

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Федоров Роман Александрович

Каталитическое окислительное обессеривание нефтей и нефтяных фракций

02.00.13-нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н, проф. Анисимов А.В.

к.х.н. Акопян А.В.

Москва – 2021

Оглавление

Введение.....	4
1 Обзор Литературы.....	8
1.1 Безводородные способы обессеривания нефти	8
1.1.1 Окислительное обессеривание	8
1.1.2 Адсорбция в процессах окислительного обессеривания	18
1.1.3 Экстракция в процессе окислительного обессеривания	20
1.2 Общая характеристика нефти и ее физико-химических свойств	22
1.2.1 Вязкость	22
1.2.2 Кислотность.....	29
1.2.3 Элементный состав	31
1.2.4 Химический состав	33
2 Экспериментальная часть.....	38
2.1 Реактивы и сырье	38
2.2 Аналитическое оборудование.....	38
2.3 Методики окислительной обработки реального углеводородного сырья .	39
2.3.1 Приготовление окислительной каталитической системы и окисление реального углеводородного сырья (сырой нефти).....	39
2.3.2 Окисление углеводородного сырья окислительной системой с кислородом воздуха в качестве окислителя	40
2.4 Методики определения физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов	41
3 Обсуждение результатов	43
3.1 Окислительное обессеривание нефти месторождения Майорское	43

3.1.1 Влияние состава окислительной каталитической системы на степень удаления общей серы	44
3.1.2 Подбор методов извлечения продуктов окисления	51
3.2 Окислительное обессеривание нефти МНПЗ	54
3.2.1 Влияние состава окислительной каталитической системы на степень удаления общей серы	55
3.2.1.1 Окислитель.....	55
3.2.1.2 Кислоты	60
3.2.1.3 Катализатор.....	63
3.2.1.4 Кинетика.....	67
3.2.2 Подбор методов извлечения продуктов окисления	71
3.3 Исчерпывающее окисление нефтяного сырья	73
3.4 Изменение физико-химических свойств нефти в процессе окислительной обработки	76
3.4.1 Изменение физико-химических свойств нефти месторождения Майорское	76
3.4.2 Изменение физико-химических свойств нефти МНПЗ.....	79
3.4.3 Изменение физико-химических свойств основных фракций нефти	83
3.4.3.1 Бензиновая фракция.....	83
3.4.3.2 Дизельная фракция.....	88
3.4.4 Асфальтены. Изменение структуры асфальтенов при окислительной обработке.....	93
4 Заключение	100
5 Список литературы	101

Введение

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 [2,3].

Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеновых, 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 [4,5].

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 [7-12] 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 работы является разработка каталитических систем для окислительной обработки сырой нефти с использованием различных окислителей и соединений переходных металлов, приводящих к снижению содержания общей серы без значительного изменения физико-химических свойств исходного сырья, а также улучшения 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.

Научная новизна. Проведено систематическое исследование окисления сырых нефтей различного состава пероксидом водорода, алкил-пероксидами и кислородом воздуха в присутствии катализаторов (солей переходных металлов) и кислот. 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 физико-химические свойства нефти, оценено влияние изменения структуры и химического состава асфальтенов на вязкость нефти и побочных реакций в процессе окислительной обработки на кислотность и элементный состав нефти и нефтяных фракций.

Теоретическая и практическая значимость работы. 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 Метод 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 нефти.

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 приведенные 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 странице машинописного текста, содержит 9 схем, 42 рисунка и 30 таблиц. Список литературы включает 233 наименования.

1 Обзор литературы

1.1 Окислительное обессеривание¹

Окислительное обессеривание действием пероксидов

В процессе окислительного обессеривания с использованием пероксида водорода серосодержащие соединения окисляются сначала до сульфоксидов, а затем до сульфонов. Этот метод позволяет, используя простоту процесса, достичь весьма низкого уровня содержания серы в сырой нефти [6], сланцевой нефти [13] и нефтепродуктах при удалении химически малоактивных в условиях гидроочистки производных бензотиофена и дибензотиофена [7,13-15].

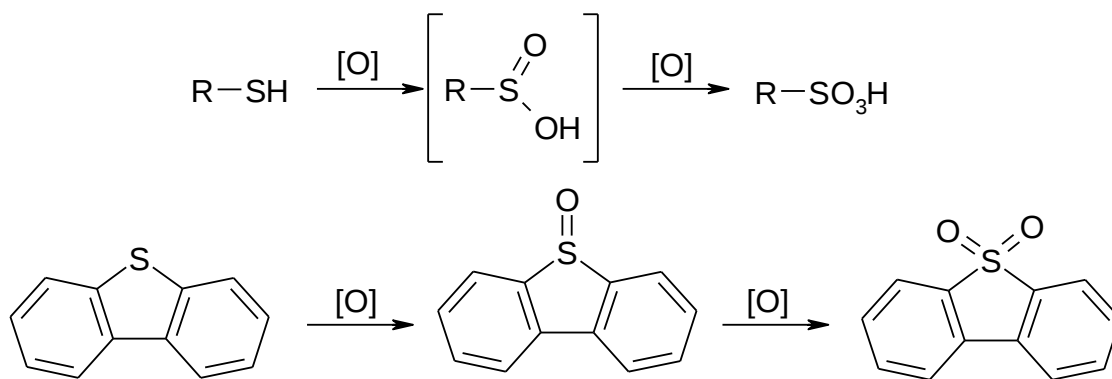


Схема 1. Окисление серосодержащих соединений

В дальнейшем окисленные серосодержащие соединения могут быть извлечены из нефтепродуктов экстракцией из окисленных нефтяных фракций полярными растворителями или адсорбцией. Изначально в процессе окислительного обессеривания использовали диоксид азота (NO_2) в качестве окислителя и метанол в качестве растворителя, в последующем в развитие этого метода было исследовано множество других окислителей [25, 37, 42]. Среди всех окислительных реагентов пероксид водорода зарекомендовал себя как наиболее подходящий окислитель для превращения сульфидов в сульфоксиды и сульфоны, поскольку он имеет самый высокий процент активного кислорода (47.1 %), помимо этого преимуществами использования пероксида водорода являются относительно невысокая стоимость, экологичность и коммерческая доступность [16]. Жидкофазное окислительное обессеривание с

¹При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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.

использованием пероксида водорода наиболее целесообразно проводить в условиях двухфазной системы, которая позволяет использовать низкопроцентные растворы пероксида водорода, легко отделять продукты окисления от основной углеводородной фракции и многократно использовать без регенерации соединения переходного металла, добавляемого для повышения окислительной активности пероксида водорода [17-21]. Основной проблемой использования пероксида водорода в качестве окислителя в этом случае является низкая скорость окислительной реакции из-за ограничения массопереноса в процессе двухфазного окисления и последующего энергоемкого разделения фаз [22]. Эффективными добавками к пероксиду водорода являются карбонильные соединения, существенно ускоряющие процесс окисления сероорганических соединений и повышающие степень обессеривания масляных фракций [23,24]. Высокие степени окисления сероорганических соединений нефтяных фракций обеспечивает сочетание пероксида водорода с комплексами различных металлов [25-31], такой же эффект дает использование экзогенного катализатора и водорастворимой кислоты [32,33]. Окисленные серосодержащие соединения из нефтепродуктов могут быть экстрагированы несмешивающимися с углеводородной фракцией полярными растворителями, далее окисленные соединения и полярный растворитель отделяются от нефтепродуктов путем гравитационного разделения или центрифугирования. Сульфоны экстрагируют полярными растворителями, такими как ацетонитрил, ДМФА, метанол, фурфурол, ДМСО в мягких условиях с простым уровнем аппаратного оформления и низкими эксплуатационными расходами. Тем не менее, использование этих растворителей является вредным для окружающей среды и здоровья человека и недостаточно эффективным [34,35]. Окисление осуществляют взаимодействием окислителя с нефтяной фракцией в условиях, которые подбирают таким образом, чтобы реакция прекращалась до того, как окислители начнут реагировать с другими, менее реакционноспособными по сравнению с сернистыми, органическими соединениями нефти [35]. Эффективность окислительного обессеривания действием пероксида водорода для нефтепродуктов уменьшается в следующем ряду: легкий газойль > коммерческое жидкое топливо > светлое циклическое топливо. Наличие олефинов в бензине каталитического крекинга оказывает тормозящее действие на процесс обессеривания ввиду протекания побочных реакций окисления непредельных соединений [7]. В качестве катализаторов окислительного обессеривания используются также такие вещества, как пентоксид ванадия, молибдат и вольфрамат натрия, пероксвольфрамовые и пероксомолибденовые комплексы и т.д., а в качестве сокатализаторов низшие карбоновые кислоты [8,36]. Применение большинства этих соединений в качестве катализаторов возможно в гомогенных и гетерогенных условиях, особенно это относится к производным молибдена. Было обнаружено, что молибденсодержащий катализатор, нанесенный на Al_2O_3 , показывает

более высокую каталитическую активность в окислении сернистых соединений по сравнению с катализатором, нанесенным на TiO_2 или SiO_2 [37]. Тем не менее, молибденовый катализатор имеет тенденцию к выщелачиванию в реакционной среде, в которой катализатор не так стабилен, и активной формой каталитической системы является растворенное соединение молибдена. Степень окисления каждого серосодержащего соединения увеличивалась с увеличением молярного отношения O/S, и, по мнению авторов работы [37], окислительная реакция серосодержащих соединений может рассматриваться как реакция первого порядка с поверхностными активационными энергиями 28 ± 1 кДж/моль. Полиароматические серосодержащие соединения – дибензотиофены, нафтодиофены и др. - показывают более высокую реакционную способность в окислительном обессеривании, чем тиофены и бензотиофены [38,39]. В катализированном полиоксометаллатами окислении серосодержащих соединений причиной ограничения скорости реакции является торможение массопереноса через границу раздела водной и нефтяной фаз. В такой ситуации в реакционную систему обычно добавляют катализатор межфазового переноса для повышения скорости массопереноса. Эффективность действия пероксида водорода в качестве окислителя была продемонстрирована в присутствии гетерогенного катализатора 15% $\text{MoO}_3\text{-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, который обеспечивал при температуре 338K до 99.2 % удаления производных тиофена из модельной смеси [40]. Существуют также предположения, что гетерогенный катализатор $(\text{C}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ может эффективно катализировать окисление пероксидом водорода в мягких условиях бензотиофена, дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена [41]. Полное окисление дибензотиофена пероксидом водорода было достигнуто при 60°C, молярном отношении O/S = 3.0 и тепловом равновесии за 100 мин, реакционная способность исследованных сернистых соединений к окислению уменьшалась в следующем ряду: дибензотиофен > 4,6-диметилдибензотиофен > бензотиофен. Вода и $(\text{C}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ легко отделялись от углеводородной фракции центрифугированием, добавление хинолина и карбазола оказывает положительное воздействие на процесс окисления, поскольку они способствуют замедлению термического разложения пероксида водорода. Другим примером использования гетерогенного катализатора для обессеривания модельной смеси, состоящей из толуола и дибензотиофена, являются триметаллические композиции CuZnAl , с помощью которых можно удалить до 40-45% серы, частично в виде SO_2 , а также частично за счет адсорбции на поверхности катализатора [42].

Из других окислительных систем на основе пероксида водорода следует отметить использование краун-эфиров [43], а также их комплексов с аминокислотами [44], что давало возможность окислять не только метилфенилсульфид, но и малоактивные бензотиофен и

дибензотиофен. При исследовании существа процесса окислительного обессеривания были предложены различные каталитические окислительные системы и рассмотрены возможные механизмы их действия: H_2O_2 /органические кислоты, H_2O_2 /гетерополиокислоты, H_2O_2 / MoO_x , H_2O_2 /Ti-цеолит, и системы на основе трет-бутилгидропероксида [45-47]. В отличие от H_2O_2 , трет-бутилгидропероксид полностью растворим в нефти, что снимает необходимость формирования двухфазных систем [46]. Катионы четвертичного аммония и ионы фосфоровольфрамата также образуют эффективную систему для окислительного обессеривания дизельного топлива. Амфифильный катализатор с соответствующим катионом четвертичного аммония может образовывать метастабильные капли эмульсии в дизельном топливе с водным раствором H_2O_2 , в этом случае размер и тип катиона четвертичного аммония играют важную роль в образовании метастабильных капель эмульсии [45]. Авторы статьи [48] следующим образом объяснили детальный механизм действия гомогенной двухфазной системы окислительного обессеривания, не предполагающий использование межфазового переносчика: формирование двухфазной системы начинается, как только катализатор смешивается с пероксидом водорода и нефтепродуктами в уксусной кислоте.

Высокоэффективное глубокое обессеривание высокосернистого дизельного топлива, содержащего бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-Т), возможно с помощью пероксофосфомолибдата непосредственно в качестве катализатора и водной H_2O_2 в качестве окислителя. $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ведет себя, как гетерогенный катализатор при полном окислении различных соединений серы до соответствующих сульфонов в течение 3 часов при 70°C , молярное отношение $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{S}$ при этом относительно низкое [49,50]. Катализатор может быть использован до десяти раз с минимальным снижением его активности. Высокая эффективность обессеривания была достигнута в присутствии экстрагирующего растворителя на стадии каталитического окисления, сопровождающегося двумя стадиями экстракции - до и после окисления серосодержащих соединений. В этих условиях содержание серы в реальном дизельном топливе снижалось с 2300 ppm до 500 ppm (эффективность обессеривания 78%) [51].

В работе [52] был предложен общий механизм каталитического окислительного обессеривания в четыре этапа: (1) активные пероксокомплексы $[\text{Mo}(\text{O}_2)]$ формируются реакцией $[\text{Mo}(\text{O})]$, когда ионная жидкость на основе полиоксометаллата реагирует с избытком H_2O_2 ; (2) передача кислорода из активного $[\text{Mo}(\text{O}_2)]$ в сульфид приводит к образованию переходного состояния; (3) происходит полный перенос кислорода на молекулу сульфида, который образует сульфоксид и $[\text{Mo}(\text{O})]$; (4) $[\text{Mo}(\text{O}_2)]$ участвует в окислительном обессеривании, что приводит к образованию сульфона и регенерации $[\text{Mo}(\text{O})]$.

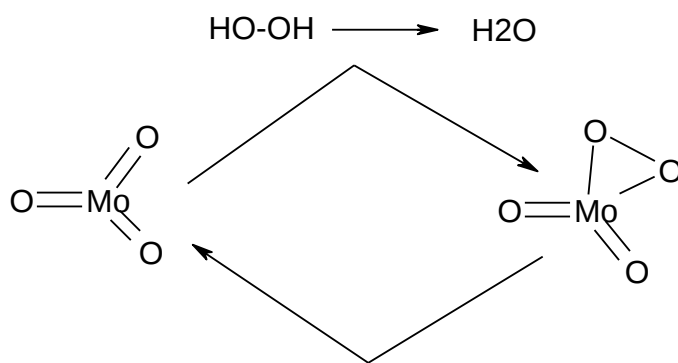


Схема 2. Образование пероксокомплекса молибдена.

Авторы статьи [53] предложили схему окисления дибензотиофена, предполагающую участие в качестве катализатора ионной жидкости $[C_{16mim}][PyW]$. Согласно предлагаемому авторами механизму, формирование водородной связи между имидазольевым катионом и атомом серы молекулы дибензотиофена играет важную роль в повышении эффективности обессеривания. Для окисления производных тиофена были предложены гетерогенные катализаторы, представляющие собой иммобилизованные на минеральные носители имидазольные ионные жидкости, содержащие анионы фосформолибденовой и фосфоровольфрамовой кислот. Кроме реакции окисления тиофена катализаторы активны в обессеривании прямогонной дизельной фракции, а также синтетической нефти, полученной из горючего сланца [54]. Концентрация H_2O_2 также оказывает значительное влияние на эффективность обессеривания: в основном, эффективность окисления серосодержащих соединений увеличивается с ростом молярного соотношения окислителя и серосодержащего соединения (O/S) в пользу первого [55]. В статье [56] экспериментально определено влияние молярного соотношения O/S на окисление серосодержащих соединений при помощи $[C_4mim]Cl/3ZnCl_2$. Эффективность окисления была увеличена с 18.6 %, при молярном соотношении O/S равном 2, до максимального значения (99.9 %), при молярном соотношении O/S равном 8. Однако при дальнейшем увеличении молярного отношения O/S эффективность окисления уменьшается. Степень окисления уменьшилась до 49.3%, при молярном соотношении O/S равном 9. Это позволяет сделать вывод, что стехиометрическое количество H_2O_2 недостаточно для окисления всего дибензотиофена из-за разложения некоторого количества H_2O_2 в процессе окислительного обессеривания, и в результате для обеспечения полного окисления дибензотиофена требуется некоторый избыток H_2O_2 [57,58]. Однако слишком большой избыток H_2O_2 отрицательно влияет на извлечение дибензотиофена из нефти [59]. В соответствии с данными работы [57] обессеривание модельной смеси составляло 76.3 % при использовании 30%-ной H_2O_2 и достигало 97.9 %, когда применялся пероксид водорода с концентрацией 7.5 %. Окисление сернистых соединений пероксидом водорода эффективно в

присутствии уксусной кислоты и Ti-содержащего катализатора в интервале температур 20 – 90 °С. Далее растворитель и продукты окисления из углеводородной фракции удаляют при помощи дистилляции и экстракции [60].

В последнее время привлекает все большее внимание технология трехмерной (3D) печати, недавно появившегося аддитивного производства, которая может найти широкое применение в использовании катализаторов процесса обессеривания [61]. С непрерывным развитием технологии 3D-печати, точность печати и производительность катализаторов были значительно улучшены [62], что может дать преимущество для исследования каталитических и адсорбционных материалов. Структуры сложных катализаторов могут быть легко реализованы за меньшее количество этапов, используя технологию 3D-печати [63]. Теоретически все разработанные каталитические структуры могут быть адаптированы к реальным каталитическим системам. Кроме того, используя метод 3D-печати, можно значительно повысить коэффициент использования сырья [64], что наиболее важно, 3D-печать может генерировать катализаторы [65, 66], которые легко разделяются с реакционной системой [67]. Таким образом, конструирование катализаторов с помощью технологии 3D-печати может позволить преодолеть недостатки традиционных порошковых катализаторов, что делает эту технологию потенциально перспективной. В литературе описана окислительная система, состоящая из H_2O_2 , фосфорновольфрамовой кислоты, нанесенной на сферический носитель из фотополимера, напечатанный на 3D-принтере [68]. При использовании данной системы в процессе каталитического окислительно-обессеривания модельных смесей ДБТ, 4-метил-ДБТ, 4,6-диметил-ДБТ в додекане было обнаружено превосходное каталитическое действие HPW/3D-CS, конверсия по сере составила 100%. Также важно то, что катализатор может быть отделен простой фильтрацией без центрифугирования или других методов разделения [69].

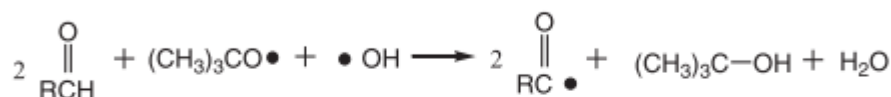
Фотокаталитическое окислительно-обессеривание активно исследуется по нескольким причинам: мягкие условия реакции, меньшее энергопотребление и высокая селективность процесса. Благодаря высокой фотокаталитической активности, нетоксичности и хорошей химической стабильности, TiO_2 считается идеальным катализатором окислительных реакций [70]. Однако ширина его запрещенной зоны достигает 3,2 эВ, и он может быть возбужден только ультрафиолетовым светом, который составляет всего 3-5% всего солнечного спектра [71-73]. Сенсибилизация красителем поверхности TiO_2 расширяет диапазон возбуждения до видимой области; таким образом, можно использовать большую часть спектра солнечного света [74]. Однако практическому применению ультрадисперсных порошков TiO_2 с большой площадью поверхности препятствует их агрегация в водных растворах [75], что приводит к снижению каталитических свойств [76]. Чтобы преодолеть вышеупомянутую проблему, TiO_2

может быть иммобилизован на материале подложки / носителя. Результаты применения TiO_2 / SBA-15 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или стеклянные микросферы) показали, что оптимальная активность такого катализатора была достигнута благодаря максимально возможной поверхностной дисперсии фазы TiO_2 [77].

В работе [78] TiO_2 наносили на молекулярные сита SBA-15 и сенсibilizировали органическими красителями (2,9-дихлорхинакридон, DCQ) для расширения диапазона спектрального отклика от ультрафиолетовой до видимой области света. Экспериментальные результаты показывают, что DCQ- TiO_2 @ SBA-15 обладает лучшими характеристиками, чем несенсибилизированный TiO_2 @ SBA-15, и степень обессеривания бензина может достигать 96,1% за 90 минут реакции [78].

Для окисления сернистых соединений нефти и нефтяных фракций используют также различные алкилгидропероксиды в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих соединения молибдена, титана, вольфрама, рения. Активность пероксидов в окислительном обессеривании в присутствии альдегидов уменьшается в ряду: циклогексанонпероксид > трет-амилгидропероксид > трет-бутилгидропероксид [79-82].

Инициация



Распространение

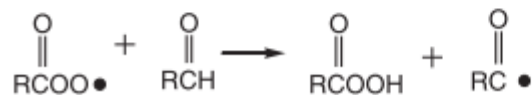
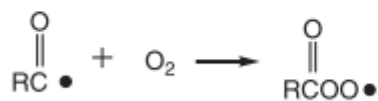


Схема 3. Схема инициации альдегида

Трет-бутилгидропероксид (ТВНР) может быть использован в качестве окислителя в присутствии различных катализаторов в процессе окислительного обессеривания [83–87]. Окисление ДБТ почти не наблюдалось в отсутствие катализатора в процессе, что соответствовало результатам, обобщенным Ван [87]. Однако ТВНР может усиливать эффект обессеривания при отсутствии катализатора при синергетическом действием воздуха, ТВНР и

изобутиральдегида в процессе окислительного обессеривания. Таким образом, ТВНР действует только как радикальный инициатор для увеличения скорости окисления альдегида на первом этапе реакции. Во-первых, ТВНР разлагается с высвобождением свободного радикала при температуре 35°C, дальнейшее повышение температуры не является предпочтительным из-за потерь ТВНР. Во-вторых, свободный радикал инициатора реагирует с альдегидом, образуя ацильный радикал в жидкости, смешанной последовательно с альдегидом / воздухом / растворителем. Под действием воздуха ацильный радикал превращается в пероксирадикал, перокси-радикал отрывает атом водорода от другой молекулы альдегида, образуя надкислоту и другой ацильный радикал на стадии распространения цепи. Наконец, ДБТ окисляется до ДБТ-сульфонанадкислотой, которая удаляется добавлением растворителя [88].

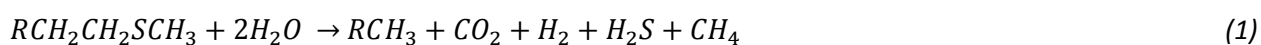
Окислительное обессеривание с использованием кислорода

Молекулярный кислород широко применяется в качестве окислителя для превращения сероорганических соединений [89,90]. Его использование оказывается эффективным, когда объединяются стадия каталитического окисления и стадия адсорбции на поверхности адсорбента, основой которого служат углеродсодержащие материалы. Потенциальные преимущества такого подхода заключаются в том, что в качестве окислителя используется молекулярный кислород или воздух, являющиеся относительно доступными, дешевыми и пригодными для применения в обессеривании. Процесс не предполагает использования пероксидов и водных растворов и, следовательно, не требует применения двухфазной системы нефть-вода, что значительно упрощает процесс и уменьшает потерю топлива при фазовом разделении системы жидкость-жидкость. Хотя кислород, несомненно, является рентабельным окислителем, но он мало активен, поскольку его основное состояние представляет собой триплет ($3O_2$) с низкой энергией. Для активации кислорода при термokatалитическом окислительном обессеривании жидких топлив использовались различные металлсодержащие катализаторы, такие как V-Mo, Mn-Co, Co-Mo, Fe, Pd, Te и Mo [91-95]. Обязательным условием для этих реакций является то, что они должны проводиться с чистым кислородом и/или при высоких температурах или в течение длительного времени. В патентах [96-98] описан способ окислительного обессеривания нефти действием кислорода, где в качестве катализаторов используются фталоцианины, содержащие Co, Fe, Mn, Ni, нанесенные на активированный уголь или полимерный носитель на основе полиэтилена или пропилена, процесс происходит при комнатной температуре с конверсией до 100%. Авторы работы [99] описали газофазный окислительный процесс обессеривания дизельного топлива на гетерогенном катализаторе при 300 – 400 °C на примере модельной смеси – раствора тиюфена, ДБТ и 4,6-ДМДБТ в октане и изооктане, который с последующей гидроочисткой обладает высокой эффективностью в

обессеривании дизельного топлива. Эффективным методом безводородного обессеривания с участием кислорода в качестве окислителя можно считать фотокаталитический процесс, для этого варианта окислительного обессеривания были предложены такие фотокатализаторы, как $\text{CuW/TiO}_2\text{-GrO}$ (оксид графена), $\text{Pt-RuO}_2/\text{BiVO}_4$, $\text{Pt-RuO}_2/\text{TiO}_2$ [100], но практическая реализация этого процесса ограничивается ввиду сложности его аппаратного оформления и высокой стоимости. В настоящее время основное внимание сосредоточено на фотокаталитических методах, не требующих использования металлов [101]. Высокая степень обессеривания (80%) действием кислорода была достигнута с использованием в качестве смешанных катализаторов $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, модифицированного добавками бора и молибдена [102]. В работе [103] приведены данные о некаталитическом обессеривании топлива, но без воздействия света, при этом использовали воздух в качестве окислителя при температуре около 200 °C и давлении 30 бар. Была достигнута 70%-ная конверсия сернистых соединений в соответствующие сульфоксиды и сульфоны без подробной информации о механизме реакции.

В последние годы устойчивый интерес наблюдается к полиоксометаллатам как катализаторам жидкофазных реакций окисления кислородом или воздухом [104]. Например, демонстрацией эффективного действия фосфоромолибденового гетерополианиона в качестве катализатора в окислительном обессеривании дизельной фракции кислородом являются результаты авторов работы [105]. В другой работе [106] было показано, что полиоксометаллатные металлоорганические структуры могут катализировать окисление дибензотиофена кислородом с 90%-ным выходом дибензотиофенсульфона при 90 °C в течение 240 мин и атмосферном давлении. Сообщается об исследованиях таких систем как: $\text{O}_2/\text{альдегид/кобальт}$ [107], $\text{O}_2/\text{альдегид}$ [108] и $\text{O}_2/\text{FePc(NO}_2)_4$ [109]. В этих процессах соединения серы окисляются с образованием соответствующих сульфонов, которые могут быть легко удалены из дизельной фракции с помощью экстракции растворителем [110]. Рао [111] изучал реакции окисления, используя систему альдегид / молекулярный кислород для начального окисления альдегида с образованием ацильного радикала. Далее ацильный радикал при реакции с молекулярным кислородом образует перокси-радикал, который отрывает атом водорода от другой молекулы альдегида, образуя перкислоту и другой ацильный радикал на стадии расширения цепи. Но эффект окисления и удаления соединений серы в дизельном топливе был неочевидным. Более того, для полного удаления окисленных соединений необходимо было их экстрагировать дважды, увеличивая количество используемого растворителя [88].

В последнее время повышенное внимание уделяется улучшению качества тяжелой нефти в присутствии воды (в сверхкритических условиях) [112]. Вода в сверхкритических условиях считается перспективным и экологичным растворителем и может использоваться как среда для обработки и переработки не только тяжелых нефтей и битумов [112-114], но и сланцевой нефти [115]. Исходя из фазовых состояний воды и условий процесса, происходящие химические реакции можно разделить на акватермолиз и интенсивный термический крекинг высокомолекулярных компонентов, таких как смолы и асфальтены [112,116]. В нескольких работах допускали возможность реакции (уравнение (1)) в гидротермальных условиях, где реакция акватермолиза играет важную роль [117].



Разрушение связей C – S (схема 1) приводит к отщеплению отдельных фрагментов от молекул смолы и асфальтенов с образованием метана, сероводорода, водорода, диоксида углерода и низкомолекулярных углеводородов C₂-C₅ [112]. Путем разрушения связей углерод-гетероатом, наряду с изменением группового и фракционного состава, изменяется структура молекул асфальтенов и их агрегатов, вызывая изменение реологических характеристик исходного сырья. При повышении температуры от докритической точки (100–320°C) до температуры выше окологкритической (320–374°C) и сверхкритической точки (374°C) физические свойства воды, такие как плотность, диэлектрическая проницаемость, растворимость углеводородов, а также константа диссоциации ионов могут возрасть, что значительно увеличивает скорость реакции [118]. Кроме того, благодаря этим свойствам вода может играть роль неполярного растворителя.

