижение интенсивности полос поглощения, характерных для парафинов (2855, 2871, 2924, 2955 см^{-1}), гетеросоединений (2359 см^{-1}) и ОН-групп (2340 см^{-1}). В ИК-спектре этого образца нефти были также обнаружены новые пики слабой интенсивности, соответствующие эфирам (1108 см^{-1}) и ароматическим соединениям (1035 см^{-1}).

В образце нефти, обработанной одновременно ультразвуком и озоно-воздушной смесью, наблюдается значительное повышение интенсивности полос поглощения, соответствующих алкилгалогенидам (615–697, 725–766, 806–849 см^{-1}), эфирам (1107 см^{-1}), ароматическим соединениям (873 см^{-1}) и парафинам (1459, 2854, 2923 см^{-1}). Наблюдается появление новых полос поглощения средней и слабой интенсивности, отвечающих олефиновым структурам (1605, 1641, 1658 см^{-1}), замещенным этиленам (1302–1376 см^{-1}) и вторичным

Т а б л и ц а 4

Влияние ультразвуковой окислительной обработки на фракционный состав нефти

Параметры	Исходная нефть		Обработанная нефть	
	бензин	дизель	бензин	дизель
Выход мас.%	15,6	47,7	21,9	58,6
Сера мас.%	0,25	0,84	0,12	0,61

спиртам (1207 см^{-1}), в то время как интенсивность полос поглощения, отвечающих гетероатомным соединениям, значительно уменьшилась.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно заключить, что применение ступенчатой периодической обработки в ультразвуковом поле в присутствии катализатора и окислителя является потенциально эффективным методом по-

вышения качества нефтепродуктов, позволяющим целенаправленно варьировать их химический состав. При этом снижается содержание сероорганических соединений в нефти до 62%, повышается выход светлых продуктов (бензиновой фракции с 15,6 до 21,9 мас.%, а дизельной фракции с 47,7 до 58,6 мас.%), снижается также содержание серы в нефтепродуктах до 49%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке МОН РК (проект № 32 от 12.02. 2015 г. по теме «Разработка технологии гидроочистки дизельных фракций нефти, «угольной нефти» и их смесей с использованием новых подходов классической и зеленой химии»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poor H. An Introduction to Signal Detection and Estimation. N.Y., 1985. P. 4.
2. Mello P.A., Duarte F.A., Nunes M.A.G., Alencar M.S., Moreira E.M., Korn M., et al. // Ultrason Sonochem. N 16. 2009. P. 732.
3. Надиров Н., Зайкина Р., Зайкин Ю. // Энергетика и топливные ресурсы Казахстана. 1995. № 1. С. 65.
4. Надиров Н., Зайкина Р., Зайкин Ю. // Нефть и газ Казахстана. 1996. № 1. С. 81.
5. Сульман М.Г. // Усп. химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 178.
6. Лухтерова Н.М., Лунин В.В. // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 6. С. 3.
7. Гильдбрад Е.И., Фасман А.Б. Скелетные катализаторы в органической химии. Алматы, 1982. С. 36.
8. Sister V.G., Gridneva Ye.S. Ul'trazvukovoy metod obeserivaniya nefteproduktov. Mat-ly XIII Mezhdunar. Ekol. Stud. Konf. 2008 «Ekologiya Rossii i sopedel'nykh territoriy», Novosibirsk, 24–26 oktyabrya 2008. P. 99.
9. Structure and Reactivity in Reversed Micelles. Elsevier, Amsterdam, 1989.

Поступила в редакцию 12.04.16

SONO CATALYTIC OXIDATIVE OF OIL FROM «ZHANAZHOL» OIL DEPOSITS

Zh.K. Kairbekov¹, A.V. Anisimov^{2*}, Zh.K. Myltykbaeva¹, D.K. Kanseitova¹, E.V. Rakhmanov², A.B. Seisembekova¹

(¹al-Farabi Kazkh National University; ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry; *e-mail: sulfur45@mail.ru)

In this paper we studied sono catalytic oxidative desulfurization of oil from “Zhanazhol” oil fields. It is found that the use of stepwise periodic processing in the ultrasonic field in the presence of a catalyst and an oxidizing agent is potentially very effective method of improving the quality of petroleum products, allowing purposely change their chemical composition reducing the content of organosulfur compounds, to 62% in petroleum. In addition, there has been increase in the yield of liquid products: the gasoline fraction – from 15.6 to 21.9 wt%, and diesel fraction – from 47.7 to 58.6wt%. And also there is a decrease the amount of sulfur in petroleum products (49%).

Key words: oil, oil products, sonocatalysis, Ni-skeletal catalyst, desulfurization.

Сведения об авторах: Каирбеков Жаксынтай Каирбекович – проф. КазНУ им. аль-Фараби, докт. хим. наук (zh_kairbekov@mail.ru); Анисимов Александр Владимирович – проф. химического факультета МГУ, докт. хим. наук (sulfur45@mail.ru); Мылтыкбаева Жаннур Каденовна – проф. КазНУ им аль-Фараби, канд. хим. наук (jannur81@mail.ru); Кансейтова Дария – докторант КазНУ им. аль-Фараби (d.kanseitova@gmail.com); Сейсембекова Анар – магистрант КазНУ им. аль-Фараби (anar@mail.ru); Рахманов Эдуард Васильевич – доцент химического факультета МГУ, канд. хим. наук (evrakhmanov@rambler.ru).