Было проведено большое количество исследований по процессам акватермолиза тяжелых нефтей и битумов в связи с их большим потенциалом применения. Большинство из них сосредоточены на обработке при определенных температурах и давлениях и при одном из состояний воды: докритическом, окологкритическом и критическом [112-118].

1.1.2 Адсорбция в процессах окислительного обессеривания²

Процесс окислительного обессеривания углеводородного топлива интенсифицируется, когда за окислением следует адсорбция продуктов окисления на каком-либо твердом адсорбенте. Достаточно эффективным методом удаления сульфонов из нефтяных фракций является адсорбция на твердых носителях, не требующая использования дополнительных химических веществ [119]. Процесс адсорбции предпочтительнее экстракции растворителем ввиду большей экологичности и возможности более полного удаления сернистых соединений из реакционной среды [120,121]. По данным авторов работы [120], арены и олефины тормозят адсорбцию сернистых соединений, величина которой для тиофена меньше, чем для тетрагидротиофена и 4,6-диметилдобензотиофена. Сочетание пероксидного окисления сернистых соединений в нефтяных фракциях в присутствии гетерогенных носителей с последующим адсорбционным удалением продуктов окисления описано также в ряде патентов [122,123]. В качестве гетерогенных катализаторов авторы использовали твердые кислотные катализаторы и/или активированный уголь, содержащие оксид переходного металла; в качестве кислотного катализатора были предложены следующие соединения: сульфат циркония, сульфат алюминия, сульфатированный оксид олова, оксид железа, молибдат циркония или молибдат оксида олова [122]. Эффективность окислительного обессеривания с участием молекулярного кислорода в присутствии гетерогенного катализатора и последующей адсорбции на активированном угле в мягких условиях (25°C) была также продемонстрирована в работе [124]. Согласно источнику [121] в процессе адсорбции наблюдалось полное удаление сульфонов при оставшихся 216 ppm серы после экстракции растворителем с начальной концентрацией серы в дизельном топливе 1430 ppm. По данным авторов работы [125], расход адсорбента в процессе адсорбции в 33 раза меньше с точки зрения использования материала, чем растворителя, используемого при экстракции сульфонов. В целом ряде работ использовались различные адсорбенты, такие как модифицированный хитозан [122-124], гранулированный активированный уголь [123,126], модифицированный активированный уголь [123] и для сульфоновой адсорбции оксид алюминия [123]. Тем не менее, использование этих адсорбентов является дорогостоящим и требует сложных процедур подготовки адсорбента и дополнительных затрат. Галогениды и оксиды металлов - PdCl_2 и Cu_2O , нанесенные на SBA-15 и MCM-41, также оказались эффективными для обессеривания реактивного топлива [127]. При использовании в качестве адсорбента Cu_2O было показано, что нанесенный на MCM-41 он

²При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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.

более эффективен, чем адсорбент с SBA-15; кроме того, преимуществом является то, что его можно регенерировать нагреванием на воздухе и повторно использовать [127]. Минеральные глины представляют собой группу адсорбентов, которая пользуется большой популярностью в нефтяной промышленности для различных процессов разделения и адсорбции, например, для удаления нежелательного цвета из смазочного масла, разделения различных классов углеводородов и удаления сернистых соединений из нефтепродуктов [128]. Этот тип адсорбентов недорогой, механически и химически устойчив [128,129]. В настоящее время [130] получены данные о механизме обессеривания с участием таких адсорбентов и использовании различных глинистых минеральных адсорбентов для удаления из углеводородных фракций сульфонов, таких как бензотиофенсульфон.

Для повышения эффективности безводородного обессеривания с помощью адсорбции перспективными материалами являются металлоорганические каркасные системы (MOF), представляющие собой хорошо упорядоченные трехмерные полимеры, содержащие координационные соединения, образованные катионами металлов с органическими «линкерными» единицами [131]. Металлоорганические каркасы являются пористыми органо-неорганическими гибридными наноматериалами с удельной поверхностью, достигающей 3000-5000 м²/г⁻¹ [132]. MOF представляют большой интерес для химии [133] благодаря следующим факторам: 1) четко определенная наноструктура; 2) очень высокая общая площадь поверхности до 5000 м²/г; 3) небольшой недоступный объем; 4) катионы металлов, которые могут служить адсорбционными или каталитическими сайтами; и 5) стабильность к температуре от умеренной до высокой, кислороду и воде. MOF подразделяются на микропористые, мезопористые и макропористые. Мезопористые MOF имеют размеры полостей в диапазоне 2-50 нм, что сопоставимо или превышает молекулярные размеры типичных органических соединений, за исключением полимеров [133].

Появление углеродных материалов (например, графена и углеродных нанотрубок) является отличной альтернативой металлосодержащим катализаторам в различных областях катализа [134]. В качестве перспективного безметаллического катализатора графен привлекает большое внимание при обессеривании нефтей и нефтепродуктов из-за его высокой удельной поверхности и тонкой структуры слоев. В частности, графен содержит ароматические (sp²) и алифатические (sp³) домены, которые легко образуют комплексы с ароматическими сернистыми соединениями и снабжают активными сайтами благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп [135]. Среди направлений использования графена в последнее время получила распространение фотокаталитическая технология окислительного обессеривания [136], в которой оксид графена, например, содержащий соединение висмута

BiOBr [137], применялся для фотокаталитического обессеривания модельного топлива – раствора дибензотиофена в циклогексане. Авторами работы [136] было достигнуто практически 100%-ное удаление дибензотиофена из модельной смеси за 2 ч при умеренной температуре 30°C при фотохимической активации с использованием 150W кетеновой лампы. Другим примером использования оксида графена является работа [138], в которой для процесса окислительно-адсорбционного окисления наряду с оксидом графена использовали азотную кислоту, активированный уголь, а в качестве окислителя систему октаналь-воздух. Результаты этой работы показывают высокую эффективность обессеривания с использованием оксида графена и активированного угля в качестве адсорбентов продуктов окисления, содержащейся в углеводородной среде производных дибензотиофена. Высокая степень каталитического окисления модельной смеси, содержащей дибензотиофен и 4,6-диметилбензотиофен, достигалась с использованием гетерогенного катализатора, представляющего собой фосфорномолибденовую кислоту $\text{H}_3\text{PMoO}_{12}\text{O}_{40}$, нанесенную на оксид графена [139]. Авторами этой работы практически полное обессеривание было достигнуто в течение 30 мин при температуре 50°C при шестикратном использовании катализатора без заметного изменения его активности. Модифицированный уксусной кислотой оксид графена авторами работы [140] использовался как окислитель и адсорбент в ходе окислительного обессеривания при ультразвуковом воздействии на модельную смесь с начальным содержанием серы 1000 ppm. Результатом применения такой системы было снижение содержания серы до величины менее 50 ppm в течение 300 мин, что, по мнению авторов, свидетельствует о высоком потенциале системы, в которой катализатор является адсорбентом продуктов окисления сернистых соединений.

1.1.3 Экстракция в процессе окислительного обессеривания³

Окислительное обессеривание с использованием экстракции привлекает все большее внимание ввиду достаточно простых условий реализации этого метода. Для экстракции сернистых соединений из нефтяных фракций используется большое количество органических растворителей, в числе которых: ацетон, N,N-диметилформамид, метанол, ацетонитрил и др. Процессы экстрактивного обессеривания с использованием полярных растворителей в комбинации с окислением достаточно подробно описаны в обзорных работах [142-145]. Экстракция не изменяет химическую структуру соединений в нефтепродуктах и, таким

³При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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.

образом, мало влияет на их качество [143]. В качестве экстрагентов продуктов окисления сероорганических соединений в дизельном топливе использовались олигомеры полиэтиленгликоля [146], а также производные холинхлорида как эвтектические растворители [147], представляющие собой комбинацию акцепторов и доноров водорода. Для удаления одного и того же количества продуктов окисления дибензотиофена требуется в три раза меньше эвтектического растворителя по сравнению с обычными полярными экстрагентами. Некоторые органические растворители могут оказывать дополнительное влияние на воспламеняемость и летучесть нефтепродуктов [145]. При окислительном обессеривании вакуумного газойля пероксидом водорода в присутствии катализатора с кислотной функцией с последующей экстракцией образовавшихся окисленных соединений ацетонитрилом было достигнуто снижение уровня серы в конечном продукте до 11 % от исходного содержания. Важной особенностью предложенной авторами технологии является то, что степень обессеривания вакуумного газойля выше, чем степень обессеривания легких фракций [148]. Применение схожей технологии для окислительного обессеривания смолы пиролиза в присутствии муравьиной кислоты [149] позволило добиться снижения содержания серы на 75% во фракциях, полученных из окисленной смолы пиролиза. В качестве экстрагентов сернистых соединений нашли применение также некоторые ионные жидкости, обладающие для процесса обессеривания такими полезными свойствами, как высокая термическая стабильность, нелетучесть, гидрофобность [150-152]. Первое упоминание об использовании ионной жидкости для селективной экстракции соединений серы из нефтепродуктов было опубликовано в 2001 году [153]. С тех пор большое количество ионных жидкостей, включающих такие анионы как алкилсульфаты, тиоцианат, ацетат, диалкилфосфат или трифторметансульфонат, и катионы, такие как пиридиний, имидазолий или пирролидиний, было использовано в процессах обессеривания [151,154-157], однако эффективность обессеривания экстракцией ионными жидкостями сравнительно невысокая: для большинства видов ионных жидкостей величина степени обессеривания составляет менее 80%.

Суммируя материал, изложенный в главе 1.1, можно сделать следующие выводы: предложено несколько вариантов безводородного облагораживания углеводородного сырья с использованием технологии окислительного обессеривания:

- окислительное обессеривание на гетерогенных катализаторах;
- окислительное обессеривание в жидкой фазе (межфазный катализ);
- адсорбционные методы окислительного обессеривания;
- экстракционное обессеривание, в том числе с использованием ионных жидкостей;
- обессеривание с использованием сверхкритической воды.

Каждый из этих методов имеет достоинства и недостатки, но пока ни один из них не нашел такого распространения в промышленности как гидроочистка. Окислительное обессеривание различных видов моторных топлив может служить логичным дополнением к крупнотоннажному процессу гидроочистки, а также потенциально использоваться в качестве самостоятельного метода глубокой сероочистки. Принимая во внимание, что для эффективного жидкофазного окислительного обессеривания требуются значительные количества пероксида водорода и органических растворителей для экстракции продуктов окисления, можно рассчитывать на использование этого метода лишь в масштабах, не превышающих объемы процесса гидроочистки.

1.2 Общая характеристика физико-химических свойств нефти

Окислительная обработка оказывает непосредственное влияние на такие физико-химические параметры нефти как: вязкость, элементный состав, кислотность фракций нефти и т. д.

1.2.1 Вязкость

Снижение вязкости особенно важно для транспортировки нефтей с повышенной вязкостью, поскольку процесс перекачивания требует увеличения мощности перекачивающих агрегатов. Переработка вязкой нефти требует усовершенствования технологических схем на всех стадиях, что приводит к увеличению затрат не только на ее транспорт, но также на добычу и переработку [9]. Основными характеристиками, определяющими технологические процессы, связанные с переработкой нефти с повышенной вязкостью, являются структурно-механические свойства, на которые особое влияние оказывает содержание в нефти высокомолекулярных соединений, в том числе асфальтенов. В малопарафинистых нефтях асфальтены являются важной причиной высокой вязкости нефти [10,11].

Зависимость вязкости от температуры

Содержание асфальтена в тяжелой нефти играет доминирующую роль в определении ее высокой вязкости, особенно при низких температурах. Например, при температуре пласта 23,9°C вязкость исходной сырой тяжелой нефти с содержанием асфальтена в 14,50 мас. % равна 24,137 мПа*с. Вязкость образца тяжелой нефти с нулевым содержанием асфальтена (то есть, мальтена) составляет всего 1,767 мПа*с при той же температуре, что на порядок ниже, чем у исходной сырой тяжелой нефти.

Относительная вязкость определяется как отношение вязкости образца тяжелой нефти с известным содержанием асфальтена к таковому без содержания асфальтенов при той же температуре. Грубо говоря, в диапазоне объемных долей асфальтенов есть три различных области. Во-первых, при низких объемных долях асфальтена (<6.5 об. %) относительная вязкость тяжелой нефти медленно и почти линейно увеличивается с объемной долей асфальтена при различных температурах. В этом случае относительная вязкость наименее чувствительна к температуре. В такой области асфальтеновые частицы находятся достаточно далеко друг от друга, и, таким образом, взаимодействия между ними незначительны. Медленное увеличение вязкости с объемной долей асфальтенов связано с дальнедействующими гидродинамическими взаимодействиями частиц асфальтенов и смол [158]. Во-вторых, когда объемная доля асфальтена становится выше, частицы асфальтенов в тяжелой нефти становятся более концентрированными, а межчастичные взаимодействия на коротких расстояниях становятся более выраженными. Относительная вязкость по сравнению с объемной долей асфальтенов начинает отклоняться от линейного отношения и увеличивается быстрее. Также относительная вязкость становится более чувствительной к изменению температуры в этой области. В-третьих, после того, как объемная доля асфальтенов превысит 12.19 об. % в исходной сырой тяжелой нефти, относительная вязкость наиболее быстро возрастает с увеличением объемной доли асфальтенов и является наиболее чувствительной к температуре. Существуют сильные взаимодействия между диспергированными асфальтеновыми частицами в третьей области объемных долей асфальтенов: в этом случае увеличение относительной вязкости намного больше при более высоких объемных долях асфальтена и более низких температурах; например, при 20°C, когда объемная доля асфальтенов увеличивается с 5.08 до 13.50 об.%, соответствующая относительная вязкость увеличивается с 2.6 до 20.8, но при 60°C относительная вязкость увеличивается только от 1.9 до 7.8 в том же диапазоне объемных долей асфальтенов [159].

Зависимость вязкости от содержания кислорода в нефти

Конденсация полициклических аренов, а также длинноцепочечных алифатических и нафтеновых соединений являются доминирующими факторами, определяющими вязкость нефти [160–162]. Помимо основных элементов - углерода и водорода, на вязкость определенное влияние оказывает содержание в нефти азота и серы [163,164], в основном представленных гетероциклическими соединениями. Их повышенное содержание может привести к чрезмерному увеличению вязкости [165,166]. Фактически, гидрирование ненасыщенных структур и удаление гетероатомов способны ослабить плотную упаковку полициклических соединений и, следовательно, уменьшить вязкость тяжелой нефти [167,168]. Напротив, большая

часть тяжелой нефти содержит недопустимое содержание кислорода из-за окисления, биоразложения и промывки водой во время добычи [169]. Фассихи и соавт. [170] предположили, что искусственное окисление атмосферным воздухом сырой нефти увеличит содержание смол или асфальтенов или даже приведет к образованию кокса при низкой температуре; при использовании сжатого воздуха для окисления, как сообщают Карбоньяни и соавт., смолы и асфальтены могут осаждаться [171]. По-видимому, процесс окисления должен привести большое количество кислородсодержащих групп в компоненты тяжелой нефти. В частности, в отличие от гетероатомов азота и серы, кислород в нефтях обычно встречается в виде групп $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ и $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в алифатических и нафтеновых компонентах [172]. В частности, карбоновые кислоты являются доминирующими кислород-содержащими соединениями в асфальтенах [173]. Эти группы будут проявлять значительную полярность для усиления Ван-дер-Ваальсового взаимодействия в алифатических и нафтеновых соединениях, что приводит к более высокой степени сшивания. Кроме того, кислотные компоненты в сырой нефти могут привести к серьезной коррозии промышленных установок на нефтеперерабатывающих заводах [174]. С другой стороны, при высокотемпературной модернизации тяжелой нефти, такой как каталитический акватермолиз или термический пиролиз, всегда можно наблюдать образование CO_2 , что можно объяснить декарбоксилированием карбоновых компонентов в тяжелой нефти [175]. Это ясно указывает на то, что кислородсодержащие компоненты, особенно карбоновые кислоты, также играют важную роль в повышенной вязкости тяжелой нефти. Тем не менее, описание зависимости между содержанием кислорода и вязкостью тяжелой нефти все еще отсутствует. Элементный анализ показывает, что содержание кислорода в нефти повышается с увеличением количества добавляемой H_2O_2 , однако распределение C, H, N, S остается практически неизменным. Вязкость после термической обработки при той же температуре и давлении почти идентична таковой для исходной тяжелой нефти при обработке тяжелой нефти без H_2O_2 , что позволяет предположить, что во время окисления не произошло видимых изменений компонентов. Добавление H_2O_2 при термической обработке приводит к значительным изменениям свойств тяжелой нефти. Карбоновые кислоты, образующиеся при окислении, имеют сильную полярность и легко попадают в смолы или асфальтены через межмолекулярные взаимодействия, что приводит к увеличению количества тяжелых компонентов. Как следствие, вязкость тяжелой нефти имеет тенденцию к увеличению линейной зависимости от степени окисления [175].

При увеличении количества пероксида водорода происходит увеличение доли асфальтенов в нефти. Увеличение доли асфальтенов напрямую приводит к повышению

вязкости. В работе [176] это подтверждено данными ИК-спектров экстрагированных кислотных компонентов тяжелой нефти до и после окисления. Полосы при 2959 см^{-1} , 2926 см^{-1} и 2855 см^{-1} представляют типичную характеристику вибрации при удлинении метильной ($-\text{CH}_3$) и метиленовой ($-\text{CH}_2-$) групп; в то время как полоса адсорбции при 1705 см^{-1} представляет собой растяжение карбонила $-\text{C}=\text{O}$ в ассоциированных карбоксильных димерах [176]. Эти данные ясно свидетельствуют о существовании длинноцепочечных алифатических кислот. Несмотря на небольшое изменение формы пиков адсорбции, заметно, что адсорбционная прочность карбонильных групп усиливалась при окислении. Хотя кислотные компоненты в окисленном образце структурно идентичны компонентам исходной тяжелой нефти, тем не менее, данные хроматомасс-спектрометрии извлеченных кислотных компонентов показывают, что содержание карбоновых кислот с длинной цепью увеличиваются при окислении. Примечательно, что содержание длинных линейных олефинов и производных циклопарафина также повышается.

Окисление компонентов сырой нефти может разрушать боковые цепи ароматических производных, образуя изолированные карбоновые кислоты с длинной цепью, или вводить карбоксильную группу в хвост разветвленных ароматических фрагментов, что приведет к конденсации фрагментов с разветвленной цепью. Кроме того, нафтеновые структуры в асфальтенах также легко могут быть окислены до кислотных компонентов. Когда степень окисления слишком высока, несколько остаточных фрагментов и крупные ароматические структуры с карбоновыми хвостами могут дополнительно конденсироваться в асфальтены [177].

Повышение вязкости, как результат образования эмульсий

Образование эмульсий вода-в-нефти при добыче нефти может привести к значительному снижению нефтедобычи. Это происходит из-за высокой вязкости таких эмульсий, которая растет с увеличением содержания воды [178-181]. При добыче сырой нефти происходят различные процессы, в которых механическая энергия передается добываемым жидкостям, при этом может образовываться эмульсия. Одним из этих процессов является процесс подъема, когда поток нефти подвергается сдвиговым силам и давлениям, создаваемым механическими силами погружного электрического насоса, или применением метода газлифта (нагнетание газа в скважины для подталкивания жидкостей вверх к производственной платформе) [181]. Чистые углеводороды не способны образовывать стабильные эмульсии с водой. Однако из-за присутствия в сырой нефти природных поверхностно-активных веществ (асфальтенов, смол и нафтенных кислот) и высокой обводненности, возникающей в процессе экстракции, существует тенденция к образованию эмульсий вода/нефть [180]. Эти эмульсии вызывают

значительное увеличение кажущейся вязкости и реологического сопротивления сырой нефти, что свидетельствует об уменьшении вязкости с увеличением скорости сдвига [182]. Некоторые факторы могут способствовать увеличению вязкости этих систем: вязкость нефти, вязкость воды, температура, количество твердых частиц в нефти и скорость сдвига [183]. При низких значениях обводненности (низких концентрациях воды), образующиеся эмульсии разбавляются, гидродинамические силы во время столкновения капель определяют реологическое поведение. По мере увеличения обводненности, что означает более концентрированную эмульсию вода/нефть, сопротивление потоку может быть вызвано деформацией и перестройкой структур тонких пленок жидкости, образующихся между каплями [183]. Это сопротивление потоку увеличивается по мере истощения скважин и увеличения количества воды, извлекаемой вместе с нефтью (до 90% от общего объема добычи). Этот высокий процент воды происходит как от воды, естественно содержащейся в пласте, так и от воды, закачиваемой в нефтяные пласты для повышения давления и повышения нефтеотдачи [184]. Чтобы противодействовать проблемам, вызванным наличием эмульсий вода/нефть при добыче сырой нефти, используют добавки, называемые эмульсионными уменьшителями вязкости, для уменьшения кажущейся вязкости жидкости, что делает процесс добычи более эффективным. Эти добавки имеют двойную химическую структуру: гидрофильную, которая взаимодействует, в основном, с молекулами воды, а другую липофильную, имеющую большее сродство с нефтяной фазой [185].

С развитием нанотехнологий появляются новые данные о наноэмульсиях и микроэмульсиях, имеющие различные области применений. В последние годы в различных исследованиях изучалось формирование, характеристика и применение этих систем во многих областях науки и технологий. В частности, в случае нефтедобывающей промышленности, наиболее изученными областями применения микроэмульсий являются повышение нефтеотдачи [186] и деэмульгирование эмульсий типа «вода-нефть» [187].

Микроэмульсия - термодинамически стабильная дисперсия, которая является макроскопически монофазной. Микроэмульсии могут состоять из изотропных смесей нефти, воды и поверхностно-активного вещества, часто в сочетании с поверхностно-активным веществом, стабилизированным межфазной пленкой, состоящей из поверхностно-активного вещества и образующей капли с диаметром в диапазоне от 5 до 100 нм [179]. Они образуются самопроизвольно, когда водная фаза, нефть и поверхностно-активное вещество вступают в контакт и обладают способностью объединять большие количества двух несмешивающихся жидкостей в одну гомогенную фазу [185]. Наноэмульсии находятся в виде мелких капель в дисперсной фазе, как и микроэмульсии. Однако, в отличие от микроэмульсий, они кинетически стабильны и не нуждаются в сохранении в присутствии поверхностно-активного вещества.

Асфальтены и вязкость нефти

Один из традиционных подходов к оценке сырой нефти основан на измерении ее плотности и классификации как легкой или тяжелой. Легкая нефть может быть очень вязкой из-за образования коллоидной структуры из кристаллизующихся компонентов (линейных алканов), что приводит к созданию твердой структуры. С точки зрения реологии это является причиной предела текучести, который препятствует транспортировке нефти. Когда температура легкой нефти повышается выше температуры плавления (WAT), коллоидная структура исчезает, и вязкость резко уменьшается [188]. Вязкость тяжелой нефти, напротив, всегда высока и непрерывно уменьшается с повышением температуры. Нефть является многокомпонентной системой, которая включает тысячи отдельных соединений, которые традиционно классифицируются в несколько сложных групп. Наиболее популярным является метод разделения на четыре группы: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены [189]. Существует корреляция между вязкостью сырой нефти и относительными уровнями этих химических групп: вязкость нефти увеличивается вместе с долей смолы и асфальтенов с высокой молекулярной массой. Плотность этих групп намного выше, в результате происходит переход от низкой к повышенной вязкости в соответствии с увеличением плотности (переход от легкой к тяжелой нефти). Кроме того, было обнаружено, что более плотные, более полярные, с более высокой молекулярной массой, более вязкие, смещенные в красный цвет флуоресцентные вещества были последовательно ранжированы следующим образом: гептан асфальтены - пентан асфальтены - смолы – мальтены [190]. Здесь стоит упомянуть, что определение «асфальтенов» довольно условно. Обычно их определяют путем экстракции как соединения, растворимые в толуоле, но осаждаемые из сырой нефти пентаном или гептаном [191]. Смолы обычно определяют как фракцию десасфальтированной нефти, которая нерастворима в сжиженном пропане, но растворима в пентане или гептане. Существуют различные методы разделения смол и асфальтенов путем их экстракции или осаждения [189-191]. Однако в каждом случае, фактически, отдельный продукт представляет что-то свое. Например, смолы подразделяются на нейтральные и кислотные типы, содержащие сульфоксидные или карбоксильные группы, или на тяжелые и легкие типы в зависимости от молекулярной массы и количества ароматических колец. В каждом случае количество смолы приводится в виде фракции, полученной тем или иным способом. Некоторые авторы рассматривают смолы как фракцию, отделенную пентаном, в то время как другие рассматривают пентановые смолы как асфальтены. Учитывая, что существуют стандартные методы разделения асфальтенов с гептаном и пентаном (а смолы обычно отделяются от

десасфальтизированной нефти), любое деление на асфальтены и смолы является довольно условным. Пропан, пентан и гептан являются неполярными растворителями; межмолекулярное взаимодействие увеличивается непосредственно с молекулярной длиной. Смолы отделяются от сырой нефти с использованием более плохих растворителей, чем для асфальтенов. Таким образом, одновременно смолы и асфальтены осаждаются из нефти, обработанной пропаном в то время, как только часть асфальтенов отделяется от нефти, обработанной деканом или смесью гептан / толуол [190]. Кроме того, менее растворимые асфальтеновые фракции имеют более высокую плотность, более высокую молекулярную массу и более высокие точки кипения [192].

Асфальтены являются компонентом сырой нефти с самой высокой молекулярной массой. Они условно определены как фракции, нерастворимые в пентане или гептане; их присутствие в тяжелой нефти обеспечивает ее высокую вязкость. Поэтому удаление асфальтенов является одним из наиболее эффективных методов снижения вязкости нефти. Очевидно, что химическая структура осажденных фракций зависит от выбранного растворителя, но может быть не важно с практической точки зрения. Действительно, даже объединение нескольких тысяч соединений в одну группу под названием «асфальтены» продиктовано только удобством. Эксперименты показали, что асфальтены могут быть осажжены при использовании растворителя с параметром вязкости ниже 16.5 МПа, который следует добавлять в достаточном избытке по отношению к сырой нефти [191]. При уменьшении параметра растворимости количество осажденных асфальтенов увеличивается, а применение кремнийорганического соединения позволяет отделить 25% тяжелых компонентов (но только 5.5% и 7.5% при использовании диэтилового эфира и гептана соответственно). В зависимости от типа осадителя асфальтены имеют различный химический состав, что позволяет регулировать состав осажденной фракции в пределах широкого диапазона [189]. Использование осадителя с более низким параметром растворимости увеличивает количество осажденных ароматических соединений и сульфидных групп. Осадители с разветвленной структурой обеспечивают асфальтены с преобладанием нафтеновых периферических групп, тогда как осадитель с длинными линейными цепями дает в основном асфальтены с разветвленными концами; осадители с короткими линейными цепями дают асфальтены с длинными линейными углеводородными цепями. Осажденные асфальтены, очевидно, имеют различную среднюю молекулярную массу. Поэтому их влияние на реологические свойства нефти различно [192]. Растворы асфальтенов могут быть как разбавленными, так и концентрированными, и их концентрация увеличивается с увеличением уровней этих асфальтенов в сырой нефти. Вязкость растворов одинаковой концентрации также имеет тенденцию к увеличению доли асфальтенов, осажденных на более низких уровнях. Увеличение концентрации асфальтена в тетралине (в

качестве модельной системы) приводит к переходу из ньютоновской жидкости через вязкоупругий слой в гелевую систему из-за стеклования асфальтена [190]. Реология асфальтенов в некоторых аспектах напоминает растворы полимеров, хотя в первом случае эластичное плато отсутствует. Чем больше снижение вязкости достигается путем деасфальтизации, тем больше асфальтенов удаляется из тяжелой нефти. Снижение вязкости может быть довольно значительным, особенно при низких температурах. Эффективность удаления асфальтенов зависит от выбора осадителя, который обеспечивает средства контроля вязкости. В действительности снижение вязкости, достигаемое деасфальтизацией, может сочетаться с удалением воды и твердых примесей из эмульсий вода-в-масле. Разбавление нефти осадителем приводит к уменьшению плотности, что вместе с уменьшением вязкости обеспечивает быстрое удаление воды и твердых частиц. Кроме того, асфальтены стабилизируют капли эмульсии от слияния [193], а их осаждение дополнительно способствует обезвоживанию. Стоит также отметить, что сжиженный газ с необходимым параметром растворимости может играть роль осадителя с меньшей энергоемкостью. Между тем осажденные асфальтены не следует рассматривать как ненужные отходы: их концентрированные растворы вязкоупругие, что означает возможность использования в качестве прядильного раствора [194].

1.2.2 Кислотность

С ростом потребности в энергии и истощении источников обычной сырой нефти, сырая нефть с повышенной кислотностью становится важным сырьем из-за большим объемов, доступных для добычи, и относительно низкой цены [195]. Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеновых, карбоновых и гидроксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера. Из перечисленных соединений нафтеновые кислоты играют доминирующую роль [196]. Наряду с моноциклическими нафтеновыми кислотами в нефтях содержатся и полициклические кислоты с двумя и более циклами в молекуле. Жирные кислоты, фенолы и другие кислые вещества присутствуют в нефтях в незначительных количествах, но все же их содержание сказывается на величине общей кислотности. Исходя из этого, кислотность нефти и ее продуктов принято выражать не в содержании тех или иных кислых веществ, а в массе щелочи, идущей на нейтрализацию всех кислых органических соединений и отнесенной к единице массы или объема анализируемого нефтепродукта или нефти [197].

Нафтеновые кислоты (НК) являются основными соединениями, ответственными за высокую кислотность сырой нефти [196]. Количество НК в сырой нефти можно определить количественно по количеству мг КОН, используемого для нейтрализации одного грамма нефти,

то есть общей кислотности. Сырая нефть с кислотностью более 0.5 мг КОН/г нефти классифицируется, как кислая [198]. НК представляют собой смесь моноциклических и полициклических карбоновых кислот с небольшим количеством ациклических кислот [199]. Химическое определение НК — это группа алифатических органических карбоновых кислот, которые содержат одно или несколько ароматических колец. НК естественным образом присутствуют в сырой нефти и подземных водах, связанных с битумными отложениями. Концентрация НК в сырой нефти может достигать 4 мас. % [198]. Присутствие НК в сырой нефти вызывает множество проблем для нефтеперерабатывающей промышленности: помимо образования значительного количества опасных сточных вод во время добычи, НК провоцируют коррозию оборудования нефтеперерабатывающих заводов, транспортных трубопроводов и резервуаров, увеличивая эксплуатационную стоимость этих систем [200]. Кроме того, химические структуры НК позволяют им действовать в качестве поверхностно-активных веществ, вызывая образование относительно стабильной эмульсии, затрудняющей отделение воды от нефти [201]. Кроме того, они провоцируют образование пены в установках очистки и выщелачивающих катионов (таких как Ca^{2+} , Na^{+}) в процессе обессоливания, тем самым дезактивируя катализаторы. Кроме того, наличие высококонцентрированных НК, содержащихся в нефти, снижает качество сырой нефти и её цену, а также резко увеличивает токсичность сточных вод нефтеперерабатывающего завода, что делает их непригодным для сброса [200].

Главной задачей для нефтяной промышленности является изоляция НК от сырой нефти. НК представляли интерес в нефтяной промышленности с момента первого наблюдения их коррозионного действия на оборудование НПЗ в 20-х годах XX в. [202]. Помимо проблем, вызванных с коррозией оборудования, больше опасений вызывает вопрос о воздействии НК на окружающую среду. 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 [203].

Удаление нафтенновых кислот

Удаление нафтенновых кислот (НК) из сырой нефти считается одним из важнейших процессов в переработке тяжелой нефти. Современные промышленные методы нейтрализации действия НК основаны на разбавлении или использовании щелочной обработки для уменьшения кислотности тяжелой сырой нефти [204], но ни один из этих подходов полностью не удовлетворяет нынешним тенденциям нефтедобычи и нефтепереработки. Например,

смешивание сырой нефти с высокой кислотностью с нефтью с низким показателем кислотности может снизить содержание НК до приемлемого уровня, но при этом кислоты все еще остаются в нефти и их разрушающее действие не прекращается. Щелочная обработка может существенно снизить количество НК, однако, в этом процессе образуется значительное количество щелочных сточных вод и эмульсий, которые также необходимо подвергать обработке. Каталитическому удалению НК уделяется серьезное внимание: так сообщалось, что катализатор на основе переходного металла может уменьшить кислотность сырой нефти в атмосфере водорода, но этот процесс требует его большого количества [205]. Динг и соавторы [206] использовали оксиды щелочноземельных металлов, которые катализируют разложение НК в сырой нефти и существенно снижают ее кислотность через реакцию декарбоксилирования с использованием оксида цинка (ZnO) в качестве катализатора, однако этот метод является разрушительным для других соединений нефти. Шоаими и соавторы [207] использовали оксиды кальция и бария в качестве основных катализаторов и аммонизированный этиленгликоль в качестве реагента для удаления НК из сырой нефти; к сожалению, этот метод требует высокой концентрации этиленгликоля для весового снижения кислотности. Кроме того, использование системы аммиак-этиленгликоль ограничено для сырой нефти с более низким значением кислотности. Каталитическая этерификация также была предложена Вонг и соавторами [208] для удаления НК из образца сырой нефти путем преобразования НК в нафтенатный эфир с использованием катализатора оксида олова (SnO). Однако этот метод требует высокой температуры реакции для успешной каталитической этерификации.

1.2.3 Элементный состав

Элементный состав нефти определяется на основании данных о процентном содержании основных пяти химических компонентов нефти - углерода, водорода, кислорода, серы и азота, содержание которых в значительной мере предопределяет товарные качества нефти. Углерод является основным элементом, который входит в состав всех горючих ископаемых и по распространенности в космосе занимает третье место после водорода и гелия. Несмотря на то, что его кларк в земной коре по массе невелик (всего 0,23%), а по распространенности этот элемент занимает лишь 11 место, именно природные горючие вещества (нефть, битум, торф, уголь и т. д.) являются концентраторами углерода. Нефть отличается от других горючих веществ достаточно высоким содержанием углерода, которое варьируется от 78-79.5 до 86.7 % [160].

Содержание водорода в нефти составляет 11.0 - 14.5%. Таким образом, суммарное содержание углерода и водорода в нефти может достигать 88 - 98%. Содержание азота в нефти

редко превышает 1 - 1.7%, оно снижается с ростом глубины залегания нефти. Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях нефти, особенно в тяжелых остатках. Обычно азотсодержащие соединения делят на две большие группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения. Азотистые основания сравнительно легко выделяются минеральными кислотами и поэтому наиболее изучены, нейтральные азотистые соединения нефти представлены конденсированными производными пиррола и амидами кислот. С увеличением температуры кипения нефтяных фракций увеличивается содержание в них нейтральных азотистых соединений и падает содержание основных. Азотсодержащие соединения являются сильнейшим ядом для катализаторов процесса гидрокрекинга. Считают, что высокомолекулярные азотистые соединения прочно адсорбируются на кислотных центрах, блокируя их и понижая тем самым расщепляющую способность катализатора [161].

Содержание кислорода в нефти варьируется от 0.02 до 3.6%. Обычно он входит в состав наиболее распространенных кислородсодержащих соединений, которыми являются кислоты и фенолы. Они могут быть выделены из нефти или ее фракций обработкой щелочью. Их суммарное количество обычно оценивают кислотным числом (количество мг КОН, пошедшего на титрование 1 г нефтепродукта). Содержание веществ с кислыми свойствами также, как и всех кислородсодержащих соединений, убывает с возрастом и глубиной нефтяных залежей [162].

Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Она встречается в свободном (самородном) состоянии и связанном виде. В нефти содержание серы может составлять от 0.1 до 7.0%. Оно колеблется от сотых долей процента до 14% (месторождение Роуэлл Пойнт, США). В последнем случае почти все соединения нефти являются серосодержащими. Количество серы в некоторых сортах нефти едва составляет несколько сотых процента. Например, в обыкновенной бакинской нефти оно достигает всего лишь 0.06%. Как и кислородсодержащие соединения нефти, серосодержащие неравномерно распределены по ее фракциям. Обычно их содержание увеличивается с повышением температуры кипения [163]. Однако в отличие от других гетероэлементов, содержащихся в основном в асфальто-смолистой части нефти, сера присутствует в значительных количествах в дистиллятных фракциях. В нефтях сера встречается в виде растворенной элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода и азота в различных сочетаниях [164]. Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке, так и при использовании нефтепродуктов. Они отрицательно влияют как на процессы нефтепереработки, так и на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов, сернистые соединения могут

вызвать временное обратимое отравление катализаторов, которое при длительном воздействии сернистых соединений зачастую бывает необратимым. Отравление сернистыми соединениями избирательно ведет к падению активности катализатора лишь в отношении реакций ароматизации углеводородов, при этом возрастает расщепляющее действие катализатора. Снижение скорости реакции ароматизации, с одной стороны, и усиление реакций распада, с другой, вызывает нарушение селективности процесса, ослабление гидрирующей функции катализатора ведет за собой также более быстрое закоксовывание катализатора [2-6].

1.2.4 Химический состав

В последние годы поставки парафиновой сырой нефти на нефтеперерабатывающие заводы значительно выросли, что является следствием увеличения добычи вязких нефтей [209]. Эти парафиновые нефти могут создавать значительные проблемы для последующей переработки. Исследования показали, что парафиновые фракции, содержащие даже небольшое количество асфальтенов, имели относительно высокие показатели загрязнения. Кроме того, легкие парафиновые нефти обычно смешиваются с более тяжелыми неочищенными нефтями и, следовательно, могут потенциально вызывать осаждение асфальтенов. Присутствие парафиновых углеводородов усиливает образование стабильных эмульсий во время процесса обессоливания и снижает эффективность обессоливания [210]. Дальнейшее загрязнение также можно ожидать на нефтеперерабатывающих предприятиях в результате взаимодействия парафин-асфальтен. Анализ отложений, извлеченных из резервуаров, показал, что парафины и асфальтены часто осаждаются вместе, образуя композитный материал. Аналогичная ситуация была отмечена при калориметрическом анализе восковых и асфальтеновых отложений из нефтяных скважин, где в составе осадка преобладают парафины с более чем 40 атомами углерода [210]. Взаимодействие парафинов и асфальтенов в сырой нефти было предметом многочисленных исследований в последние два десятилетия, которые позволили понять, как асфальтены влияют на температуру плавления [211], реологические свойства [212] и кристалличность парафинов [213]. Кроме того, парафины могут изменять свойства асфальтенов [188]. Например, они могут ускорить растворение асфальтенов и изменить их стабильность [190]. Асфальтены и парафины образуют твердые сложные системы, образование которых, по-видимому, зависит главным образом от свойств асфальтенов и в меньшей степени от состава парафинов [185]. Исследования растворения композитов показали, что присутствие восков может ускорить скорость растворения асфальтенов. Это явление можно объяснить взаимодействием периферических алкильных цепей в асфальтеновых агрегатах и восках. Взаимодействие увеличивает объем алкильных слоев, окружающих асфальтеновые

полиароматические ядра, а набухание улучшает растворение твердых веществ. Калориметрические исследования [214] показали, что смешивание н-алканов с асфальтенами является экзотермическим процессом, что объясняется захватом н-алканов в алифатической оболочке, образованной периферическими алкильными цепями асфальтенов. Улавливание алканов во внешней оболочке асфальтенов облегчает зарождение и осаждение восков, что может изменить стабильность асфальтенов и вызвать флокуляцию. Хорошо известно, что алканы осаждают асфальтены, а количество и характеристики осажденных асфальтенов зависят от растворителя алкана, а также от других переменных, которые включают, соотношение алкан / образец, время контакта, и температура. Исследования реальных и модельных систем, в которых смешивали изолированные асфальтены и алканы/парафины [215], привели к заключению, что асфальтены и парафины взаимодействуют синергетически.

Анализ нескольких парафиновых неочищенных нефтей выявил присутствие асфальтенов в осажденной фазе, отделенной фильтрацией-центрифугированием. Эти асфальтены состоят из наименее растворимых компонентов, присутствующих в сырой нефти, на что указывают более высокие средние параметры растворимости, а асфальтены могут присутствовать в отложениях вместе с восками. Анализ отфильтрованных кеков, полученных при добавлении в сырую нефть пентан-асфальтенов, показывает, что разделение наименее растворимых асфальтенов, вероятно, является результатом малой растворяющей способности асфальтенов. Сравнение осажденных асфальтенов из сырой нефти показало, что теасфальтены, которые выпали в осадок в сочетании с парафиновыми кристаллами, имели более высокие параметры растворимости, чем те, которые были извлечены после добавления. Асфальтен, извлеченный после всплеска сырой нефти, изменился по мере старения сырой нефти: они обогащаются видами с более высоким параметром растворимости, что подтверждает гипотезу о селективном осаждении наименее растворимых асфальтенов в течение длительного периода времени [216].

Образование асфальтенов в термических процессах

Одним из нежелательных результатов термического крекинга тяжелых нефтей является образование новых асфальтенов и других более тяжелых продуктов в процессе термической конверсии. Образование асфальтенов вредно для последующих процессов, а их более высокое содержание увеличивает риск загрязнения и нестабильности продукта, а также нежелательно для процесса висбрекинга. Асфальтены считаются предшественниками образования кокса [217], они могут привести к преждевременному разделению фаз во время термического превращения. Нерастворимость частиц в нефти объясняется сочетанием высокой молекулярной массы и низкого содержания водорода, свойствами, которые также приписываются

асфальтенам. Одним из способов обеспечения более высокой конверсии при висбрекинге является предварительное удаление асфальтенов из подаваемой нефти путем деасфальтизации растворителем. Преимущество использования деасфальтизированной нефти сходит на нет во время висбрекинга, потому что новые асфальтены образуются во время термической конверсии [218]. Образование новых асфальтенов также было обнаружено в условиях гидроочистки остатков, что указывает на то, что они образуются в результате термического превращения и необязательно из-за недостатка доступного водорода. Было постулировано, что новые асфальтены образуются в результате реакций присоединения свободных радикалов во время термического превращения, и что увеличение молекулярной массы было основной причиной нерастворимости в нефти, а истощение водорода было вторичной причиной [219]. Существует связь между увеличением молекулярной массы и образованием нефтяного остатка (кокса) в нефти. Сообщается, что новые асфальтены, которые образуются в процессе термической конверсии, а также те, которые образуются в условиях гидроочистки остатков, имеют более низкую среднюю молекулярную массу, чем асфальтены в прямогонном битуме или нефти [220].

Некоторые промежуточные продукты, полученные в результате термического крекинга, более склонны к распространению цепи в результате реакций присоединения, чем в результате распространения или обрыва цепи в результате реакций переноса водорода. Чтобы оценить вклад реакций присоединения, в качестве модели реакционноспособных частиц, присутствующих в деасфальтизированной нефти или образованных в деасфальтизированной нефти путем термического превращения, использовали инден, имеющий олефиновую функциональную группу и обладающий свойствами ароматического соединения. Предполагается, что субструктура индена, присутствующая как часть более крупных молекул в деасфальтизированной нефти, подвергается реакциям присоединения свободных. Свободный радикал углерода, образующийся в результате переноса водорода из индена, находится как в бензильном, так и в аллильном положении, и это положение свободного радикала обеспечивает повышенную дестабилизацию асфальтенов. Более вероятно, что такие частицы будут образовываться и что дестабилизация будет сохраняться в течение более длительного времени. Фактически, образование более тяжелого продукта наблюдается с менее реакционноспособными материалами. Например, бифенил был основным продуктом термической конверсии разбавленного н-гексадекана в бензоле при 400–450°C и 14 МПа [221]. Крекинг н-гексадекана в присутствии алкилбензолов приводил как к продуктам присоединения алкилароматических соединений, так и к продукту присоединения олефинов к алкилароматическим соединениям, но не к продуктам присоединения только олефинов. Хотя

деасфальтизированное сырье, полученное из битума, не содержит индена, оно содержит частицы с комбинированными 5- и 6-членными кольцами [222].

Методы анализа асфальтенов

По мере того, как мировое производство обычной сырой нефти сокращается, тяжелые и сверхтяжелые сырые материалы становятся основным сырьем для нефтеперерабатывающих заводов для удовлетворения растущего спроса на топливо, уделяется большое внимание определению физических, химических и структурных свойств асфальтенов с использованием большого разнообразия традиционных и передовых аналитических методов [223, 224]. В литературе сообщается о характеристиках асфальтенов с использованием широкого спектра аналитических и спектроскопических методологий.

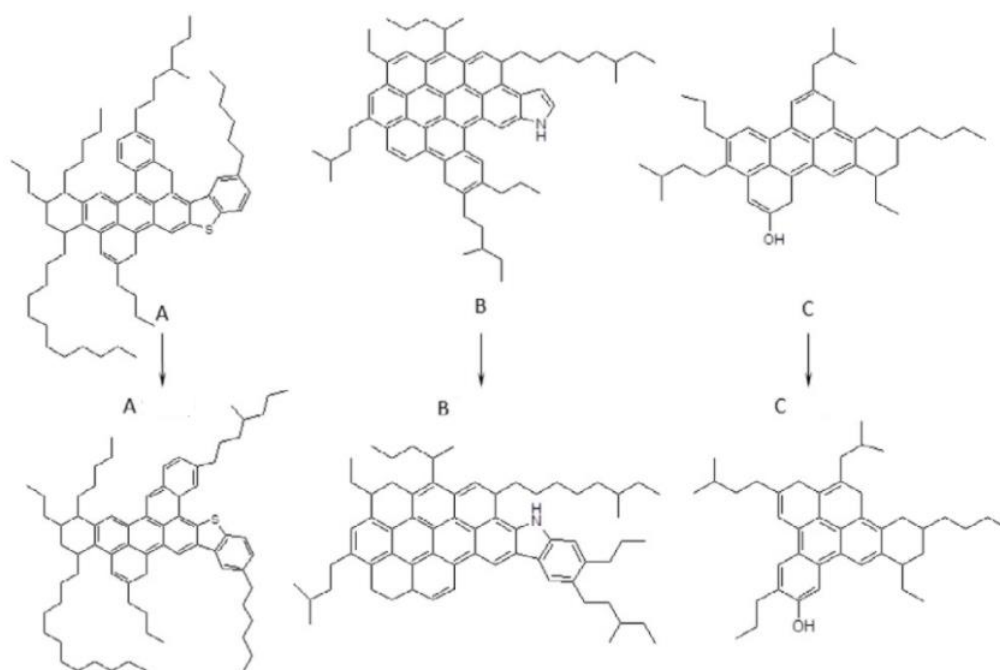


Схема 4. Изменение структуры фрагментов асфальтенов

Методами, часто используемыми для характеристики асфальтенов, являются, среди прочих, ИК, ЯМР, СОЭ, масс-спектропия, электронная микроскопия. Использование конкретной методики зависит главным образом от цели исследования. Например, Вонг и Йен [226] использовали ЭПР для изучения способности микроволновой энергии вызывать диссоциацию макроструктуры асфальтенов нефти. Леон и соавт. [227] использовали элементный анализ и ЯМР для изучения возможных взаимосвязей между структурными параметрами асфальтенов, их самоагрегацией и нестабильным поведением сырой нефти.

Джоши и соавт. в работе [225] изучали характеристики асфальтенов с использованием методов оптического рассеивания. Широков и др. [228] сообщают о структурной характеристике четырех асфальтенов, полученных из сырой нефти Саудовской Аравии, с помощью дифракции рентгеновских лучей и метода ЯМР.

Элементный анализ асфальтенов

Количество асфальтеновой серы соответствует тенденции, наблюдаемой в случае никеля: чем тяжелее образец сырой нефти, тем выше количество асфальтеновых серы и никеля. Эта тенденция указывает на то, что количество серы в сырой нефти в основном соответствует содержанию серы в асфальтенах. Отношение H / C можно использовать в качестве параметра для определения ароматического характера асфальтенов: чем выше отношение H / C , тем ниже ароматичность. Более высокое атомное отношение H / C указывает на то, что асфальтены менее ароматичны. Более высокое значение отношения H / C асфальтенов можно объяснить более длинными алифатическими цепями, присутствующими в образце, что также вызывает низкое содержание гетероатомов (N и S), которые чаще встречаются в ароматических кольцах. Атомное отношение S / C , как правило, увеличивается по мере того, как нефть становится тяжелее, в соответствии с более высокой долей этого гетероатома в асфальтенах [160].

Суммируя материал, изложенный в главе 1.2 можно сделать следующие выводы:

- физико-химические параметры вносят значительный вклад в разработку технологических процессов обработки нефти:
- химический состав нефти непосредственно влияет на вязкость нефти
- одним из основных факторов, определяющих вязкость нефти, является содержание и строение асфальтенов
- содержание нафтеновых кислот является параметром, определяющим кислотность нефтяных фракций
- в ходе реакций окисления в нефти могут образовываться новые соединения, влияющие на некоторые физико-химические параметры

Все физико-химические параметры влияют на технологический процесс при переработке нефти. Принимая во внимание, что при окислительном обессеривании происходит заметное изменение химического состава нефти, следует учитывать вклад окислительной обработки в изменение основных физико-химических параметров и подбирать каталитические системы таким образом, чтобы их действие минимально затрагивало физико-химические свойства нефти.

2 Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и углеводородное сырье

При проведении исследований использовались следующие вещества: соли, содержащие металлы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 , $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 компании AldrichChemical, метилфенилсульфид (Aldrich, 99%), бензотиофен (Aldrich, 99%), раствор пероксида водорода (50%, PrimeChemicalsGroup), трет-Бутилгидропероксид (70%, Abcr), изомасляный альдегид (ЛенРеактив), муравьиная кислота (88% водный раствор, чда, Компонент-реактив), серная кислота (Сигма Тэк, хч), ортофосфорная кислота (Компонент-реактив, хч), ледяная уксусная кислота (хч), фосфорная кислота (хч), олеиновая кислота (хч), стеариновая кислота (хч), лауриновая кислота (хч).

Растворители для экстракции: метанол (хч), ацетон (ч), *N*-метилпирролидон (хч), *N,N*-диметилформамид (хч), метилэтилкетон (хч), ацетонитрил (хч), гексан (хч, ЭКОС-1), бензол (хч, ЭКОС-1)

Углеводородное сырье:

- прямогонная бензиновая фракция (содержание общей серы 2500 ppm, фракция 35 – 225°C, «МНПЗ», РФ);
- прямогонная дизельная фракция (содержание общей серы 9960 ppm, фракция 240 – 345°C, Нефть «МНПЗ»);
- нефть (содержание общей серы 1.37%, месторождения «Майорское», Оренбургская область, Россия);
- нефть (содержание общей серы 1.24%, Московский нефтеперерабатывающий завод, Москва, Россия);

2.2 Аналитическое оборудование

Контроль чистоты исходных веществ и продуктов реакций осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл-2000М» с ПИД, колонка – стеклянный капилляр, $l = 30$ м, $d = 0.32$ мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100 до 250°C, газ-носитель – азот.

Определение содержания серы в образцах до и после обессеривания проводили на рентгеновском энергодисперсионном анализаторе серы АСЭ-2 ОАО «НПП Буревестник» с относительной погрешностью не более 5%, диапазон определяемых концентраций от 50 до

50000 ppm. Для калибровки прибора использовали государственные стандартные образцы (ГСО) с содержанием серы 10, 50, 1000, 50000 ppm фирмы «НефтьСтандарт». Пределы основной относительной погрешности 0.5%.

Элементный анализ нефти определяли на анализаторе компании LECO серии CHN628 для получения данных о содержании азота, углерода и водорода в органических соединениях. Принцип действия основан на сжигании анализируемых образцов в печи сопротивления в токе чистого кислорода и последующем определении содержания газообразных оксидов углерода, серы и водорода методом инфракрасной спектроскопии и определения азота методом сравнения теплопроводностей газов. Точность измерений: углерод – 0.5%, водород – 1.0%, азот – 0.3%.

ИК-спектры сырых нефтей регистрировали при помощи прибора Nicolet IR200 FT-IR в диапазоне 500-4000 см⁻¹.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C, DEPT- регистрировали на спектрометре BrukerAvance 400 с рабочей частотой 400МГц. Использовали 2%-ные растворы образцов в дейтерохлороформе. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) по шкале относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта.

2.3 Методики окислительной обработки реального углеводородного сырья

2.3.1 Приготовление окислительной каталитической системы и окисление реального углеводородного сырья (сырой нефти)

Приготовление окислительной каталитической системы

Окислительная система состояла из окислителя (пероксид водорода, органические пероксиды), солей переходных металлов (молибдаты, вольфраматы, соли жирных кислот, нефтерастворимые соли) и кислот (муравьиная, уксусная, ортофосфорная, серная, жирные кислоты). К рассчитанному количеству окислителя (мольное соотношение S : окислитель от 1 : 1 до 1 : 10) добавляли рассчитанные количества солей, содержащих переходные металлы (вольфрамата натрия, ванадата натрия, соли жирных кислот и т.д.) , из расчета S : Me [металл] (по молям) = 1 : 0.02 (1 : 0.01, 1 : 0.05) и рассчитанное количество кислоты (серной кислоты, ортофосфорной кислоты, уксусной кислоты и т.д.) (мольное соотношение S : кислота = 1 : 1, 1 : 0.5, 1 : 2). Перемешивали в течение 5 минут.

Жидкофазное окисление углеводородного сырья

К 10-20 мл анализируемого образца нефти или нефтепродуктов добавляли полученный объем приготовленной заранее окислительной системы при мольных соотношениях равных S : окислитель : кислота : Me от 1 : 1 : 0.1 : 0.005 до 1 : 6 : 2 : 0.02. Реакцию проводили при постоянном перемешивании в открытой системе при температуре от 20°C до 80°C в течение 30 – 360 мин.

Извлечение продуктов окисления

К используемому объему окисленной нефти или нефтепродуктов добавляли равный объем экстрагента (метанол, ацетон, N-метилпирролидон, N,N-диметилформамид), содержащего 20% (об.) воды и проводили экстракцию в делительной воронке, итерацию повторяли от 1 до 4 раз. Первую и последнюю промывки проводили водой. При плохом разделении полученной гомогенной смеси использовали центрифугу (4000 об./мин., время 10 минут) Верхнюю очищенную углеводородную фазу анализировали на содержание общей серы и измеряли другие физико-химические параметры.

2.3.2 Окисление углеводородного сырья окислительной системой с кислородом воздуха в качестве окислителя

Приготовление модельных смесей индивидуальных сернистых соединений

Модельные смеси сернистых соединений содержали в себе 100-2000 ppm общей серы. В качестве сероорганического соединения был использован дибензотиофен. Растворы модельных смесей готовили растворением сернистых соединений в додекане.

Приготовление окислительной каталитической системы

Окислительная система состояла из альдегида (изопропил, изобутил), солей переходных металлов (молибдаты, вольфраматы). К рассчитанному количеству альдегида (0.00545 моль) добавляли рассчитанные количества солей, содержащих переходные металлы (вольфрамата натрия, ванадата натрия и т.д.), из расчета S : Me [металл] (по молям) = 1 : 0.02 (1 : 0.01, 1 : 0.05).

Жидкофазное окисление углеводородного сырья

В специальный реактор помещали заранее приготовленную окислительную каталитическую смесь, добавляя к ней 20 мл растворителя (ацетонитрил, ацетон) и 10 мл углеводородного сырья (нефть, газовый конденсат). Реакцию проводили при постоянном перемешивании в закрытой системе с обратным холодильником при температуре от 20°C до 80°C в течение 30 – 480 мин при потоке воздуха, направленного внутрь реакционной смеси, скорость потока 48 л/ч.

Извлечение продуктов окисления

К используемому объему окисленной нефти или нефтепродуктов добавляли равный объем экстрагента с добавлением 20 об. % воды и проводили экстракцию в делительной воронке, итерацию повторяли от 1 до 4 раз. При плохом разделении полученной гомогенной смеси использовали центрифугу (4000 об./мин., время 10 минут). После разделения водной и углеводородной фаз верхнюю очищенную углеводородную фазу анализировали на содержание общей серы и измеряли другие физико-химические параметры.

2.4 Методики определения физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов

Определение содержания асфальтенов в сырой и окисленной нефтях проводили по следующей методике: 5 – 10 г образца растворяли в 40-кратном количестве н-гексана и оставляли в темноте на 18 - 20 ч для выпадения асфальтенов. По истечении времени раствор фильтровали, осадок промывали гексаном до исчезновения масляных пятен на фильтре и пока стекающий с фильтра гексан не станет совершенно прозрачным. После этого осадок на фильтре растворяли в горячем бензоле, помещали его во взвешенную колбу и отгоняли бензол до получения постоянной массы колбы с погрешностью 0.01 % [17]. Содержание асфальтенов находили по формуле:

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

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

Определение кинематической и динамической вязкости нефти проводили по методике ГОСТ 33-2016 при помощи стеклянного вискозиметра при комнатной температуре. Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения в секундах определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при известной и постоянно контролируемой температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра. Динамическая

вязкость является произведением кинематической вязкости и плотности образца при той же температуре.

Плотность нефти определяли по ГОСТ 3900-85. Сущность метода заключается в погружении ареометра в нефть, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20°C.

Фракционный состав нефти определяли по ГОСТ2177-99 атмосферной перегонкой, разделяя полученные фракции на группы: бензиновая фракция ($T_{\text{кип.}}$ до 180°C), дизельная фракция ($T_{\text{кип.}}$ от 180°C до 350°C) и остаток, оставшийся после сбора двух фракций.

Кислотность нефтяных фракций определяли по ГОСТ 5985-79. Сущность метода заключается в титровании кислых соединений нефти или нефтяной фракции спиртовым раствором гидроокиси калия в присутствии цветного индикатора (нитрозинового желтого) и определении кислотности, выраженной в мг КОН/100см³. Сходимость 0.2. Результаты испытания округляют до первого десятичного знака.

3 Обсуждение результатов⁴

3.1 Окислительное обессеривание нефти месторождения Майорское (ММ)

Для изучения окислительного обессеривания сырой нефти и влияния окислительной обработки на ее физико-химические свойства были выбраны два типа нефтей: Майорского месторождения (таблица 1) и предоставленная, Московским НПЗ (таблица 10), отличающихся содержанием серы, вязкостью, плотностью, содержанием асфальтенов и т.д. Нефть МНПЗ является смесью нефтей различного состава и различных физико-химических свойств, поступивших на переработку на Московский нефтеперерабатывающий завод.

На начальном этапе подбирали каталитическую систему для окислительной обработки нефти месторождения Майорское (Оренбургская область, Россия). Данная нефть относится к классу сернистых, асфальтеновых, утяжеленных. Основные физико-химические показатели нефти приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические показатели нефти месторождения Майорское.

Наименование показателей	Исходная нефть
Плотность, кг/м ³	864.5
Кинематическая вязкость, сСт	1.1
Динамическая вязкость, мПа•с	1
Содержание общей серы, ppm	13700
Содержание меркаптанов, ppm	26
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас. %	2.7
Содержание воды, об. %	0.6

⁴При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

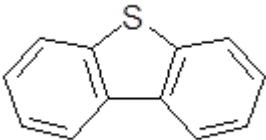
- 1) Федоров Р.А., Акопян А.В., Балакин И.С., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Влияние окислительной обработки на физико-химические свойства сырых нефтей // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2019. – Т. 60, № 4. – С. 263-269.
- 2) Fedorov R.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. 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.
- 3) 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.

3.1.1 Влияние состава окислительной каталитической системы на степень удаления общей серы

Окислитель

Составы окислительных смесей подбирались на основе литературных данных по окислительному обессериванию различных нефтяных фракций [1-8, 15-21], 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 2 - Основные классы серосодержащих соединений нефти и нефтепродуктов [233]

Химическая формула	Название	Т _{кип.} , °С
S ⁰	Элементная сера	134 (Т _{плавл.})
H ₂ S	Сероводород	-60.7
RSH	Меркаптаны	6-500
CS ₂	Сероуглерод	46.3
R-S-R	Сульфиды	35-600
R-S-S-R	Дисульфиды	109-600
	Тиофены	84-600

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. Выбранное-начальное соотношение пероксида водорода к сере в ходе реакции окисления составляло 2 : 1, что соответствует стехиометрии полного окисления сульфидной серы до сульфонильной группы.

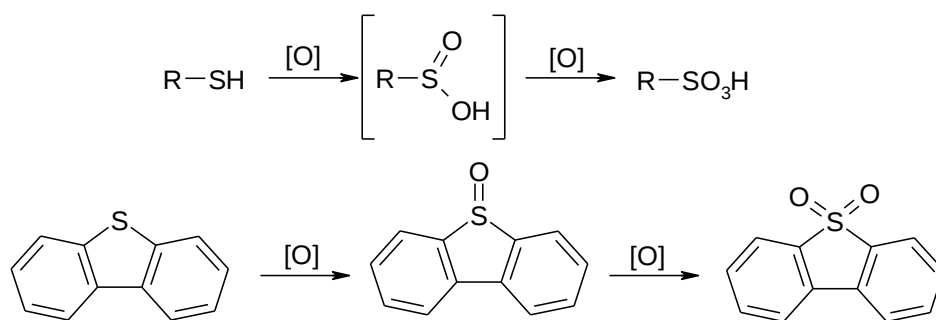


Схема 5. Окисление серосодержащих соединений нефти

В ходе работы исследовали влияние различных мольных соотношений пероксида водорода в окислительной смеси и общей серы на остаточное содержание серы в нефти.

Исходя из полученных данных (таблица 3) следует, что соотношение пероксид водорода:сера 4 : 1 в сочетании с 88% муравьиной кислотой (1 : 1 мольн.) и последующей многоступенчатой экстракцией позволяет проводить обессеривание, достигая уменьшения содержания серы в нефти с 13700 до 4200 ppm. Большее остаточное содержание серы в окисленной нефти в опытах с мольным соотношением 6 : 1 по сравнению с 4 : 1, позволяет сделать вывод, что избыточное количество пероксида водорода окисляет как соединения серы, так и углеводородные компоненты нефти (протекают побочные реакции окисления алкилароматических и асфальтосмолистых соединений), соответственно, и происходит нецелевой расход пероксида водорода и недостаточное окисление сернистых соединений.

Таблица 3 - Влияние количества пероксида водорода на процесс окислительного обессеривания нефти. Условия: 20°C, 2 ч, S : HCOOH = 1 : 1 (мольн.), концентрация H₂O₂ 50 об. %, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20% воды).

Мольное соотношение H ₂ O ₂ : S	Остаточное содержание серы, ppm
10 : 1	4600
6 : 1	4400
4 : 1	4200
2 : 1	4900
1 : 1	5900

Кислоты

Из литературных данных [4–5] известно, что окислительное обессеривание нефтяных фракций в кислой среде позволяет достигать существенно меньшего остаточного содержания серы в нефтепродуктах по сравнению с проведением окисления в нейтральной среде. В связи с этим исследовалось влияние различных кислот (органических и минеральных) на степень обессеривания исследуемой нефти: муравьиной, уксусной, серной и ортофосфорной.

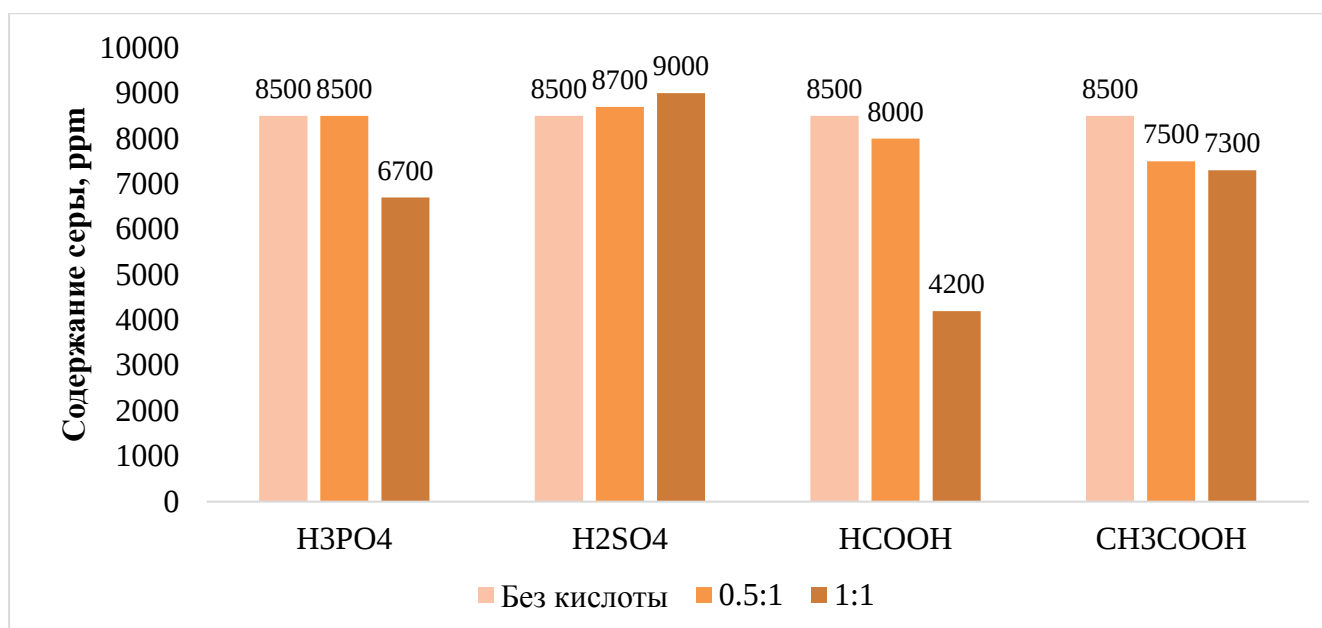


Рисунок 1. Зависимость остаточного содержания серы от применяемой кислоты. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(50%)= 1 : 4 (мольн.), концентрация H₂O₂ = 50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20% воды).

Таблица 4 - Константы диссоциации кислот [169]

Кислота	pK
Ортофосфорная	2.12
Серная	1.9
Муравьиная	3.75
Уксусная	4.76
Олеиновая	5.31
Стеариновая	5.4

Согласно полученным данным (рисунок 1), добавление к пероксиду водорода 88% муравьиной кислоты в мольном соотношении HCOOH : S = 1 : 1 позволяет снизить остаточное содержание серы в нефти до значения 4200 ppm. Экспериментальные данные показывают, что использование органических кислот предпочтительнее минеральных, это свидетельствует о том, что в связи с большей силой минеральных кислот при их добавлении в окислительную систему проходят побочные реакции (в меньшей степени окисляются серосодержащие соединения, в большей - углеводородные компоненты). 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 недостаточной силой (рК, см. таблица 4) уксусной кислоты. В нашем случае основными продуктами окисления серосодержащих соединений Майорской нефти по данным ИК спектроскопии являются сульфоны и сульфоксиды (рисунки 25-27). В спектрах можно обнаружить полосы, характерные для $-SO$ и $-SO_2$ групп (750 и 1220 см^{-1} соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений. Следовательно, происходит окисление тиафенов и сульфидов до сульфонов и сульфоксидов.

Катализаторы

При окислительной обработке нефтей отдают предпочтение жидкофазному окислению [6, 7, 11]. Применение гетерогенных катализаторов для окислительного обессеривания нефти связано с рядом трудностей: соединения металлов, находящиеся в нефти, 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 [75, 78, 108]. 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 вещества, содержащие ванадий, вольфрам, молибден, кобальт и железо, как наиболее часто используемые в окислительных процессах [25, 52, 83, 86, 107, 145], и подходящие для окисления серосодержащих соединений нефти.

Таблица 5 - Зависимость остаточного содержания серы от количества переходного металла. Условия: 20°C , 2 ч, $S : H_2O_2$ (50%): $HCOOH = 1 : 4 : 1$ (мольн.), исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20% воды). Mo – $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, W – $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, V – $NaVO_3$, Co – $CoCl_3 \cdot 6H_2O$, Fe – $FeCl_3$

Соотношение Me : S	Металл					Без металла
	Mo	W	V	Co	Fe	
1 : 50	9200	8000	9200	13500	9300	4200
1 : 200	6250	6400	6400	13400	8700	
1 : 500	5200	5600	5900	13500	8400	

Полученные данные (таблица 5) свидетельствуют о том, что добавление солей, содержащих металлы, существенно не влияет на снижение содержания общей серы (относительно результатов без соединения, содержащего металл); скорее всего это связано с тем, что в нефти также содержатся переходные металлы, которые способствуют разложению пероксокомплексов [50, 86, 160], следовательно, реакции окисления серосодержащих соединений замедляются. Кобальт и железо проявляют наименьшую активность при использовании содержащих их солей в каталитической смеси. В случае с кобальтом происходит активное разложение пероксида водорода, что наблюдается в ходе приготовления

окислительной каталитической смеси (выделение газа). Молибден, вольфрам и ванадий проявили одинаковую активность в каталитической смеси (содержание остаточной серы при использовании мольного соотношения металл к сере 1:500 примерно одинаковое).

Это позволяет сделать вывод о том, что относительно данного сырья возможно использование солей, содержащих молибден, вольфрам и ванадий, но нецелесообразно, так как остаточное содержание серы в сырье после обработки окислительной смесью без металла выше.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Экстракционное извлечение из окисленной нефти сернистых соединений напрямую связано с проблемой разделения органической и водной фаз. Для стабилизации дисперсной системы нефти и окислительной системы исследовали влияние ПАВ различного строения на процесс окисления серосодержащих соединений. ПАВ использовали для увеличения площади контакта двух фаз (окислительной системы и нефти), так как окисление проходит на границе раздела фаз. ПАВ используются при добыче нефти для увеличения нефтеотдачи пласта за счет гидрофобных свойств. 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.

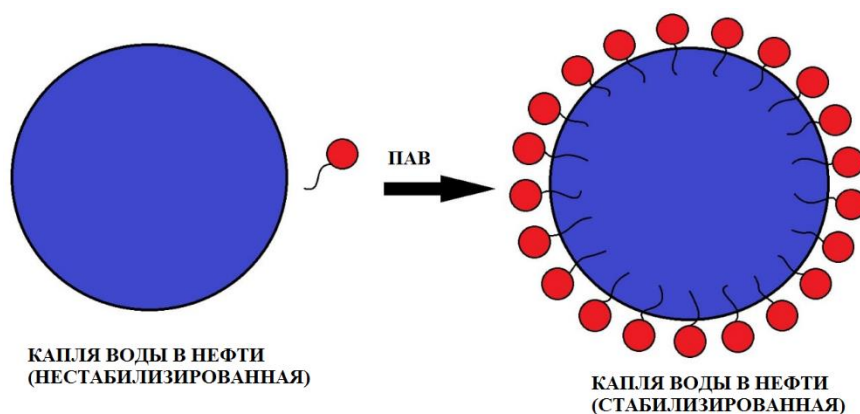


Схема 4. Действие ПАВ в системе нефть-вода

Добавка ПАВ в окислительную систему снижает межфазное натяжение воды на границе с нефтью. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются и фильтруются через сужения пор, что увеличивает скорость их разделения с водой. 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 ассоциатыасфальто-смолистых веществ, следствием чего является снижение степени агрегирования асфальто-смолистых веществ в растворе низкомолекулярных углеводородов и уменьшение вязкости нефти [229]. Окисление нефти проводили в присутствии ПАВ различной химической природы, в числе которых неионогенные оксид амина, SPAN-85, дакамид и амфотерный кокамидопропилбетаин, катионный катамин, анионный олеат натрия.

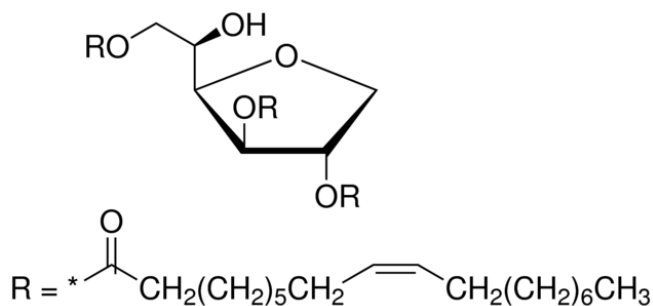


Рисунок 2. Структурная формула SPAN-85

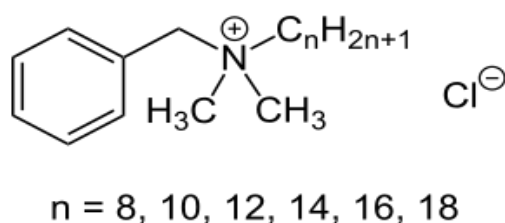


Рисунок 3. Структурная формула катамина

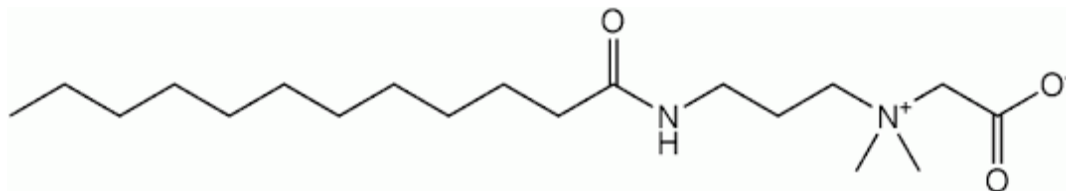


Рисунок 4. Структурная формула кокамидопропилбетаина

Таблица 6 - Зависимость остаточного содержания серы от химической природы применяемого ПАВ. Условия: 20°C, 2 ч, мольное соотношение $S : H_2O_2(50\%) : HCOOH = 1 : 4 : 1$, исходное содержание серы 13700 ppm, 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, ppm			
Оксид амина	6300	7450	8100	8600
Дакамид	7200	6800	7400	8100
Кокамидопропил- бетаин	8100	7900	8000	7500
Катамин	8300	6600	7000	7100
SPAN-85	3200	5100	6300	9600
Олеат натрия	7150	6800	7000	8000

Экспериментальные данные (таблица 6) показывают, что ПАВ любой химической природы позволяют снизить остаточное содержание серы в нефти. Содержание 0.1 мас. % оксида амина, 0.5 мас. % дакамида, 0.5 мас. % катамина и 1 мас. % олеата натрия снижает содержание серы до 6300, 6800, 6600 и 6800 ppm общей серы соответственно. Добавление 0.1 мас. % неионогенного ПАВ SPAN-85 в окислительную систему позволило уменьшить содержание серы до 3200 ppm. SPAN-85 представляет собой жидкий эмульгатор воды в нефти и стабилизатор эмульсии «окислительная система в нефти» и широко используется в качестве эмульгаторов системы Вода/Нефть [232]. Он также 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 результаты для неионогенного SPAN-85 связаны с тем, что он хорошо стабилизирует обратную эмульсию окислительная система–нефть, позволяющее повысить площадь контакта двух фаз и обеспечивающее 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 меньше, по

сравнению, с неионогенным ПАВ, что доказывает двойственность свойств в нефтеном отношении к ПАВ различных типов.

3.1.2 Подбор методов извлечения продуктов окисления

Экстракция

Для извлечения окисленных сернистых соединений из нефтяных фракций существуют два основных метода – адсорбция селективными сорбентами и экстракция подходящими по полярности растворителями. Нами для выделения фракции сульфоксидов и сульфонов из окисленной нефти действием избытка 50%-ного водного раствора пероксида водорода (мольное соотношение пероксид водорода : сера = 10 : 1) в присутствии муравьиной кислоты были выбраны два подхода, в числе которых: а) экстракция из неразбавленной нефти, б) экстракция из разбавленной нефти гексаном. 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 сернистых соединений при их выделении.

Избыток пероксида водорода используется для возможно более полного окисления серосодержащих соединений: для полного окисления сульфида до сульфона по стехиометрии требуется две молекулы пероксида водорода на один атом серы, применение избытка окислителя нивелирует возможное его разложение в условиях окисления.

В ходе работы было исследовано влияние экстрагентов различной химической природы, таких как, ацетонитрил, метанол, ацетон, диметилформамид (ДМФА) и метилэтилкетон (МЭК) на остаточное содержание серы в нефти и отдельных фракциях.

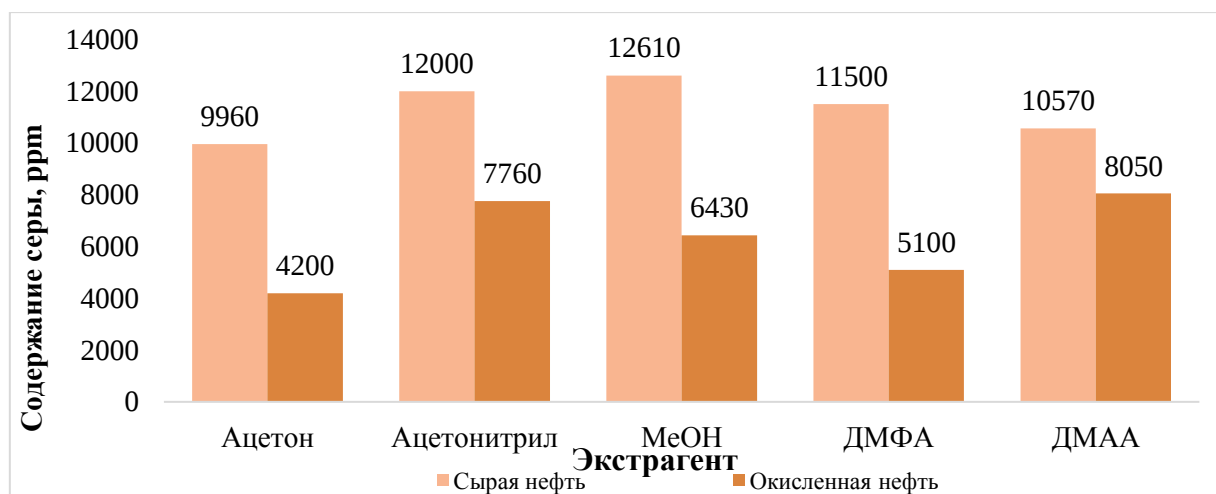


Рисунок 5. Зависимость остаточного содержания серы от природы экстрагента. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (50%): HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Исходное содержание серы 13700 ppm

Таблица 7 - Влияние экстракционного извлечения ацетоном на остаточное содержание серы в нефтяных фракциях. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об.% воды). Исходное содержание серы 13700 ppm

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

Полученные данные (рисунок 5, таблица 7) показывают, что использование ацетона в качестве экстрагента позволяет наиболее избирательно, по сравнению с другими растворителями, извлекать окисленные серосодержащие соединения из нефти и уменьшает остаточное содержание общей серы в нефти до 6300 ppm. Применение N,N-диметилформамида менее эффективно и позволяет достичь величины 6760 ppm остаточной серы, что обеспечивается полярностью извлекаемых окисленных сернистых соединений. Полученные данные свидетельствуют также, что экстракция метилэтилкетонном более избирательна, по сравнению с ацетоном, однако использование ацетона, по сравнению с метилэтилкетонном, предпочтительнее из-за его доступности и простоты регенерации ацетона.

Ввиду повышенной вязкости нефти Майорское перед экстракцией разбавляли гексаном, этот же прием применим и к окисленной нефти.

Таблица 8 - Влияние экстракции на остаточное содержание серы в нефти. Условия: 20°C, 6 ч, S : H₂O₂(50%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). Исходное содержание серы 13700 ppm

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

Согласно полученным данным (таблица 8), 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 из разбавленной нефти, для которой результат хуже. При разбавлении нефти увеличивается коэффициент распределения, также изменяется фракционный состав за счет растворения гексана в нефти (данные ИК-спектров, рисунки 28, 31), поэтому при извлечении окисленных соединений из нефти использовали образцы, разбавленные гексаном (50 на 50 по объему).

Термические методы

В ходе работы были изучены различные термические способы извлечения окисленных сернистых соединений из нефти, окисленной в избытке 50%-ного водного раствора пероксида водорода (мольное соотношение пероксид водорода : сера = 10 : 1 для полноты окисления серосодержащих соединений) и муравьиной кислоты, в числе которых: термолиз в открытой системе, термолиз в закрытой системе (автоклаве). Термолиз позволяет снизить остаточное количество серосодержащих соединений без каталитических добавок за счет их термических превращений.

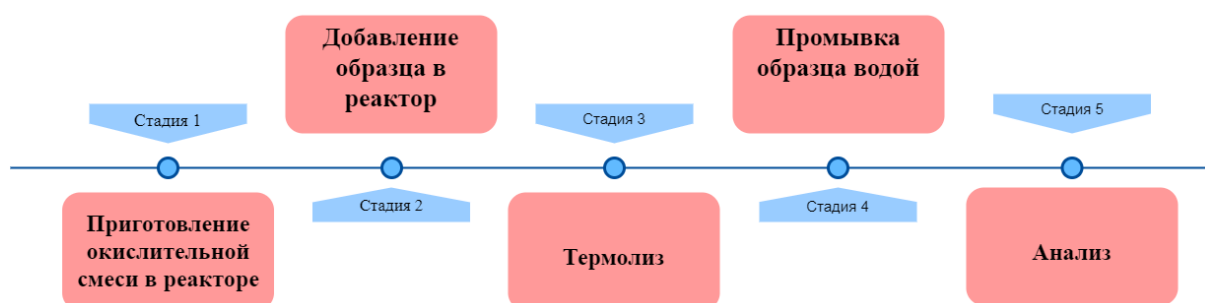


Схема 6. Термолиз окисленных серосодержащих соединений нефти

Таблица 9 - Влияние метода извлечения на остаточное содержание серы в нефти Майорское. Условия реакции: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). Условия термолиза в открытой системе: стеклянный реактор, 80°C, 6 ч. Условия термолиза в закрытой системе: плотно закрытый реактор из нержавеющей стали, 300°C, 6 ч.

Метод извлечения	Остаточное содержание серы, ppm	Содержание асфальтенов, мас. %
Исходное сырье	13700	2.7
Термолиз в открытой системе	11200	4.1
Термолиз в закрытой системе	9900	5.3

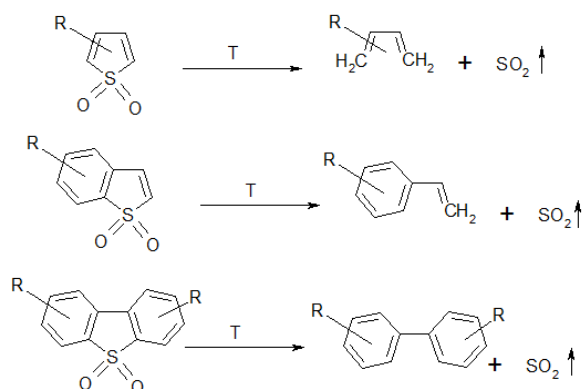


Схема 7. Термолиз окисленных соединений серы

Полученные данные (таблица 9) свидетельствуют, что применение термолиза в закрытой системе позволяет снизить содержание общей серы до 9900 ppm, что предпочтительнее термолиза в открытой системе. Однако, исходя из данных, полученных ранее (таблица 7, рисунок 5), в дальнейшем в качестве метода извлечения было принято использовать экстракцию растворителем.

Скорее всего, незначительное удаление серосодержащих соединений методом термолиза связано с разложением пероксида водорода при температуре термолиза (серосодержащие соединения не окисляются), а также со значительным присутствием в нефти соединений, кипящих при температуре выше 300°C (сульфиды, конденсированные тиофены и т.д.)

3.2 Окислительное обессеривание нефти МНПЗ

В качестве следующего объекта исследования использовали нефть, предоставленную «АО «Газпромнефть-МНПЗ» (Москва, Россия) с содержанием серы 1.24%. Основные физико-химические показатели нефти приведены в таблице 10. Данная нефть относится к классу сернистых, высокоасфальтеновых, тяжелых. 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 10 - Физико-химические показатели нефти МНПЗ

Наименование показателей	Исходная нефть
Плотность при 20°C, кг/м ³	872.7
Кинематическая вязкость, сСт	2.62
Динамическая вязкость, мПа•с	2.3
Содержание общей серы, ppm	12400
Содержание меркаптанов, ppm	8
Содержание асфальтенов, мас. %	5.6
Содержание воды, об. %	0.1

3.2.1 Влияние состава окислительной каталитической системы на степень удаления общей серы

3.2.1.1 Окислитель

Был исследован различный спектр окислителей в каталитической смеси для обработки нефти МНПЗ, среди которых: пероксид водорода [17,19], различные органические пероксиды [37, 46] и кислород воздуха [88].

Пероксид водорода

Первоначально в качестве окислителя был использован пероксид водорода, для которого была исследована зависимость остаточного содержания серы в нефти от концентрации пероксида и мольного отношения к сере, диапазон концентраций пероксида водорода составлял от 5 до 50 об. %

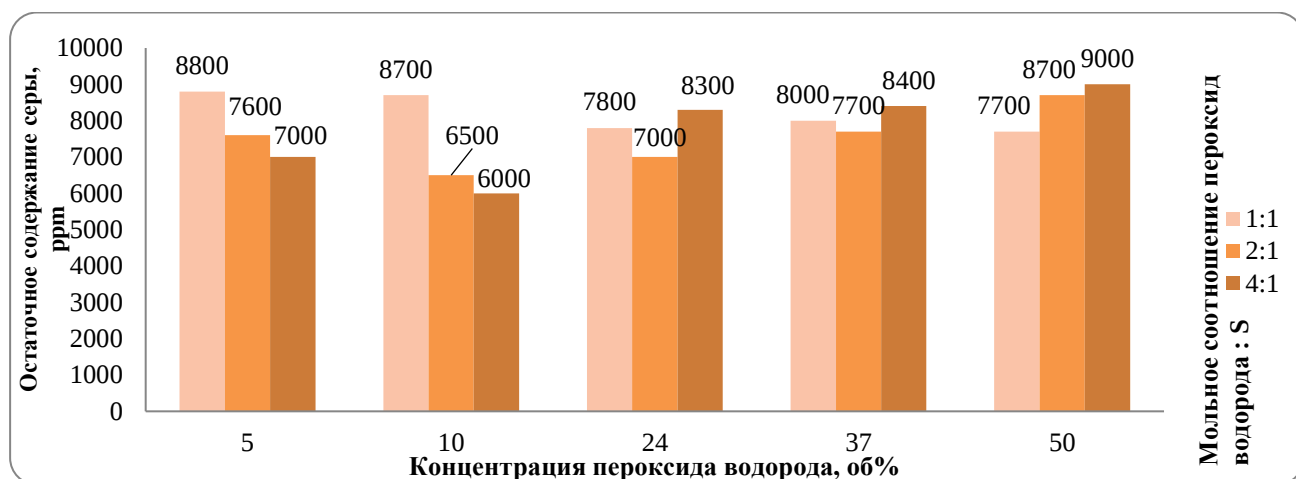


Рисунок 6. Зависимость остаточного содержания серы от концентрации и мольного соотношения пероксида водорода. Условия: исходное содержание серы 12400 ppm, S : HCOOH = 1 : 1 (мольн.), 2 ч., 20°C. Метод извлечения – промывка ацетоном (20 об. % воды)

Полученные результаты (рисунок 6) показывают, что для нефти МНПЗ использование пероксида водорода в концентрациях 10 об. % в 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.

Органические пероксиды

С целью расширения ассортимента используемых окислителей в качестве активных компонентов окислительной каталитической системы были взяты различные

алкилгидропероксиды, а именно третбутил-, дикумил- и бензоил-гидропероксиды, которые в более ранних работах показали свою эффективность в окислении различных сернистых соединений [37, 46].

Таблица 11 - Зависимость остаточного содержания серы от используемого алкилпероксида. Исходное содержание общей серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов - 5.6мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).

Пероксид	Количество	Добавки (мольное соотношение)	Условия	Остаточное содержание общей серы, ppm	Содержание асфальтенов, мас.%
Дикумил-	1 мас. %	S : Na ₂ MoO ₄ :олеиновая кислота = 1 : 0.02 : 1	20°C, 2 часа	8900	5.7
Дикумил-	1 мас. %	Только пероксид	20°C, 2 часа	9300	5.5
Дикумил-	0,5 мас. %	S : Na ₂ MoO ₄ :олеиновая кислота = 1 : 0.02 : 1	40°C, 4 часа	9100	5.6
Бензоил-	1 мас. %	Только пероксид	40°C, 2 часа	8400	5.9
Бензоил-	0,5 мас. %	Только пероксид	20°C, 2 часа	9200	5.5
Третбутил -	S : пероксид = 1 : 4 (мольн.)	Только пероксид	60°C, 2 часа	8400	5.3
Третбутил -	S : пероксид = 1 : 4 (мольн.)	S : Na ₂ MoO ₄ :олеиновая кислота = 1 : 0.02 : 1	60°C, 2 часа	7200	5.4

Экспериментальные данные (таблица 11) показывают, что при использовании трет-бутил-гидропероксида в окислительной каталитической смеси в сочетании с молибдатом натрия и олеиновой кислотой можно снизить остаточное содержание серы в нефти до 7200 ppm. Использование только одного трет-бутилгидропероксида без каких-либо добавок позволяет, в отличие от смеси с добавлением молибдата натрия, несколько снизить содержание асфальтенов в нефти, однако не обеспечивает должной степени обессеривания. На основе полученных данных (таблица 11) было более подробно изучено влияние мольного соотношения наиболее активного третбутил-гидропероксида к сере на остаточное содержание серы в тяжелой нефти и содержание асфальтенов после окисления. Диапазон мольных соотношений окислителя к сере составлял от 1 : 1 до 4 : 1, поскольку предыдущие исследования показали, что больший избыток пероксида не приводит к заметному уменьшению остаточного содержания серы в нефти.

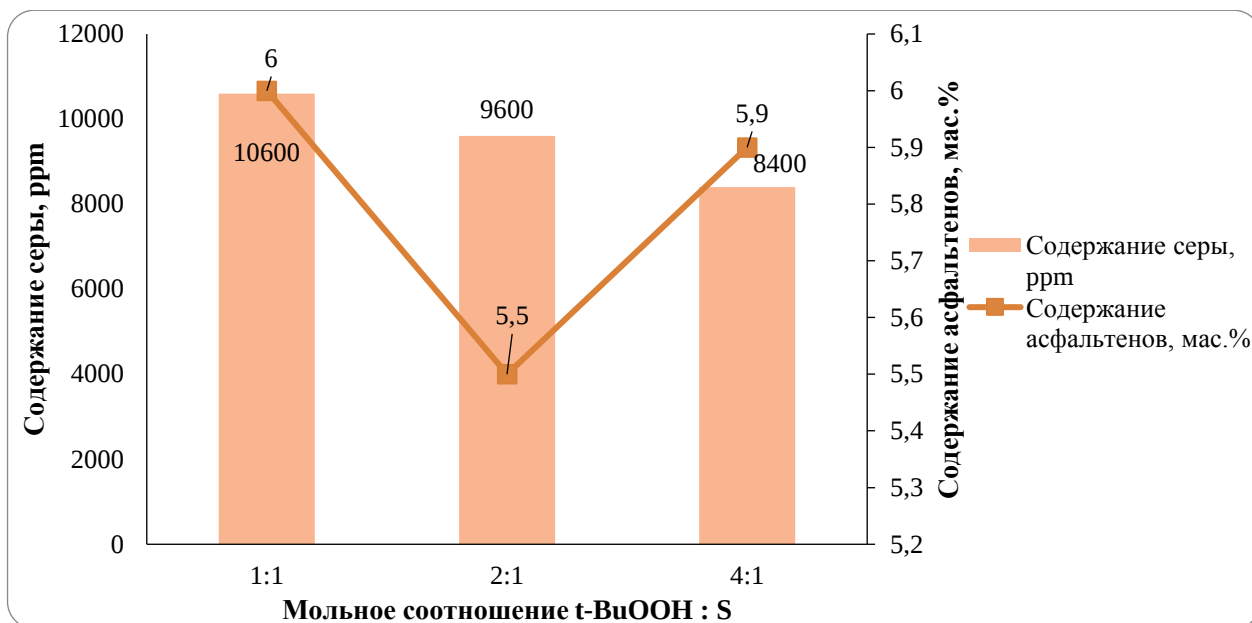


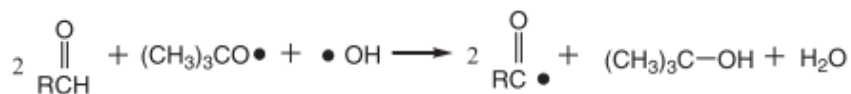
Рисунок 7. Зависимость остаточного содержания серы и содержания асфальтенов от количества *t*-BuOOH. Условия: 20°C, 2 ч. Исходное содержание общей серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов – 5,6 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).

Исходя из полученных данных (рисунок 7), можно сделать вывод, что увеличение содержания третбутил-гидропероксида в окислительной смеси благоприятно сказывается на остаточном содержании серы и физико-химических свойствах нефти (содержание асфальтенов, как параметр, влияющий на вязкость нефти).

Кислород

Использование окислительных систем на основе кислорода воздуха с добавлением альдегидов является эффективным для окисления индивидуальных сернистых соединений [88, 107, 111] и обессеривания некоторых нефтяных фракций. Механизм действия данной окислительной системы заключается в начальном образовании пероксирадикала из ацильного радикала под действием кислорода воздуха и дальнейшем окислении серосодержащих соединений пероксидом. Особенности использования кислорода воздуха является то, что образующийся алкилпероксид разлагается для высвобождения свободного радикала при температуре 35°C, свободный радикал инициатора реагирует с альдегидом, образуя ацильный радикал в жидкости, смешанной последовательно с альдегидом / воздухом / растворителем. Под действием воздуха ацильный радикал превращается в пероксирадикал. Перокси-радикал отрывает атом водорода от другой молекулы альдегида, образуя пероксид и другой ацильный радикал на стадии распространения цепи. Наконец, ДБТ окисляется до ДБТ-сульфопероксидом, которая удаляется путем ввода фазы растворителя [88].

Инициация



Распространение

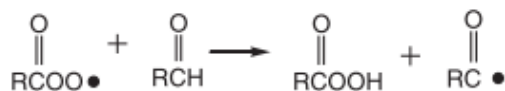
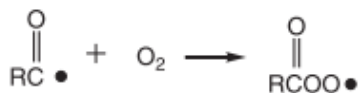


Рисунок 8. Предполагаемый механизм действия альдегида в окислительной системе

Данная окислительная система (таблица 12), с небольшими изменениями, была использована для окислительной обработки модельной смеси ДБТ в н-додекане (для подбора условий), дизельной фракции нефти МНПЗ и сырой нефти МНПЗ. В качестве активирующего альдегида использовали изомасляный альдегид в связи с его доступностью, средней длиной углеводородной цепи (хорошей растворимостью в нефти) и наличием данных об его успешном использовании в других окислительных процессах [88, 107, 111]. В работе было использовано несколько различных окислительных систем, как с добавками пероксида водорода, так и без, для определения вклада кислорода воздуха в окислительный процесс, а также влияния на физико-химические свойства обработанной нефти.

Таблица 12 - Влияние кислорода воздуха и количества реагентов на остаточное содержание серы в сырье. Время реакции 5 ч, 40°C, скорость потока воздуха 48 л/ч. Условия 1 - S : H₂O₂ : C₄H₈O = 1 : 0.1 : 0.1; Условия 2 - S : H₂O₂ : C₄H₈O = 1 : 1 : 1. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об.% воды).

Сырье	Исходное содержание серы	Система (Условия 1)	Система (Условия 2)	Система (Условия 1) без O ₂
Модельная смесь ДБТ	518	385	238	415
Дизельная фракция	9960	8500	7700	8700
Нефть	12400	11300	10100	11500

Таблица 13 - Влияние кислорода воздуха и количества реагентов на остаточное содержание серы в сырье. Время реакции 5 ч., 40 °С, скорость потока воздуха 48 л/ч. Условия 1 - $S : C_4H_8O = 1 : 1$ (мольн.); Условия 2 - $S : C_4H_8O = 1 : 2$ (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об.% воды).

Сырье	Исходное содержание серы	Система (Условия 1)	Система (Условия 2)
Модельная смесь ДБТ	518	50	48
Дизельная фракция	9960	8200	7700
Нефть	12400	12300	12100

Экспериментальные данные (таблица 12 и 13) показывают, что при использовании кислорода воздуха в качестве окислителя остаточное содержание серы в исследуемой нефти снижается меньше, чем при использовании пероксида водорода. Окислительная система с кислородом воздуха в качестве окислителя для эффективной работы требует наличия альдегидов, что экономически невыгодно и вносит в сырье дополнительные примеси. Добавление альдегидов в окислительную каталитическую смесь и в сырье соответственно отрицательно сказывается кислотности нефти и нефтяных фракций. Также окисление проходит более интенсивно (в сравнении каталитическими системами, содержащими пероксид водорода и алкилпероксиды), вследствие чего в ходе этого процесса окисляются не только сернистые соединения, но и в реакцию вступают углеводороды, что приводит к повышению кислотности и вязкости нефти. Следовательно, использование кислорода воздуха в качестве окислителя для нефти нецелесообразно.

Добавление альдегида в окислительную систему при использовании кислорода воздуха в качестве окислителя приводит к значительному повышению кислотности нефтяных фракций за счет протекания побочных реакций окисления алкильных фрагментов различных молекул с образованием карбоновых кислот. Многократный промыв нефти водой после окислительного воздействия (рисунок 9) позволяет уменьшить кислотность до начальных параметров, что, в свою очередь замедляет, процесс окислительной обработки и требует решения проблемы с образованием трудноразделяемых эмульсий вода/нефть.

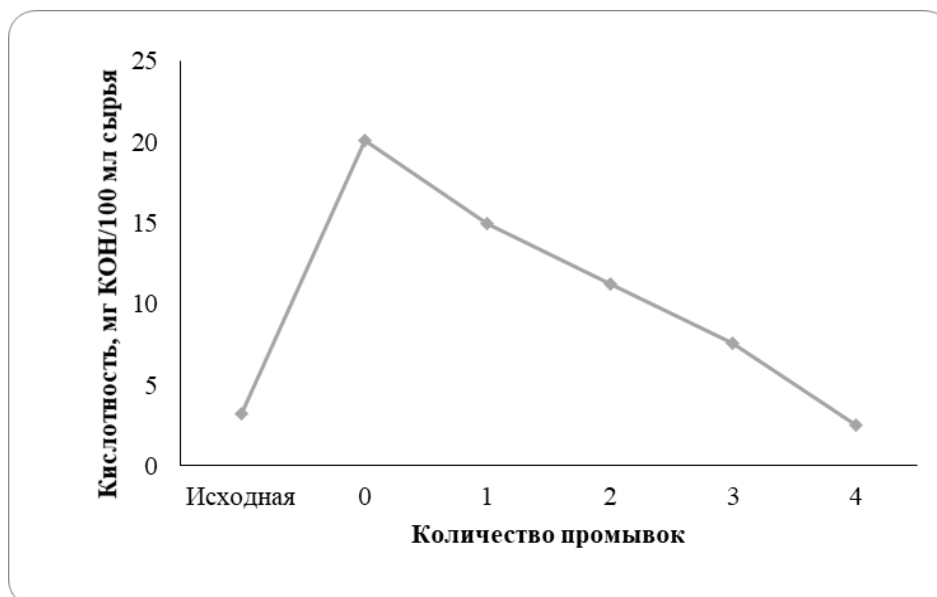


Рисунок 9. Зависимость изменения кислотности бензиновой фракции от количества промывок

3.2.1.2 Кислоты

Согласно литературным данным [169], наличие жирных кислот в нефти оказывает положительное влияние на ее физико-химические свойства. Жирные кислоты используются в качестве ПАВ в различных отраслях промышленности, в том числе и нефтяной, для повышения отдачи нефтяного пласта и улучшения реологических свойств нефти [230]. Следует подчеркнуть, что использование содержащих карбоксильные группы жирных кислот целесообразно не только как добавок для снижения вязкости, но и в качестве носителей кислотной функции для создания благоприятных условий окисления сернистых соединений. В таблице 14 приведены сравнительные данные по силе минеральных и органических кислот, использованных в настоящей работе.

Таблица 14 - Константы диссоциации кислот [169]

Кислота	pK
Ортофосфорная	2.12
Серная	1.9
Муравьиная	3.75
Уксусная	4.76
Олеиновая	5.31
Стеариновая	5.4

Было исследовано влияние на остаточное содержание серы в сырье, а также на содержание асфальтенов, различных неорганических и органических кислот с разной длиной углеводородной цепи, а также предельных и непредельных (олеиновая) кислот. Экспериментальные данные показывают (рисунок 10), что сила кислоты является определяющим фактором для снижения содержания серы в нефти при ее окислительной обработке: муравьиная кислота, как самая сильная среди использованных органических кислот, обеспечивает максимальное снижение содержания серы в сырой нефти. Такой же эффект проявляется и при использовании ортофосфорной кислоты. Нежелательным явлением при использовании минеральных и органических кислот является возрастание в нефти после окислительной обработки содержания асфальтенов.

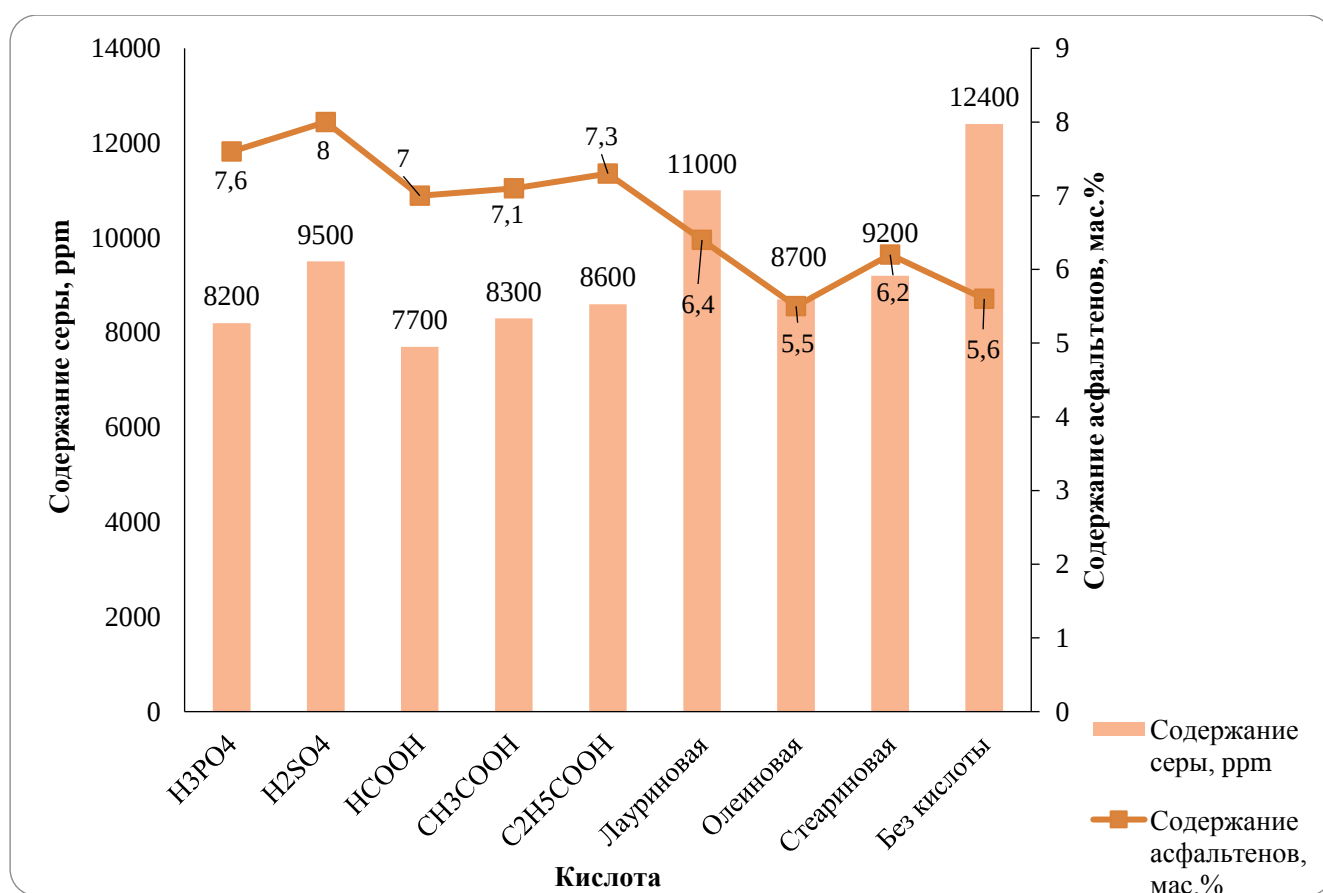


Рисунок 10. Зависимость остаточного содержания серы и асфальтенов от химического состава и строения кислоты. Условия: 20°C, 2 ч., S :H₂O₂ (10%): кислота =1 : 4 : 1 (мольн.). Исходное содержание общей серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов – 5,6 мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Использование фосфорной и муравьиной кислот позволяет увеличить степень обессеривания, но по сравнению с жирными кислотами (лауриновая, олеиновая, стеариновая) происходит возрастание в нефти содержания асфальтенов и рост вязкости нефти. Использование жирных кислот приводит к определенному снижению содержания в нефти серы

и обеспечивает меньший рост содержания асфальтенов по сравнению с низкомолекулярными карбоновыми кислотами, что коррелирует с литературными данными [169, 230], а также вносит вклад в окислительную конверсию сернистых соединений нефти. Эти результаты позволяют предполагать, что использование жирных кислот в окислительной каталитической системе целесообразно. В связи с этим, в дальнейшем жирные кислоты применялись нами в сочетании с различными каталитическими добавками для увеличения степени обессеривания.

Схожие результаты были получены при оценке влияния кислот, в том числе и жирных, на степень обессеривания и содержание асфальтенов при окислительной обработке нефти при использовании трет-бутилгидропероксида в качестве окислителя.

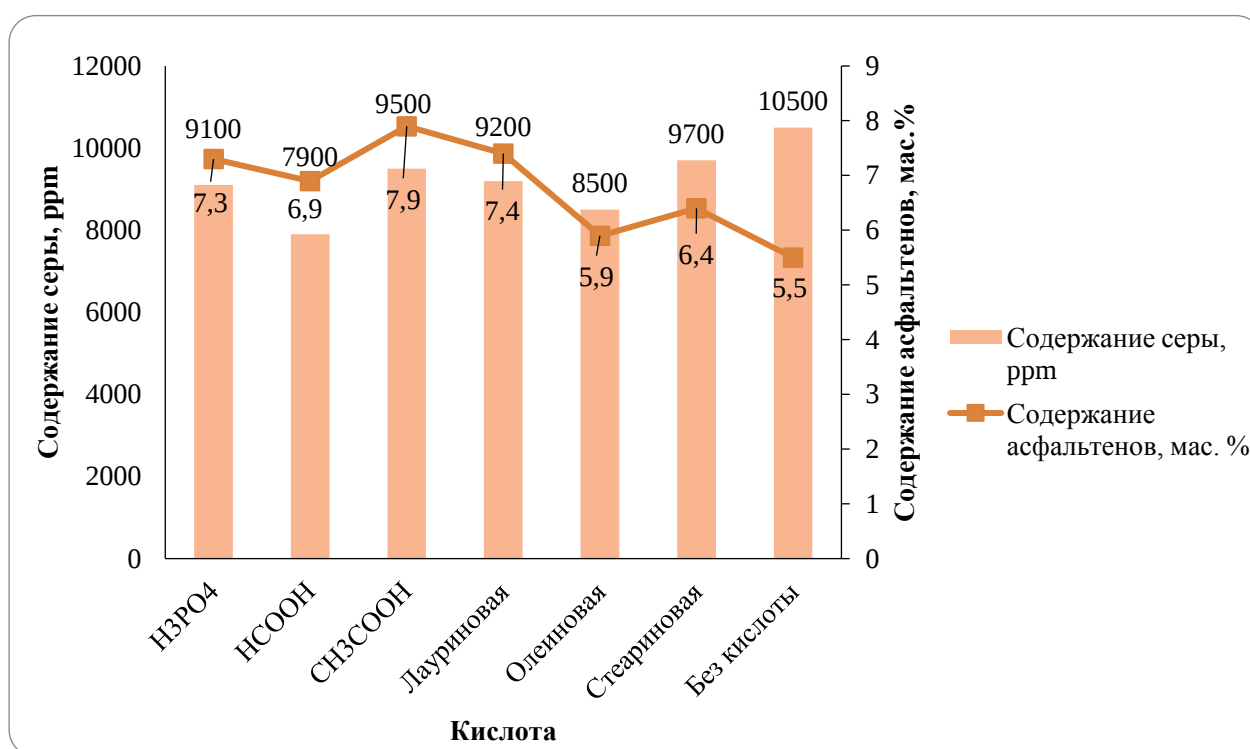


Рисунок 11. Влияние кислот в системе с *t*-BuOOH на остаточное содержание серы и содержание асфальтенов. Условия: 60°C, 2 ч, *S* : *t*-BuOOH : кислота = 1 : 4 : 1 (мольн.),. Исходное содержание общей серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов - 5,6 мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Полученные данные указывают, что использование муравьиной кислоты позволяет снизить остаточное содержание серы до меньших значений, по сравнению с олеиновой кислотой. Однако использование муравьиной кислоты отрицательно сказывается на физико-химических свойствах нефти (содержании асфальтенов). Использование жирных кислот, в частности олеиновой, позволяет незначительно повышать (по сравнению с другими используемыми кислотами) содержание асфальтенов, а также снижать общее содержание серы в нефти до приемлемого уровня (перевод нефти из класса «сернистые» в класс

«малосернистые»). Это подтверждает вывод, что при использовании жирных кислот в окислительной смеси степень обессеривания может увеличиваться, 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.

3.2.1.3 Катализаторы

Соли, содержащие переходный металл

При окислительной обработке нефти МНПЗ (также, как и для нефти месторождения Майорское) предпочтение было отдано жидкофазному окислению по причинам, озвученным ранее (п. 3.1.1 *Катализаторы*). Из используемых катализаторов были исключены соли, содержащие Fe и Co, как неэффективные при окислительном обессеривании нефти.

Для определения каталитической активности металлов (Mo и W) исследовали их влияние на остаточное содержание серы и содержание асфальтенов при добавке в окислительные системы для обработки нефти. Соли металлов были выбраны так, чтобы они могли взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием активных пероксокомплексов с таким количеством пероксида водорода, чтобы не происходило его нецелевого расхода (те же, что и для нефти Майорская (п. 3.1.1)). При мольном соотношении сера : металл выше, чем 1 : 0.02, происходит разложение пероксида водорода в связи с ускоренным образованием пероксокомплексов и дальнейшим их разложением.

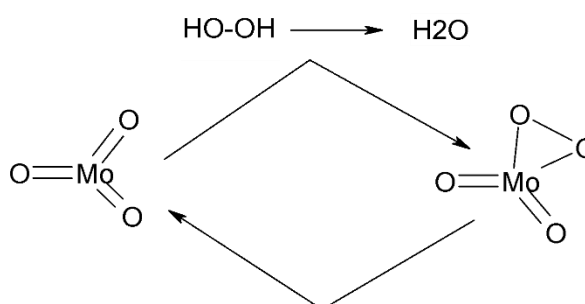


Рисунок 12. Пероксокомплекс молибдена

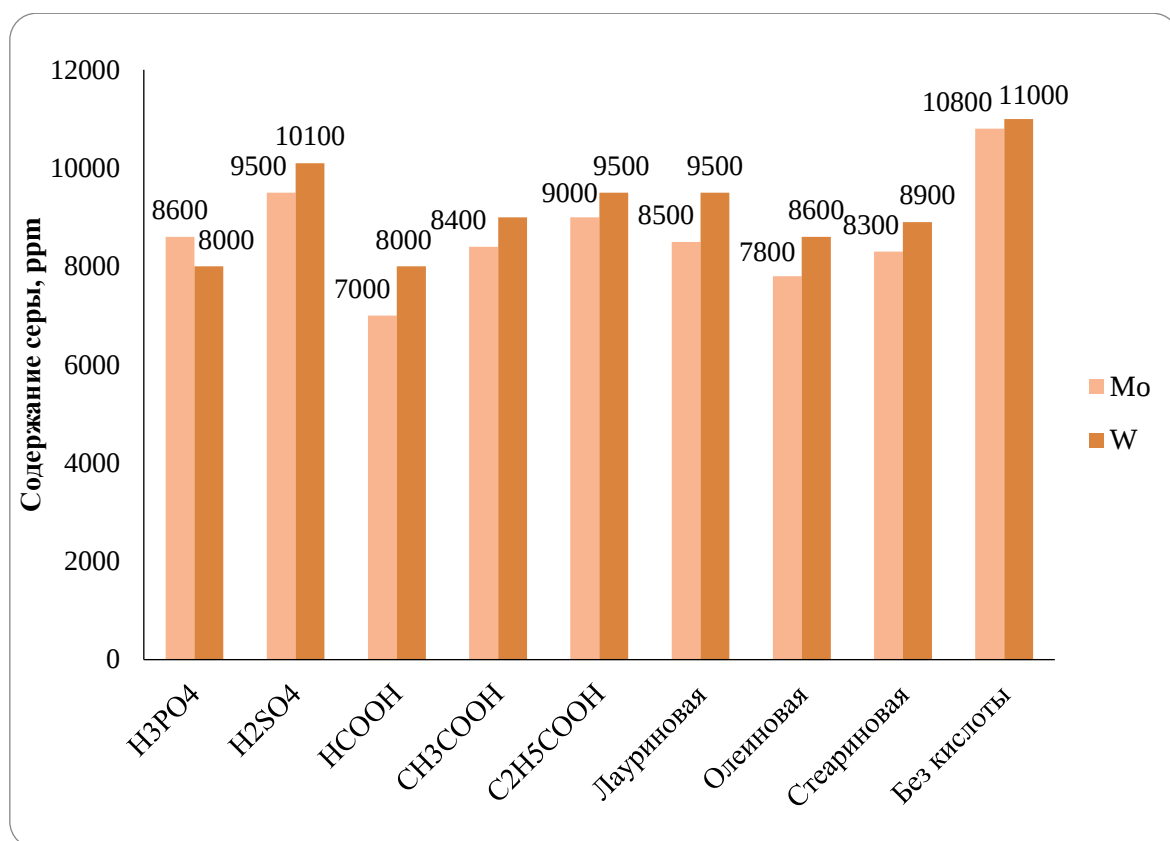


Рисунок 13. Влияние солей переходных металлов на остаточное содержание серы. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): кислота : Me = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Исходное содержание общей серы - 12400 ppm, метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Mo – молибдат натрия, W – вольфрамат аммония.

Было также исследовано каталитическое влияние металлов в окислительной системе с использованием кислорода в качестве окислителя (п. 3.2.1.1).

Таблица 15 - Влияние солей, содержащих переходный металл (VI группы), на остаточное содержание серы. Условия: 20°C, 2 ч, скорость потока воздуха 48 л/ч, S : H₂O₂ (10%): C₄H₈O : Me = 1 : 1 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Металл (соединение)	Дизельная фракция	Нефть
Исходное значение	9900	12400
Без металла	7700	10100
Mo (Na ₂ MoO ₄)	6050	9500
W (Na ₂ WO ₄)	8300	11200
V (NH ₄ VO ₃)	7500	10300

Экспериментальные данные (рисунок 13 и таблица 15) показывают, что при использовании солей, содержащих молибден, остаточное содержание серосодержащих соединений меньше, чем при использовании солей, содержащих другие металлы VI группы (W

и V). Использование кислорода в качестве окислителя в каталитической системе нецелесообразно для углеводородного сырья, в данном случае для нефти МНПЗ (таблица 15)

Молибденсодержащие соли проявляют наибольшую активность по сравнению с солями ванадия и вольфрама, что также согласуется с литературными данными при окислительном обессеривании дизельного топлива [47] и модельных смесей, содержащих 4,6-диметилдибензотиофен [83].

Положительный эффект каталитической добавки молибдата натрия на окислительное обессеривание сырой нефти позволил исследовать влияние различных солей этого металла, содержащих молибден, как в анионе, так и в катионе.

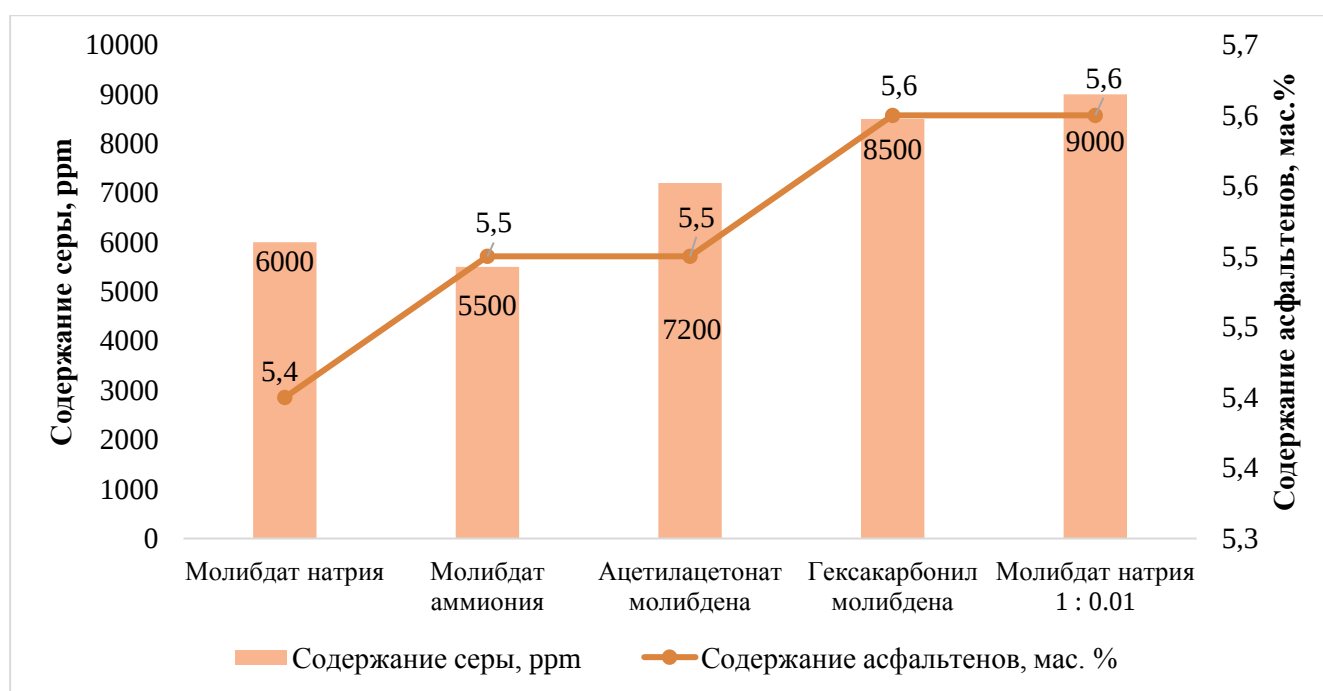


Рисунок 14. Влияние различных солей, содержащих молибден на остаточное содержание серы и содержание асфальтенов. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : металл = 1:4:1:0.02 (мольн.). Исходное содержание общей серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов - 5.6мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Полученные данные (рисунок 14) свидетельствуют, что при использовании молибдатов натрия и аммония с молибденом в анионе остаточное содержание серы в нефти после окислительной обработки ниже, чем при использовании других солей, содержащих молибден в катионе, а содержание асфальтенов значительно не изменяется. Следовательно, каталитическая активность молибдатов выше, чем других солей, содержащих металл, и предпочтительнее использование молибдатов в мольном соотношении Mo : S = 1 : 200.

Соли жирных кислот и нефтерастворимые соли

Исходя из данных, полученных в результате опытов с использованием жирных кислот и солей металлов, образующих пероксокомплексы, можно сделать вывод, что в окислительных системах возможно совместное использование солей жирных кислот с различными металлами и нефтерастворимых солей этих же металлов. Соли жирных кислот могут представлять интерес при окислительном обессеривании как поверхностно-активные вещества и катализаторы реакции одновременно. Нефтерастворимые соли (соли на основе наftenовых кислот), в свою очередь, не изменяют структурный и химический состав нефти, из-за сродства с нефтяными кислотами, но оказывают влияние на повышение кислотности нефтяных фракций.

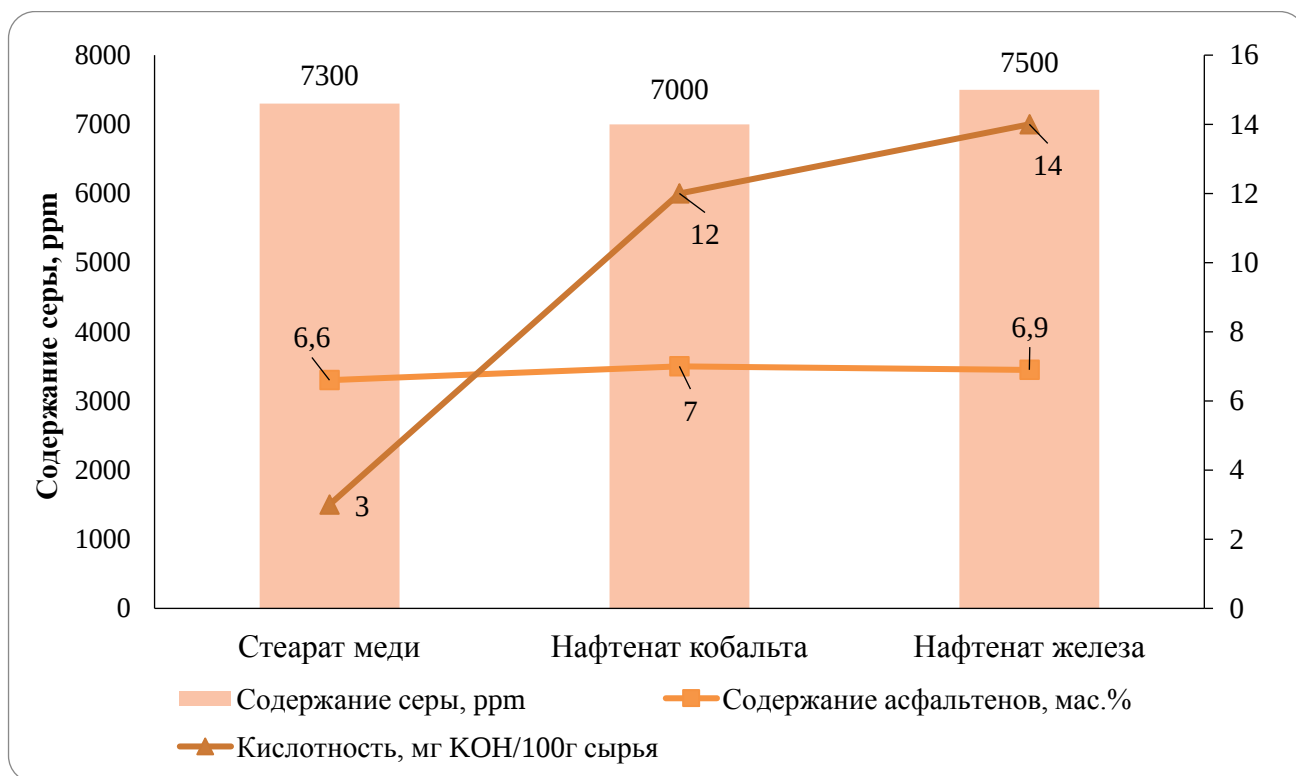


Рисунок 15. Влияние использования нефтерастворимых солей на остаточное содержание серы, содержание асфальтенов и кислотность дизельной фракции. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : металл = 1:1:1:0.02 (мольн.). Исходное содержание серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов - 5.6 мас. %, исходная кислотность дизельной фракции – 0.8 мг КОН/100 г сырья. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Из полученных данных (рисунок 15) следует, что совместное использование солей жирных кислот и нефтерастворимых солей приемлемо, однако при уменьшении остаточного содержания серы в сырье наблюдается увеличение содержания асфальтенов и значительное увеличение кислотности дизельной фракции (особенно в случае добавления наftenатов),

поэтому использование солей жирных кислот и нефтерастворимых солей возможно лишь в отдельных случаях, но не применительно к данному сырью.

3.2.1.4 Кинетика

Для исследуемой нефти МНПЗ были проведены исследования по кинетике реакции окисления, экспериментальные данные представлены в рисунках 17-20. Первоначально определили какая, из опробованных ранее, окислительных каталитических систем наиболее приемлема для данного сырья (рисунок 16)

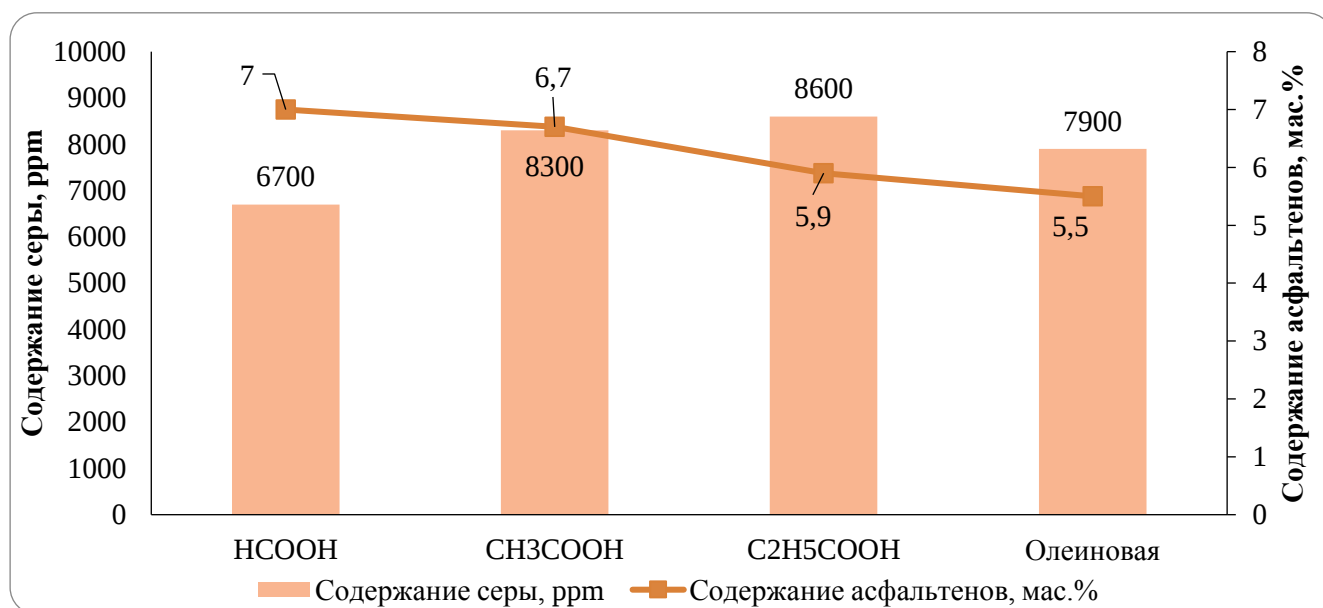


Рисунок 16. Зависимость остаточного содержания серы и содержания асфальтенов при использовании наиболее приемлемых систем. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10 об. %) : кислота : Мо = 1:4:1:0.02 (мольн.),. Исходное содержание серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов - 5.6 мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Экспериментальные данные (рисунок 16) показывают, что система S : H₂O₂ (10 об. %) : олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 наиболее приемлема для уменьшения содержания серы при умеренном увеличении содержания асфальтенов в данном сырье.

Было исследовано влияние времени и температуры реакции на остаточное содержание серы и содержание асфальтенов для окислительных каталитических систем, подобранных выше. Первоначально было определен диапазон длительности окислительных реакций при комнатной температуре для обеспечения положительных результатов по остаточному содержанию серы и асфальтенов в нефти.

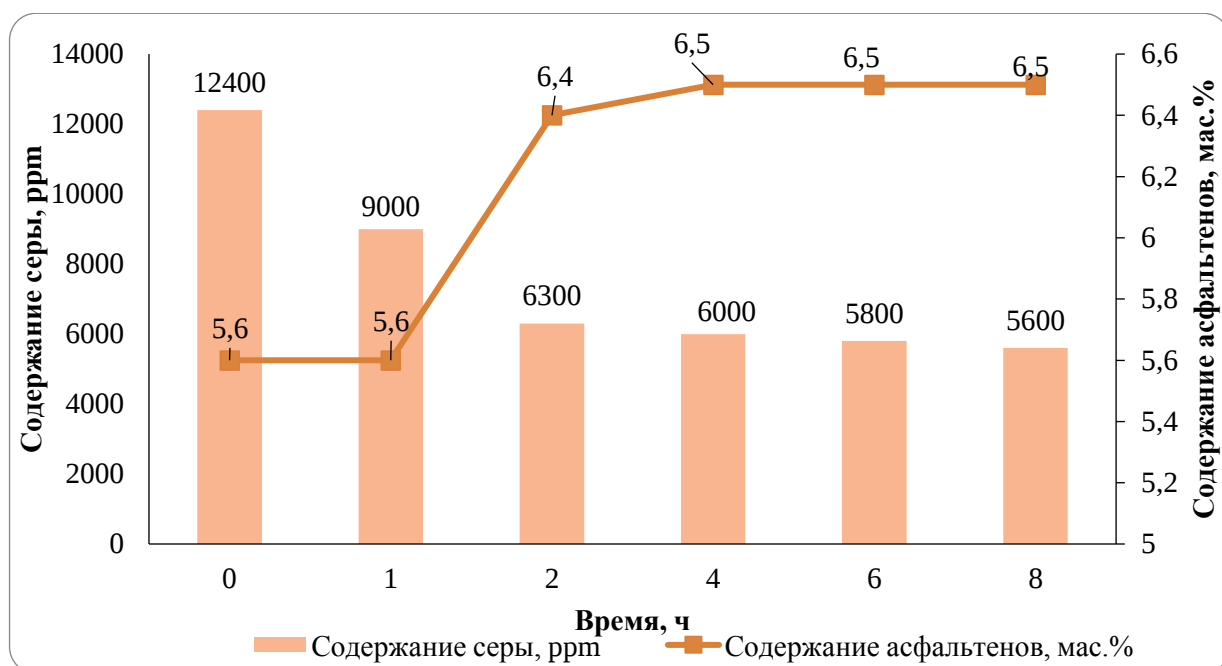


Рисунок 17. Зависимость остаточного содержания серы и содержания асфальтенов от времени реакции Условия: 20°C , $S : \text{H}_2\text{O}_2$ (10 об. %): олеиновая кислота : $\text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Экспериментальные данные показывают, что проведение реакции окисления, применительно к нефти МНПЗ, целесообразно в диапазоне от 2 до 6 часов. Увеличение времени реакции до 8 часов не вносит значительного изменения в остаточное содержание серы в сырье.

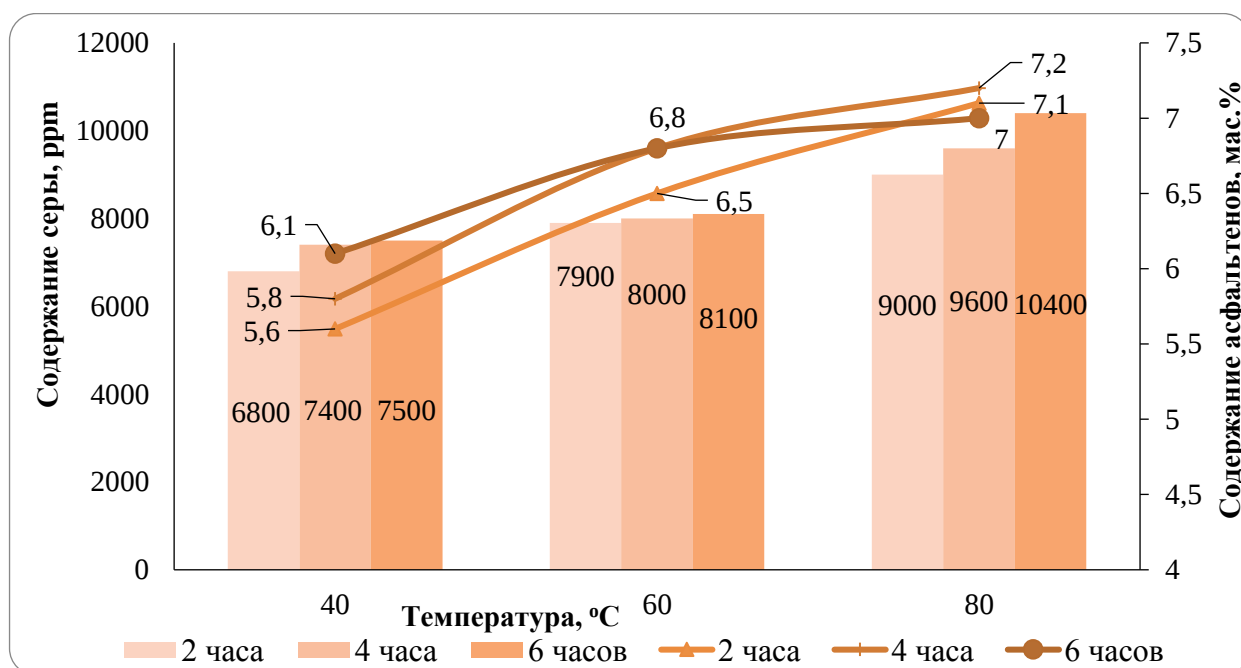


Рисунок 18. Зависимость остаточного содержания серы и содержания асфальтенов от времени и температуры реакции. Условия: $S : \text{H}_2\text{O}_2$ (10 об. %): олеиновая кислота : $\text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ (мольн.). Исходное содержание серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов – 5.6 мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Экспериментальные данные (рисунки 17 и 18) показывают, что проведение реакции целесообразнее при температурах не выше 40°C, продолжительность процесса не должна превышать 4 часа. При повышенных температурах и увеличенном времени реакции (≥ 2 часов) наблюдается осмоление нефтяного сырья вследствие образования смол и асфальтенов в термических процессах [218], и, соответственно, возникают сложности с извлечением окисленных соединений, из-за чего величина остаточного содержания серы в сырье увеличивается с ростом температуры реакционной среды. Также при повышенных температурах пероксокомплексы металлов менее устойчивы, соответственно реакции окисления замедляются.

Исследования по кинетике реакции окисления проводили для окислительных каталитических систем с трет-бутилгидропероксидом в качестве окислителя.

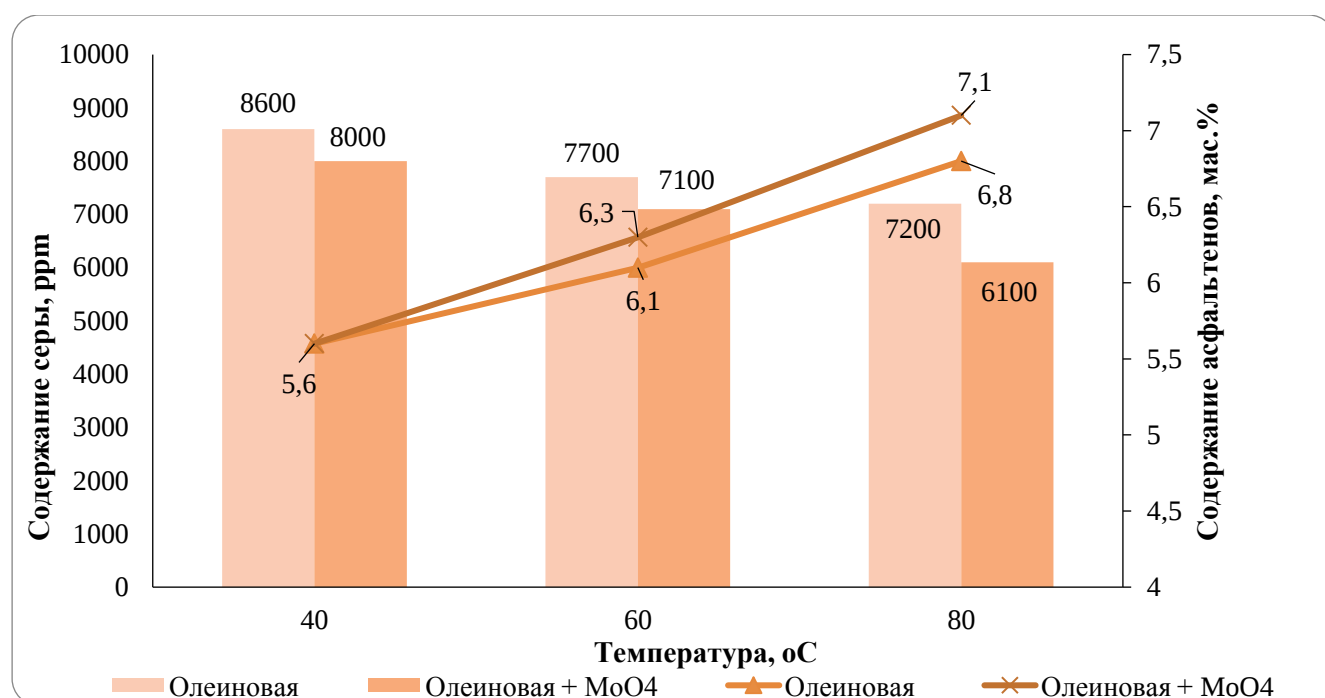


Рисунок 19. Влияние температуры на остаточное содержание серы и содержание асфальтенов в окислительных системах с молибдатом и без. Условия: 2 ч, S : t-BuOOH : олеиновая кислота : Mo = 1 : 4 : 1 : 0,02 (мольн.). Исходное содержание серы - 12400 ррп, исходное содержание асфальтенов – 5,6 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

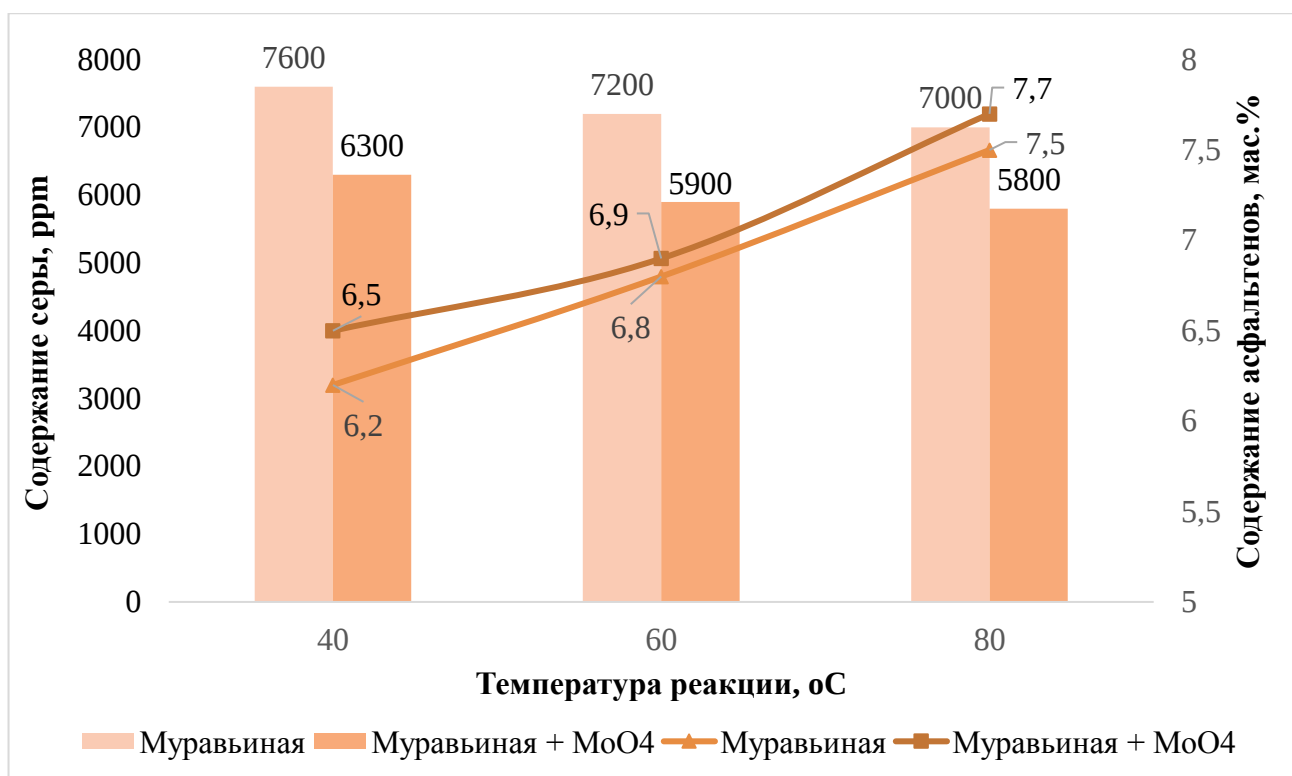


Рисунок 20. Влияние температуры на остаточное содержание серы и содержание асфальтенов в окислительных системах с молибдатом и без. Условия: 2 ч, S : t-BuOOH : HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Исходное содержание серы - 12400 ppm, исходное содержание асфальтенов – 5.6мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Полученные данные (рисунки 17-20) показывают, что использование t-BuOOH в качестве окислителя в сочетании с олеиновой кислотой в окислительной смеси приемлемо при повышенных температурах (выше 60°C) без использования в смеси металла, образующего пероксокомплексы, и с муравьиной кислотой при температуре 60°C без использования молибдата. Влияние на содержание асфальтенов наибольшее при использовании окислительных систем при повышенных температурах (60-80°C). Использование жирных кислот в окислительных системах позволяет не затрагивать асфальтены, однако не во всех случаях позволяет снизить содержание серы до приемлемых параметров, заданных при использовании окислительной системы пероксид водорода (10 об. %) : муравьиная кислота (88 об. %) 4 : 1. Полученные данные, также подтверждают, что высокая сила муравьиной кислоты (таблица 12) положительно влияет на остаточное содержание серы в сырье, при использовании олеиновой кислоты (pK больше, чем у муравьиной) конверсия сернистых соединений меньше.

3.2.2 Подбор методов извлечения продуктов окисления

Зависимость от природы экстрагента

Как и для нефти месторождения Майорского, определялся самый подходящий вариант удаления окисленных соединений из нефти МНПЗ. Для окисления использовали окислительную каталитическую систему с наилучшим показателем по остаточному содержанию серы в сырье, подобранную выше.

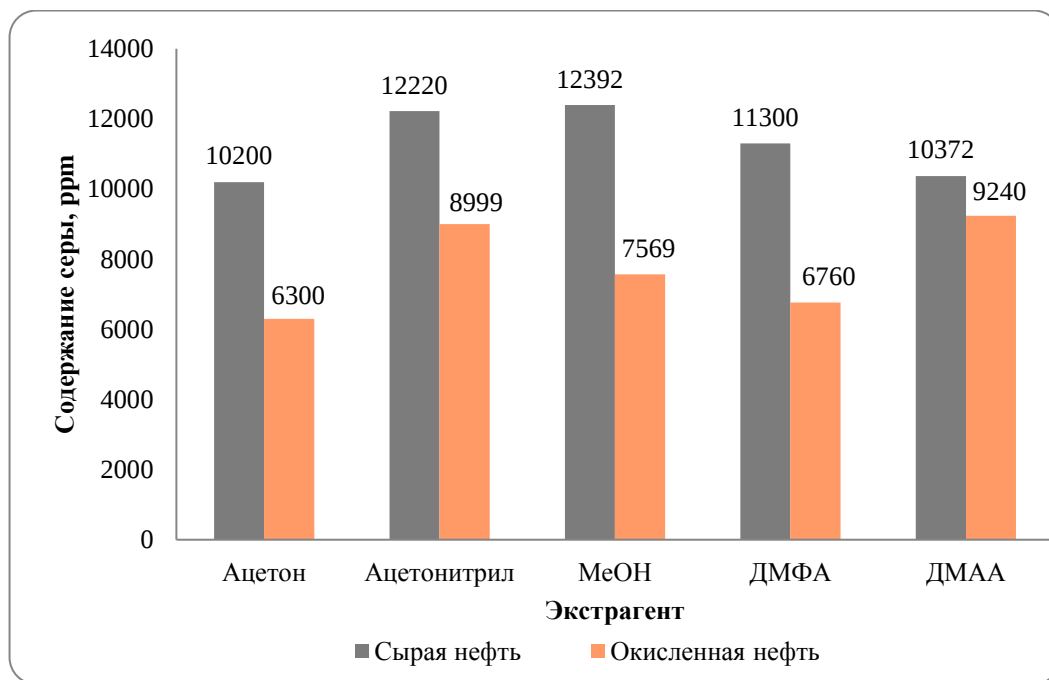


Рисунок 21. Зависимость остаточного содержания серы от природы экстрагента. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Исходное содержание серы 12400 ppm. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Полученные данные (рисунок 21) показывают, что ацетон и N,N-ДМФА наиболее избирательно извлекают из нефти окисленные серосодержащие соединения, что, скорее всего, связано с высокой полярностью извлекаемых соединений. В дальнейшем в работе использовали ацетон вследствие простоты его регенерации и лучшего результата по остаточному содержанию серы. Также использование N,N-ДМФА может вносить изменения в элементный состав нефти после экстракции за счет увеличения доли азота, что нежелательно для дальнейшей обработки нефти.

Термические методы извлечения сернистых соединений

Для извлечения окисленных сернистых соединений из нефти, полученных действием избытка 10%-ного водного раствора пероксида водорода (мольное соотношение пероксид водорода : сера = 4 : 1 для полноты окисления серосодержащих соединений) и олеиновой кислоты, использовались термические методы. Термолиз позволяет без каталитических добавок

снизить остаточное количество серосодержащих соединений за счет термических превращений продуктов их окисления (схема 8). 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. В этих условиях происходит разложение продуктов окисления серосодержащих соединений (сульфонов и сульфоксидов).

Таблица 16 - Влияние термического метода извлечения на остаточное содержание серы в нефти. Условия реакции: 20°C, 2 ч; S :H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02. Условия термолиза в закрытой системе: плотно закрытый реактор из нержавеющей стали, температура 300°C, время 6 ч. Условия термолиза в открытой системе: стеклянный реактор, температура 80 °C, время 6 ч.

Метод извлечения	Остаточное содержание серы, ppm	Содержание асфальтенов, мас. %
Исходное сырье	12400	5.5
Термолиз в открытой системе	10900	7.0
Термолиз в закрытой системе	9400	8.5

Из таблицы 16 можно сделать вывод, что термические методы извлечения применительно для нефти МНПЗ неэффективны. Также при термическом воздействии возрастает доля асфальтенов в сырье, что негативно сказывается на физико-химических свойствах нефти.

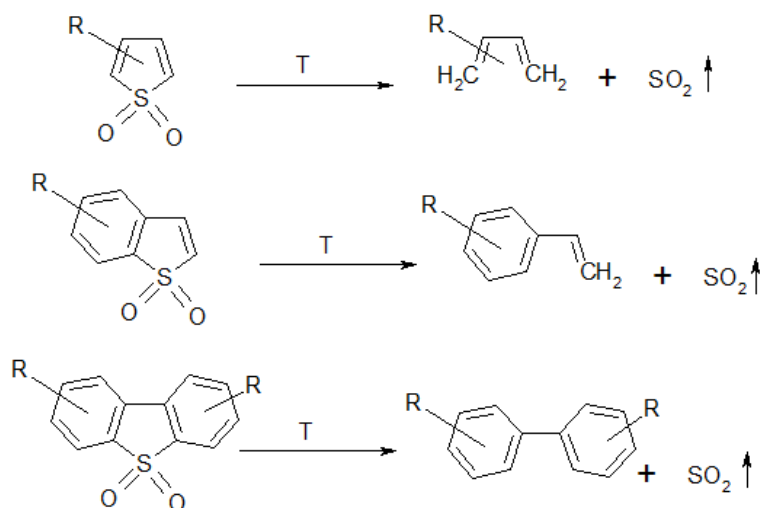


Схема 8. Термолиз продуктов окисления серосодержащих соединений нефти.

Применение термолиза в закрытой системе позволяет снизить содержание общей серы до меньшей величины, чем термолиз в открытой 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 термолизе связано с разложением пероксида водорода при температуре термолиза (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

Дополнительное количество асфальтенов образуется в результате взаимодействия свободных радикалов с ароматическими соединениями во время термического превращения. Можно предположить, что субструктура ароматических соединений, присутствующая как часть крупных молекул в деасфальтизированной нефти, подвергается реакциям присоединения свободных радикалов [220].

Адсорбция

Использование адсорбционных методов удаления окисленных сернистых соединений из нефти нецелесообразно из-за невозможности десорбции нефти с поверхности адсорбента, что связано с химическим составом нефти: содержание асфальто-смолистых веществ, высокая вязкость нефти, наличие высокомолекулярных соединений.

3.3 Исчерпывающее окисление нефтяного сырья

Для определения минимального значения остаточного содержания серы в сырой нефти, которого можно достичь с использованием окислительного обессеривания, проводили исчерпывающее окисление нефти в различных условиях, переходя от мягких к более жестким, в несколько стадий. В качестве методов извлечения применяли экстракцию после каждого этапа окисления и заключительный термолиз сырья в закрытом реакторе при температуре 300°C. Здесь и далее жесткие и мягкие условия реакции окисления - условные обозначения степени влияния окислительных процессов на остаточное содержание серы и физико-химические свойства (содержание асфальтенов). В качестве мягкой окислительной каталитической системы используется система S : H₂O₂ (10 об.%) : олеиновая кислота : Мо = 1 : 2 : 1 : 0.02 (мольн.), жесткой - S : H₂O₂ (50 об.%) : HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Предварительно сырье подвергали процедуре деасфальтизации (та же процедура, что и при определении содержания асфальтенов в сырье). При отгонке гексана ($t_{кип.}=69^{\circ}\text{C}$) происходит изменение фракционного состава, так как температура кипения гексана попадает в диапазон температур кипения бензиновой фракции. В связи с этим возможен также некоторый вклад в изменение содержания серы в сырье (незначительный из-за небольших первоначальных количеств общей серы в бензиновой фракции (таблица 8). Деасфальтизацию сырья проводят для обеспечения

оптимального состава реакционной среды и предотвращения побочных реакций окисления, а также осмоления и повышения вязкости, затрудняющих извлечение окисленных соединений и последующие этапы переработки.

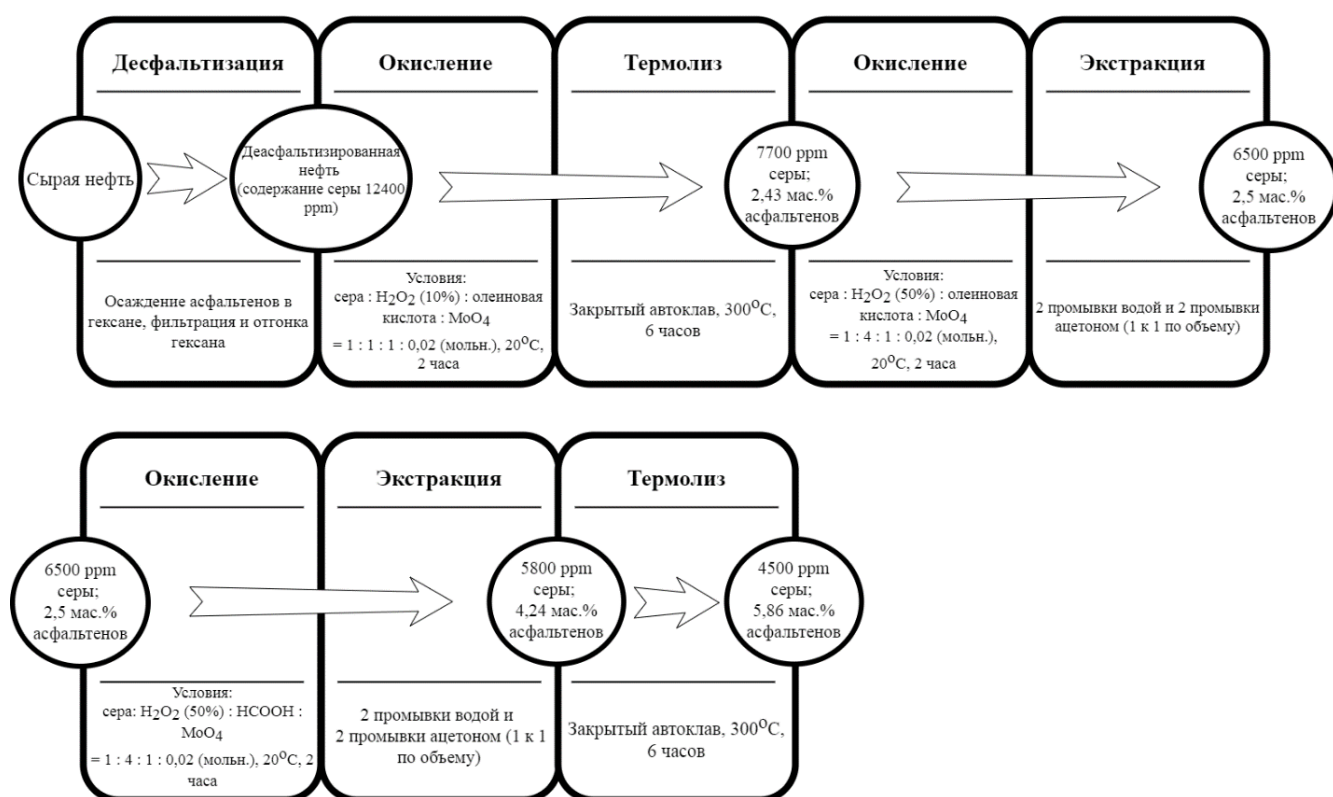


Рисунок 22. Исчерпывающее окисление нефти МНПЗ

Полученные данные (рисунок 22) свидетельствуют, что минимальное значение по остаточному содержанию серы, достигнутое вследствие многоступенчатого окислительного обессеривания и последовательного извлечения, составляет 4500 ppm. При этом, несмотря на предварительную деасфальтизацию сырья, в процессе окислительной обработки и термических процессов извлечения в сырье возникает новая масса асфальтенов, что подтверждает предположение об образовании новых асфальтеновых образований и их агрегирования в ходе окисления концевых групп ароматических соединений и образовании асфальтенов в ходе термического воздействия [220-222].

Для подтверждения целесообразности использования другой схемы окисления было исследовано исчерпывающее окисление в несколько этапов с применением схемы окисления подобной, использованной в таблице 15, с применением другой окислительной каталитической системы и последовательным увеличением температуры реакции окислительного обессеривания. Схема извлечения термолиз в закрытой системе – экстракция ацетоном – экстракция ацетоном – термолиз в закрытой системе.

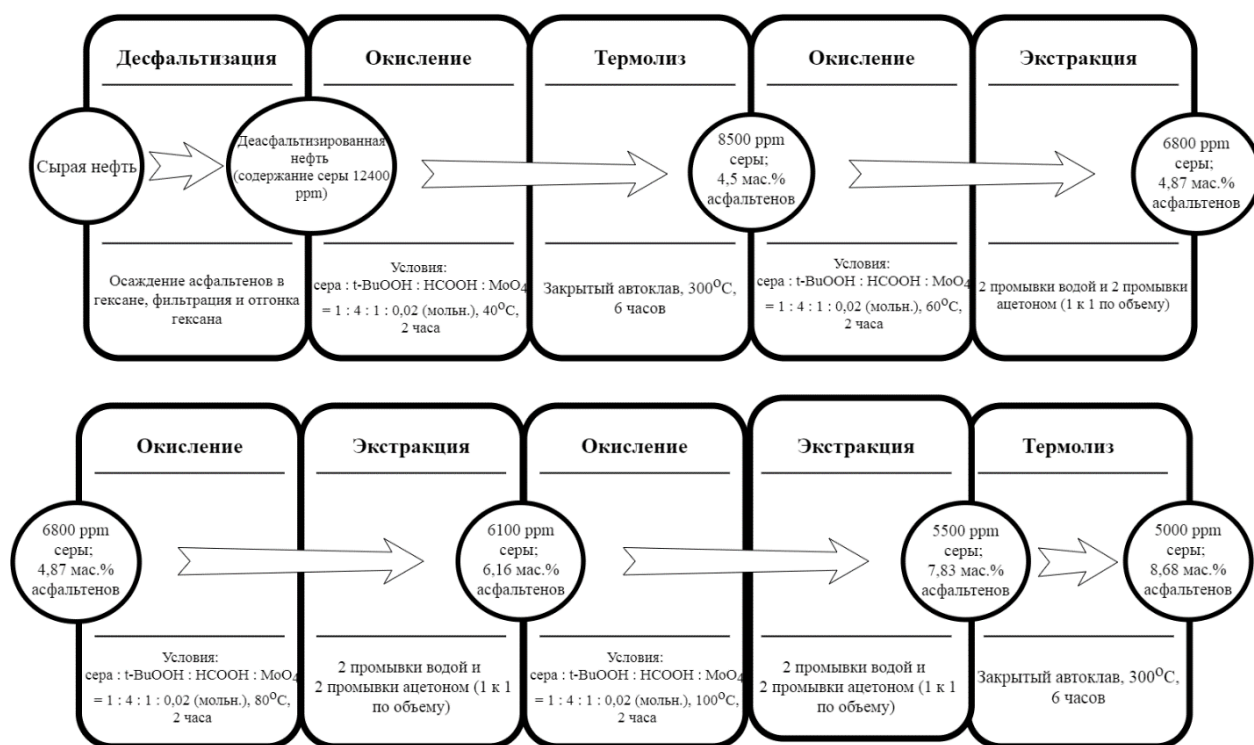


Рисунок 23. Исчерпывающее окисление нефти при повышенной температуре

Экспериментальные данные (рисунок 23) показывают, что при использовании другой окислительной каталитической системы минимальное остаточное содержание серы в нефти достигает значения в 5000 ppm, что больше, по сравнению с окислительной системой, содержащей пероксид водорода. Так же подтверждается тенденция к повышению содержания асфальтенов в ходе термической обработки окисленного сырья и проведения реакций при повышенных температурах. Дополнительное количество асфальтенов образуется в результате реакций присоединения свободных радикалов к структурным фрагментам ароматических соединений во время термического превращения [220-222].

3.4 Изменение физико-химических свойств нефти в процессе окислительной обработки

3.4.1 Изменение физико-химических свойств нефти месторождения Майорское

Общие физико-химические свойства

Подбор оптимальных окислительных каталитических систем, подходящих для обессеривания нефти месторождения Майорское, позволил определить изменение физико-химических свойств нефти в процессе окислительного обессеривания.

Таблица 17 - Изменение физико-химических показателей нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), добавка поверхностно-активного вещества (SPAN-85) = 0.1 мас.%. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Наименование показателей	Исходная нефть	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ 37 об. %)	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ 50 об. %)
Плотность, кг/м ³	864.5	867	873
Кинематическая вязкость, сСт	1.14	1.25	2.47
Динамическая вязкость, мПа•с	0,99	1.04	2.09
Содержание общей серы, ppm	13700	6900	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

Из полученных данных (таблица 17) видно, что при увеличении концентрации пероксида водорода (ужесточении условий окисления) значительно изменяются вязкость и содержание асфальтенов 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, а увеличение вязкости в свою очередь коррелирует с увеличением содержания

асфальтенов. Увеличение вязкости нефти в процессе окисления коррелирует с увеличением содержания асфальтенов, это также связано с побочными реакциями углеводородных соединений нефти, о чем свидетельствует изменение фракционного состава нефти (таблица 19, рисунки 25-26).

Сравнение физико-химических показателей нефти, окисленной системой с пероксидом водорода с концентрацией 37 об. %, относительно исходной нефти (таблица 17), свидетельствует об изменении некоторых физико-химических параметров. Можно отметить уменьшение содержания воды, что связано с промывкой нефти в процессе экстракции, а также увеличение кинематической и динамической вязкости, что, скорее всего, связано с изменением химического состава нефти. Использование пероксида водорода с концентрацией 50% приводит к увеличению кинематической вязкости в 2 раза.

Элементный состав

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

Таблица 18 - Элементный состав нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0.1 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Элемент (мас. %)	N	C	H	S	O (высчит.)
Исходная нефть	0.0	85.1	12.5	1.4	1.0
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 37 об. %)	0.0	84.8	12.6	0.7	1.9
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 50 об. %)	0.0	84.8	12.6	0.4	2.5

Полученные данные (таблица 18), свидетельствуют, что при окислительной обработке нефти месторождения Майорское увеличивается доля кислорода в нефти. Это связано с побочными реакциями окисления, использованием в окислительной композиции карбоновых кислот, уменьшением доли серы и возможно следами ацетона, оставшегося при извлечении серосодержащих соединений нефти. Для подтверждения данных по увеличению кислорода проведены измерения кислотностей фракций сырых и окисленных нефтей (таблицы 25, 26, 28).

Фракционный состав

Фракционный состав нефти является важнейшим параметром нефти. Фракционный состав нефти месторождения Майорское определяли атмосферной перегонкой после окислительной обработки в различных условиях, с последующим извлечением серосодержащих продуктов окисления. Также было определено содержание общей серы в каждой из фракций нефти (таблица 19).

Таблица 19 - Фракционный состав сырой и окисленной нефти месторождения Майорское. Условия: 1: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(37%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды). Условия 2: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(50%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Фракция	Исходная нефть		Окисленная нефть (условия 1)		Окисленная нефть (условия 2)	
	Фракционн ый состав, об. %	Содержан ие серы, ppm	Фракционн ый состав, об. %	Содержан ие серы, ppm	Фракционн ый состав, об. %	Содержан ие серы, ppm
Бензиновая (38°C – 180°C)	18	480	20	415	19	300
Дизельная (180°C – 360°C)	28	7300	30	4080	26	2100
Остаток	54	21400	50	11600	55	6200
Нефть		13700		7100		3200

Экспериментальные данные (таблица 19) свидетельствуют, что окислительная обработка нефти снижает содержание общей серы в каждой из фракций. Также следует отметить, что повышается доля бензиновой фракции, что, скорее всего, связано с растворением ацетона в нефти в процессе 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 (рисунок 28). Раздвоение пика в области 2250 – 2200 см⁻¹ указывает на содержание в сырье альдегидной и карбоксильной групп.

3.4.2 Изменение физико-химических свойств нефти МНПЗ

Общие физико-химические свойства

Для определения изменения физико-химических свойств нефти МНПЗ в процессе окислительного обессеривания в качестве окислительных каталитических систем использовали смеси различного состава, подобранные в п. 3.2.1.4.

Таблица 20 - Изменение физико-химических показателей нефти МНПЗ в ходе окислительной обработки. Условия 1: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(10 %): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02; Условия 2: 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Наименование показателей	Исходная нефть	Окисленная нефть (Условия 1)	Окисленная нефть (Условия 2)
Плотность, кг/м ³	930	916	965
Кинематическая вязкость, сСт	2.62	2.50	2.97
Динамическая вязкость, мПа•с	2.3	2.29	2.86
Содержание общей серы, ppm	12400	7900	6700
Содержание меркаптанов, ppm	8	0	0
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас. %	5.6	5.4	6.4
Содержание воды, об. %	0.1	0.4	0.4

Полученные данные (таблица 20) показывают, что при ужесточении условий окисления значительно изменяются вязкость и содержание асфальтенов в нефти МНПЗ, что наблюдалось ранее при обработке нефти месторождения Майорское (п. 3.4.1). При окислительной обработке и происходящих при этом реакционных процессах, концевые группы асфальтенов окисляются. Это является причиной агрегации асфальтенов в более крупные молекулы, что отрицательно сказывается, как на плотности, так и на вязкости нефти. Содержание асфальтенов в нефти является одним из параметров, определяющих вязкость нефти [190], и повышение их доли влечет за собой повышение вязкости. В условиях 2 (таблица 20) повышение доли асфальтенов также связано с проведением обработки при повышенной температуре, что, в свою очередь, является «катализатором» образования асфальтенов [221].

Элементный состав

Для определения причин изменения различных физико-химических свойств был изучен элементный состав нефти и влияние на него окислительной обработки.

Таблица 21 - Элементный состав исходной и окисленной нефти МНПЗ. Условия 1: 20°C, 2 ч; S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.); Условия 2: : 40°C, 2 ч; S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Элемент (мас. %)	N	C	H	S	O (высчит.)
Исходная нефть	0.1	85.7	12.4	1.2	0.5
Окисленная нефть (Условия 1)	0.1	85.0	12.4	0.8	1.7
Окисленная нефть (Условия 2)	0.1	84.2	11.9	0.6	3.1

Из таблицы 21 видно, что при окислительной обработке нефти МНПЗ, увеличивается доля кислорода в окисленной нефти, что совпадает с данными элементного анализа, полученными для нефти месторождения Майорское (п. 3.4.1). Это связано с побочными реакциями окисления, использованием в окислительной композиции карбоновых кислот и уменьшением доли серы в нефти, а также растворением ацетона, используемого при экстракции окисленных серосодержащих соединений (ИК спектры, рисунок 23). Увеличение доли кислорода пагубно сказывается на вязкости нефти [172-173].

Фракционный состав

Для изучения влияния окислительной обработки на фракционный состав нефти МНПЗ были использованы две различные окислительные каталитические системы. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 - Фракционный состав исходной и окисленной нефти МНПЗ. Условия 1: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02; Условия 2: : 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Фракция	Исходная нефть		Окисленная нефть (условия 1)		Окисленная нефть (условия 2)	
	Фракционны й состав, об.%	Содержани е серы, ppm	Фракционны й состав, об.%	Содержан ие серы, ppm	Фракционн ый состав, об.%	Содержан ие серы, ppm
Бензиновая (38°C – 180°C)	19	600	20	400	18	220
Дизельная (180°C – 360°C)	33	6690	30	4800	32	3800
Остаток	48	21000	50	12500	50	9500
Нефть		12400		7900		6000

Из полученных данных (таблица 22) видно, что при использовании окислительной каталитической системы, содержащей трет-бутилгидропероксид, и проведения обессеривания при повышенной температуре незначительно изменяется фракционный состав окисленной нефти. Также наблюдается снижение остаточного содержания серосодержащих соединений в нефти в каждой из фракций. При использовании 10%-ного раствора пероксида водорода, олеиновой кислоты и молибдата натрия остаточное содержание серы во фракциях выше, чем при использовании трет-бутилгидропероксида и муравьиной кислоты.

Химический и структурный состав

Для определения изменения структурно-химического состава нефти в ходе окислительной обработки и подтверждения ранее выдвинутых гипотез использовали ИК-спектроскопию.

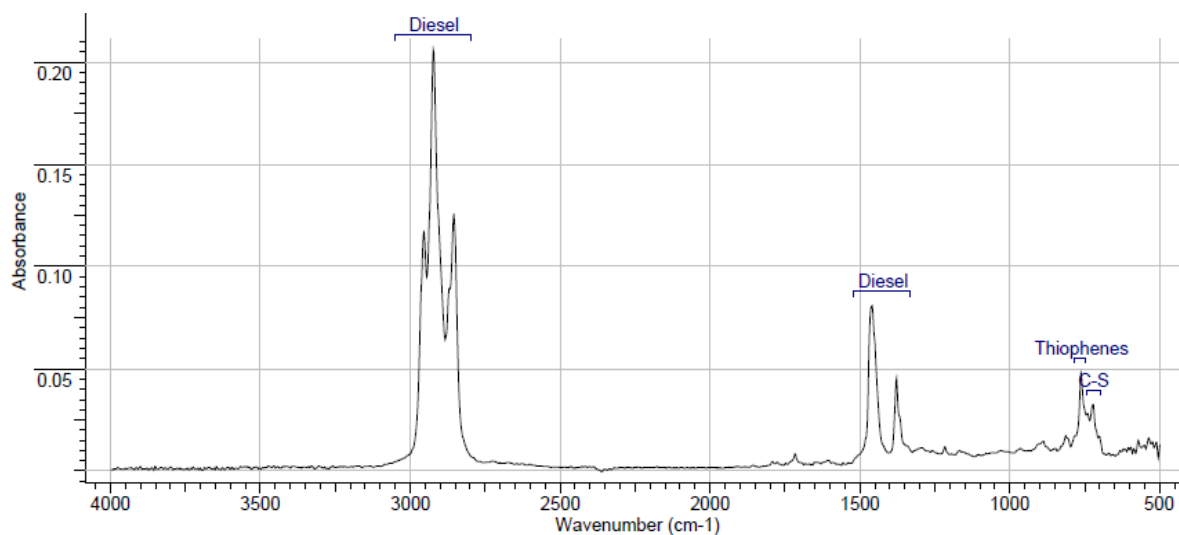


Рисунок 24. ИК-спектр нефти МНПЗ

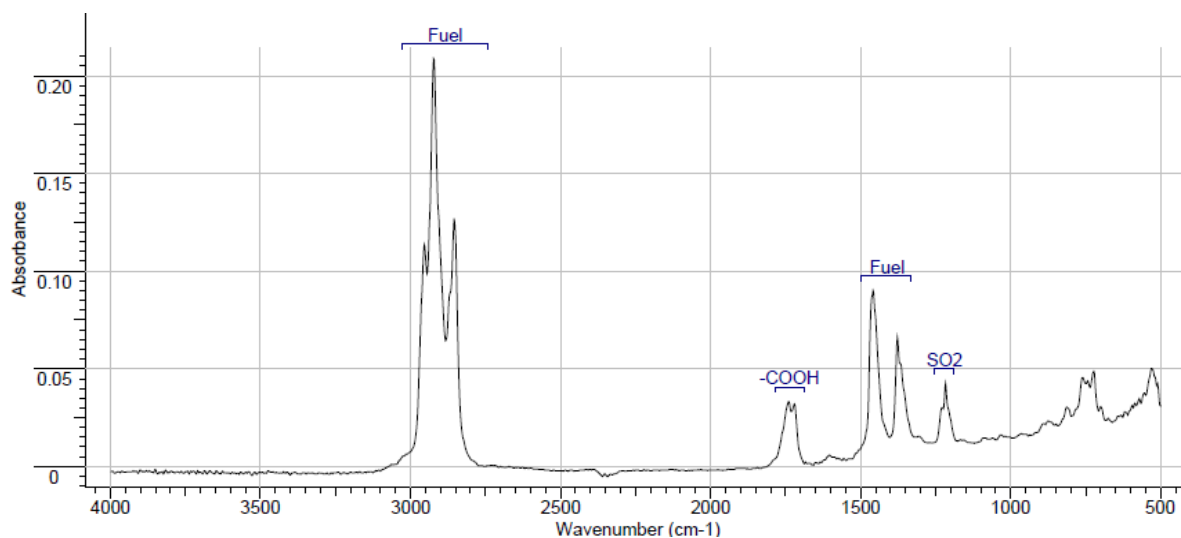


Рисунок 25. ИК-спектр окисленной нефти МНПЗ. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

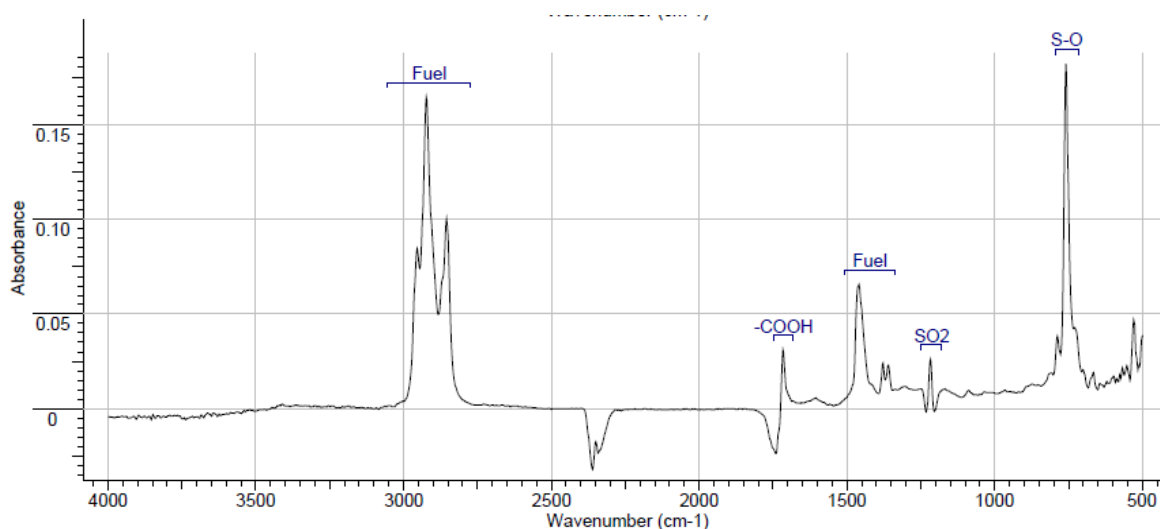


Рисунок 26. ИК-спектр окисленной нефти МНПЗ. Условия: 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Diesel, fuel – характеристические колебания для углеводородов (C-H группы – 3000 – 2840 см⁻¹, CH₂ группы – 1475 – 1450 см⁻¹, CH₃ группы – 1470 – 1430 см⁻¹) [18].

Характерные для -COOH групп полосы в области 1750 см⁻¹, обнаружены в спектрах окисленных образцов нефти, как в мягких, так и в жестких условиях. Кроме того, в спектрах можно обнаружить полосы, характерные для SO и SO₂ групп (750 и 1220 см⁻¹ соответственно), которые возникают при окислении сераорганических соединений. Также в спектрах наблюдаются полосы насыщенных кетонов в районе 1740-1720 см⁻¹. Этот факт подтверждает,

что при удалении окисленных соединений ацетоном, часть ацетона остается в нефти, что вносит свои коррективы во фракционный состав нефти (таблица 22) и, возможно, обеспечивает неполное удаление окисленных соединений. Полученные результаты (рисунки 24-26) свидетельствуют, что при окислительной обработке сырых нефтей в молекулах их компонентов образуются карбоксильные группы, а также происходит окисление серосодержащих соединений до сульфонов и сульфоксидов. Данные ИК-спектров находятся в согласии с результатами элементного состава нефти и кислотности нефтяных фракций (п. 3.4.2 и п. 5.1.1.2)

3.4.3 Изменение физико-химических свойств основных фракций нефти

3.4.3.1 Бензиновая фракция

Бензиновая фракция нефти месторождения Майорское

Кислотность

Строго нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные характеристики топлив, является их кислотность. Исследование влияния окислительного обессеривания на кислотность светлых фракций проводили для различных окислительных каталитических систем, апробированных ранее на нефти месторождения Майорское (п. 3.1)

Таблица 23 - Данные по кислотности бензиновой фракции нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0,1 мас. %. Способ извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Кислотность (мг КОН/ 100 мл)	Бензин
Исходная нефть	8
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 37 об. %)	14
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 50 об. %)	24

Как видно из полученных данных (таблица 23), при окислительной обработке нефти месторождения Майорское увеличивается кислотность бензиновой фракций, что, в свою очередь, коррелирует с данными по увеличению доли кислорода в нефти, которая подвергалась окислительной обработке (таблица 18). Увеличение кислотности в бензиновой фракции, также, как и увеличение доли кислорода в нефти, 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 23-26). Характерные для -COOH групп, полосы в области 1770 см⁻¹,

обнаружены в окисленных образцах бензиновой фракции. Кроме того, в спектрах можно обнаружить полосы, характерные для $-SO$ и $-SO_2$ групп (750 и 1220 см^{-1} соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений. Полосы, характерные для тиафенов и сульфидов, находятся в области $750\text{--}690\text{ см}^{-1}$ и $700\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Промывка водой (рисунок 9) позволяет снизить значение кислотности бензиновой фракции практически до исходного [172]. Поэтому целесообразно подвергать бензиновую фракцию промывке для уменьшения кислотности при дальнейшей ее обработке независимо от остального сырья.

Изменение химического состава

Определение изменения структурно-химического состава бензиновой фракции, прошедшей окислительную обработку, необходимо для объяснения изменений в элементном составе и кислотности бензиновой фракции. Для определения изменений использовали ИК-спектроскопию.

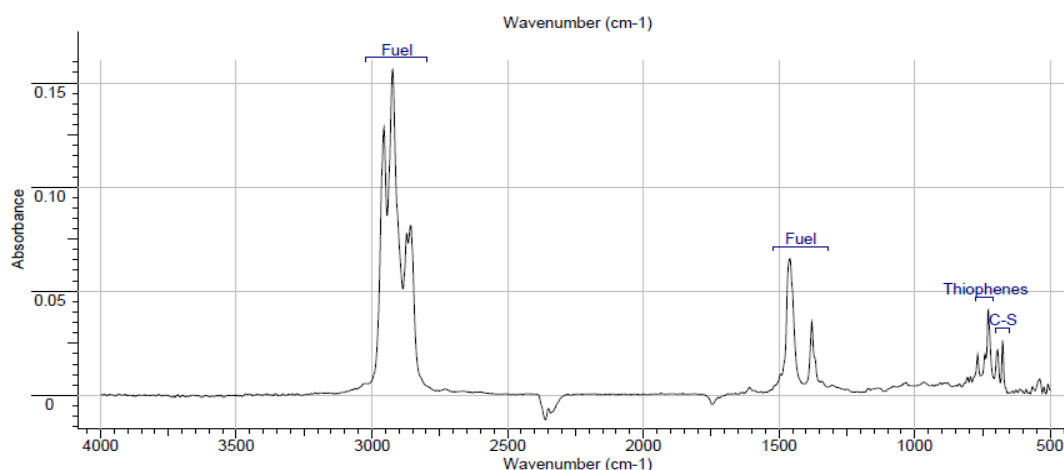


Рисунок 27. ИК-спектр бензиновой фракции нефти месторождения Майорское

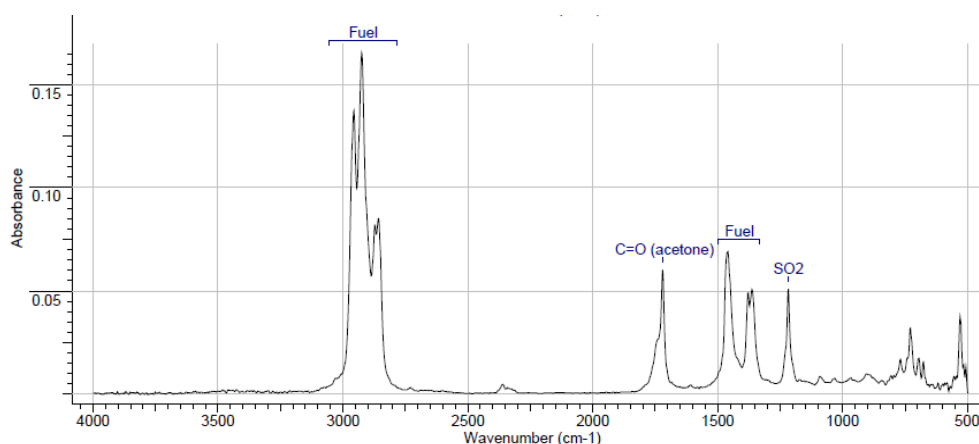


Рисунок 28. ИК-спектр бензиновой фракции окисленной нефти месторождения Майорское. Условия: 20°C , 2 ч, $S : \text{H}_2\text{O}_2$ (37%): олеиновая кислота : $\text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Diesel, fuel – характеристические колебания для углеводородов (C-H группы – 3000 – 2840 см^{-1} , CH_2 группы – 1475 – 1450 см^{-1} , CH_3 группы – 1470 – 1430 см^{-1}) [18].

Характерные для -COOH групп, полосы в области 1770 см^{-1} , обнаружены в окисленных образцах бензиновой фракции. Кроме того, в спектрах можно обнаружить полосы, характерные для -SO и -SO₂ групп (750 и 1220 см^{-1} соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений. Полосы, характерные для тиофенов и сульфидов, находятся в области 750-690 см^{-1} и 700-650 см^{-1} .

Расшифровка полученных ИК-спектров (рисунки 27 и 28) позволяет предположить, что в окисленной бензиновой фракции уменьшается доля серосодержащих соединений и увеличивается концентрация карбоксильных групп, что коррелирует с данными по кислотности для бензиновой фракции и элементным составом бензиновой фракции нефти месторождения Майорское.

Бензиновая фракция нефти МНПЗ

Общие физико-химические свойства

Для определения влияния окислительной обработки на бензиновую фракцию нефти определяли различные физико-химические свойства фракции после обессеривания нефти, извлечения окисленных соединений и последующей дистилляции бензиновой фракции из окисленной нефти.

Таблица 24 - Изменение физико-химических показателей бензиновой фракции нефти МНПЗ. Условия 1: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.); Условия 2: : 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Наименование показателей	Исходная бензиновая фракция	Окисленная бензиновая фракция (Условия 1)	Окисленная бензиновая фракция (Условия 2)
Плотность, кг/м ³	754	763	778
Содержание общей серы, ppm	600	350	220
Содержание меркаптанов, ppm	64	30	14

Из экспериментальных данных (таблица 24) видно, что при ужесточении условий окислительной обработки увеличивается плотность фракции (увеличение доли тяжелых

серосодержащих соединений), однако при этом уменьшается, как и общее содержание серы, так и доля меркаптанов. Возможно, плотность увеличивается за счет окисления парафиновых соединений в бензиновой фракции. Происходит увеличение кислотности бензиновой фракции МНПЗ (таблица 25) за счет добавления кислот, содержащихся в окислительной смеси, в сырье.

Кислотность

Для подтверждения результатов, полученных ранее было определено изменение кислотности бензиновой фракции нефти МНПЗ в ходе окислительной обработки.

Таблица 25 - Изменение кислотности бензиновой фракции нефти МНПЗ в ходе окислительных процессов. Условия 1: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.); Условия 2: : 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Кислотность (мг КОН/ 100 мл)	Бензиновая фракция
Исходная нефть	-
Окисленная нефть (Условия 1)	6
Окисленная нефть (Условия 2)	12

Полученные данные (таблица 25) свидетельствуют, что при окислительной обработке сырых нефтей увеличивается кислотность нефтяных фракций, что, в свою очередь, коррелирует с данными по увеличению доли кислорода в нефтях (таблица 21), которые подвергались окислительной обработке. Увеличение кислотности, также, как и увеличение доли кислорода в нефтях, обусловлено использованием в окислительных композициях карбоновых кислот. Наличие карбоксильных групп в молекулах соединений, составляющих исследованные образцы нефтей, было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рисунки 29-31).

Изменение химического состава

Изменение химического состава бензиновой фракции нефти было определено также при помощи ИК-спектроскопии.

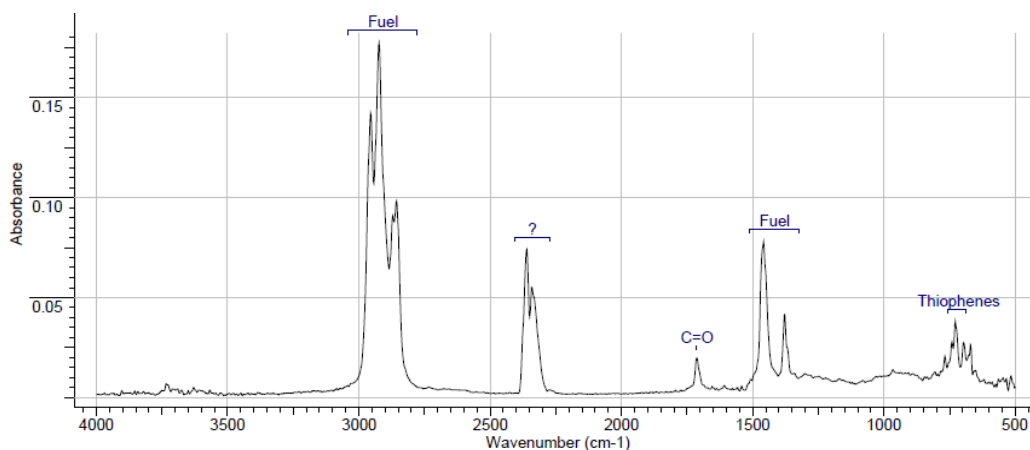


Рисунок 29. ИК-спектр бензиновой фракции, выделенной из сырой нефти

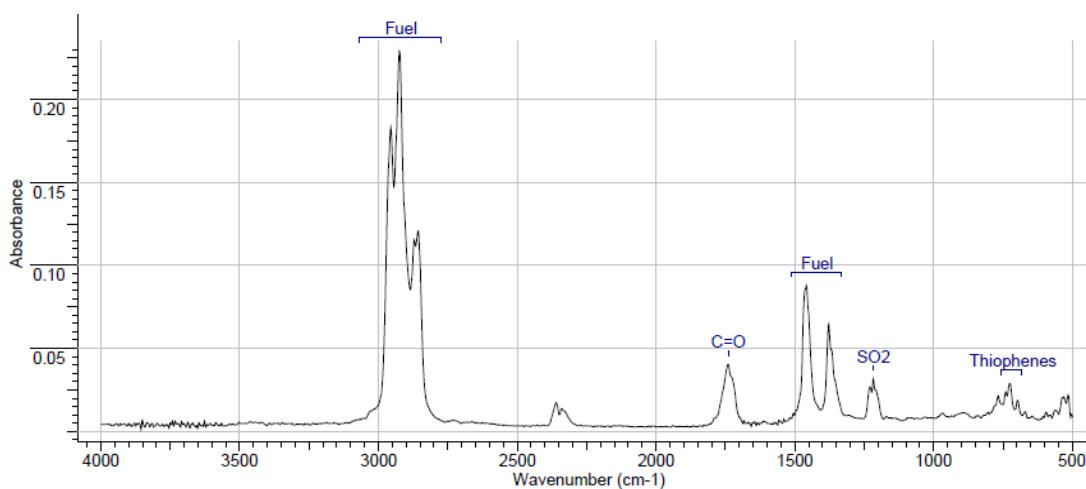


Рисунок 30. ИК-спектр бензиновой фракции, выделенной из окисленной нефти. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

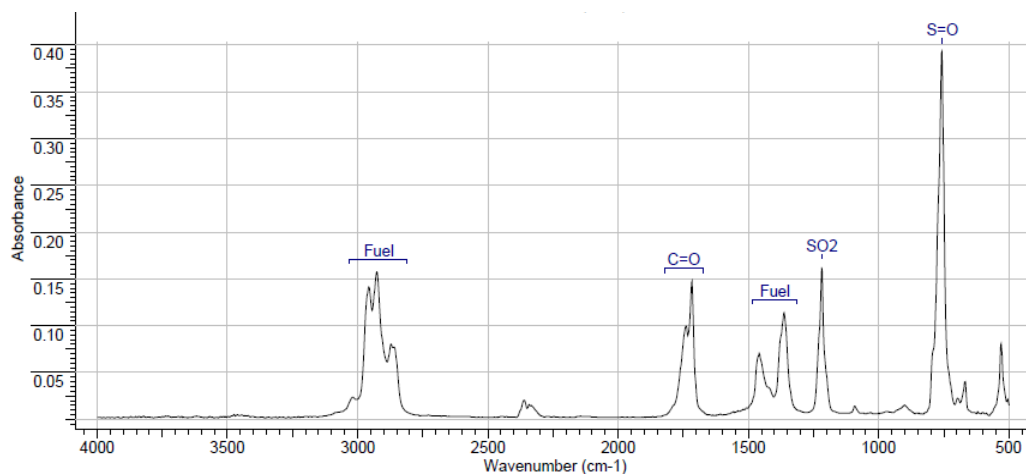


Рисунок 31. ИК-спектр бензиновой фракции, выделенной из окисленной нефти. Условия : 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Полученные данные (рисунки 29-31) свидетельствуют, что в бензиновых фракциях, выделенных из нефти, подверженной окислительной обработке, увеличивается доля

карбоксильных групп, что коррелирует с данными по увеличению доли кислорода в нефти и увеличению кислотности бензиновой фракции (таблица 25). Увеличение количества карбоксильных групп может быть связано с побочными реакциями окисления алкилароматических или других углеводородных соединений, а также с тем, что в окислительной системе используется карбоновые кислоты. В спектрах можно обнаружить полосы, характерные для $-SO$ и $-SO_2$ групп (750 и 1220 см^{-1} соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений. Следовательно, происходит окисление тиафенов до сульфонов и сульфоксидов и неполное их извлечение из сырья.

3.4.3.2 Дизельная фракция

Дизельная фракция нефти месторождения Майорское

Кислотность

Кислотность является одним из важных физико-химических параметров дизельного топлива. Исследования показателей кислотности дизельной фракции нефти месторождения Майорское проводили как на исходном, так и на окисленном сырье. Нефть подвергали окислительной обработке каталитическими системами, подобранными ранее, после чего извлекали окисленные серосодержащие соединения и перегонкой выделяли дизельную фракцию, которую в дальнейшем анализировали.

Таблица 26 - Изменение 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).

Кислотность (мг КОН/ 100 мл)	Дизельная фракция
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 месторождения Майорское. Это происходит из-за побочных реакций окисления алкилароматических и парафиновых соединений в процессе окислительной обработки и добавлением в окислительную систему карбоновой кислоты, что подтверждается данными, полученными методом ИК-спектроскопии (рисунки 32-33).

Изменение химического состава

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

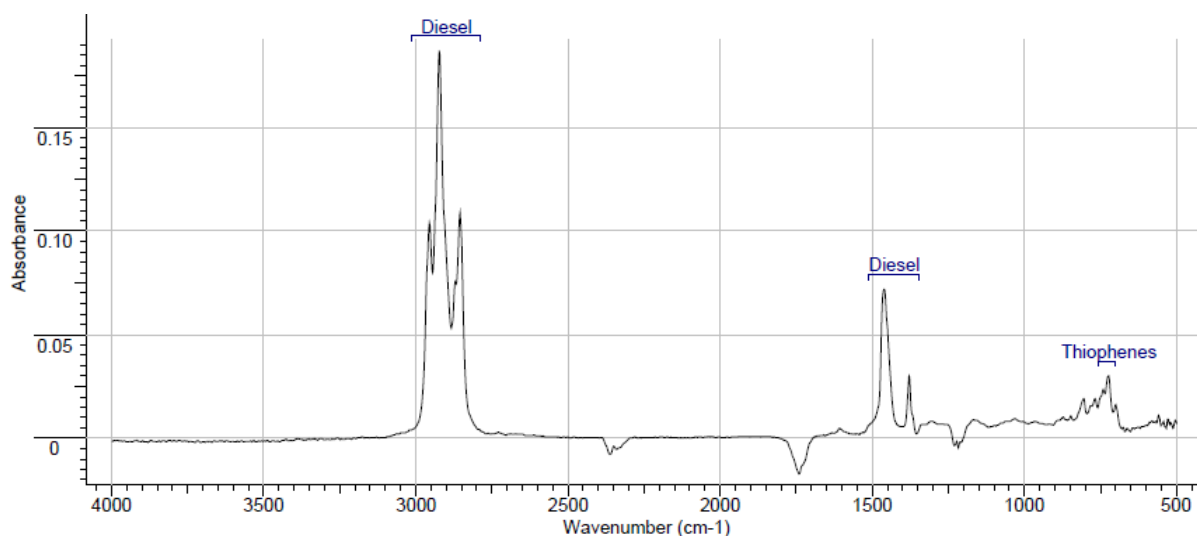


Рисунок 32. ИК-спектр дизельной фракции нефти месторождения Майорское

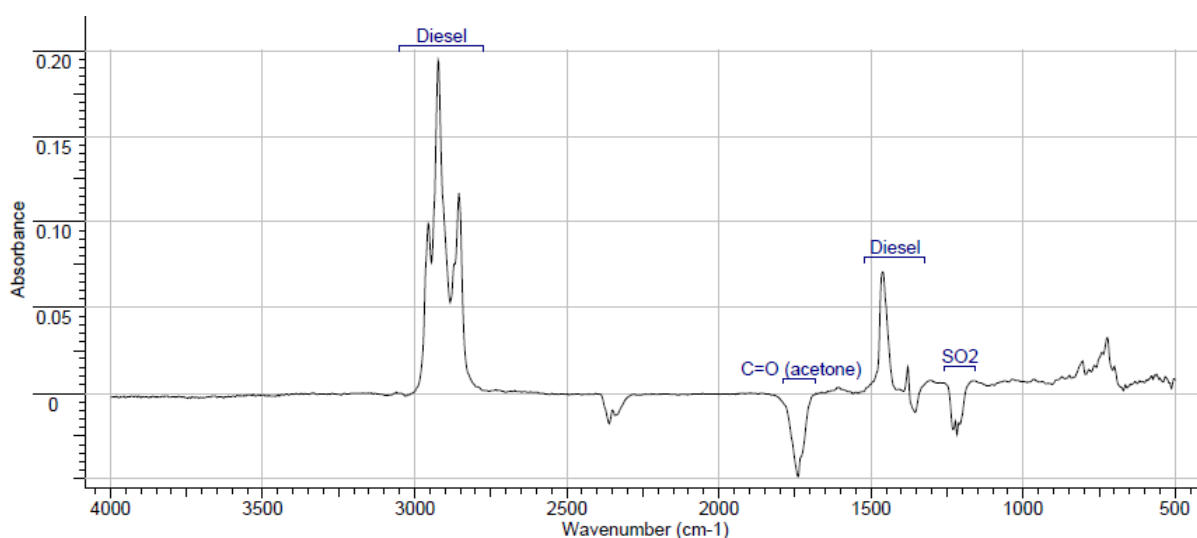


Рисунок 33. ИК-спектр дизельной фракции окисленной нефти месторождения Майорское. Условия окисления: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(37%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация ПАВ (SPAN-85) = 0.1 мас. %. Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Экспериментальные данные (рисунки 32-33) подтверждают гипотезу, что при окислительной обработке нефти изменяется структурный состав дизельной фракции. Очевидно, что изменение кислотности дизельной фракции нефти связано с появлением в окисленном сырье карбоксильных групп, что, в свою очередь, может быть связано с побочными реакциями окисления (окисляются не только серосодержащие соединения, но и углеводородные

соединения), а также с добавлением карбоновых кислот с окислительной каталитической системой, что подтверждается данными полученными для дизельной фракции нефти МНПЗ.

Дизельная фракция нефти МНПЗ

Общие физико-химические свойства

Для определения влияния окислительной обработки подобранными каталитическими системами определяли различные физико-химические свойства дизельной фракции нефти МНПЗ до и после окисления.

Таблица 27 - Изменение физико-химических показателей дизельной фракции нефти МНПЗ. Мягкие условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂ (10%): олеиновая кислота : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.); Жесткие условия: 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды).

Наименование показателей	Исходная дизельная фракция	Окисленная дизельная фракция (мягкие условия)	Окисленная дизельная фракция (жесткие условия)
Плотность, кг/м ³	844	813	827
Содержание общей серы, ppm	6700	4600	3200
Содержание меркаптанов, ppm	197	152	61
Содержание воды, об. %	0.1	0.4	0.4

Из экспериментальные данных (таблица 27) видно, что при ужесточении условий окислительной обработки уменьшается общее содержание серы и доля меркаптанов. Увеличивается содержание воды вследствие промывки сырья водой при извлечении окисленных соединений.

Кислотность

В данном разделе было проведено исследование влияния окислительной обработки на кислотность дизельной фракции нефти МНПЗ.

Таблица 28 – Изменение кислотности дизельной фракции нефти МНПЗ. Условия 1: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.); Условия 2: : 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Кислотность (мг КОН/ 100 мл)	Дизель
Исходная нефть	8
Окисленная нефть (Условия 1)	21
Окисленная нефть (Условия 2)	33

Полученные данные (Таблица 28) свидетельствуют, что при окислительной обработке сырых нефтей увеличивается кислотность дизельной фракций, что, в свою очередь, коррелирует с данными по увеличению доли кислорода в нефтях, которые подвергались окислительной обработке. Увеличение кислотности, также, как и увеличение доли кислорода в нефтях, обусловлено образованием карбоксильных групп за счет окисления алкильных групп в ароматических соединениях и использованием в окислительных композициях карбоновых кислот. Наличие карбоксильных групп в молекулах соединений, составляющих исследованные образцы нефтей, было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рисунки 30-32).

Промывка водой позволяет снизить значение кислотности дизельной фракции [172]. Целесообразно подвергать дизельную фракцию промывке для уменьшения кислотности при дальнейшей ее обработке независимо от применяемого сырья.

Изменение химического состава

Для подтверждения данных по кислотности и определения изменения химического состава дизельной фракции нефти МНПЗ использовали метод ИК-спектроскопии.

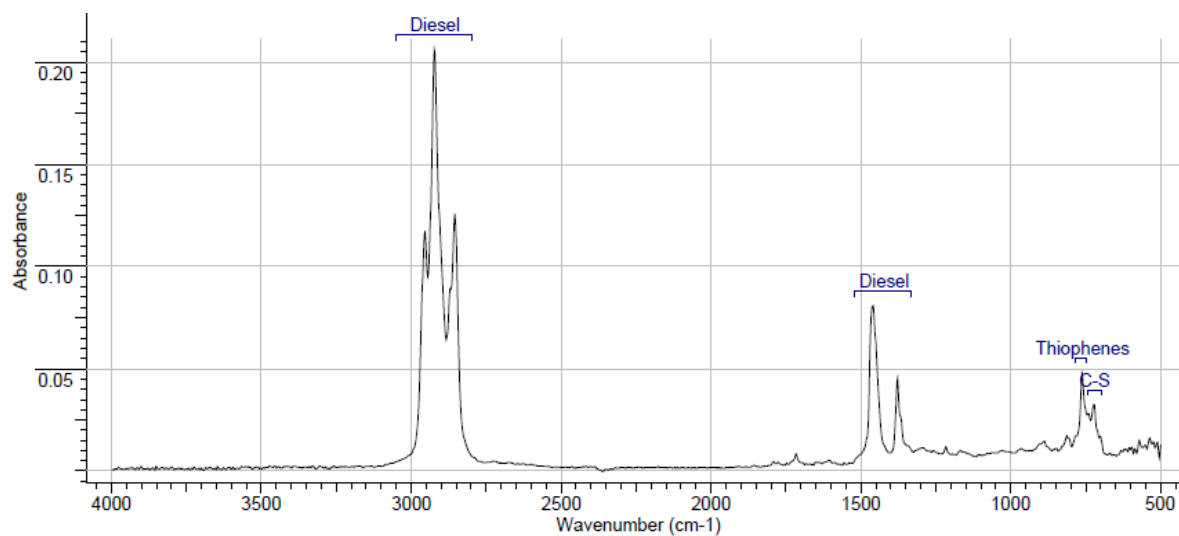


Рисунок 34. ИК-спектр дизельной фракции, выделенной из сырой нефти МНПЗ

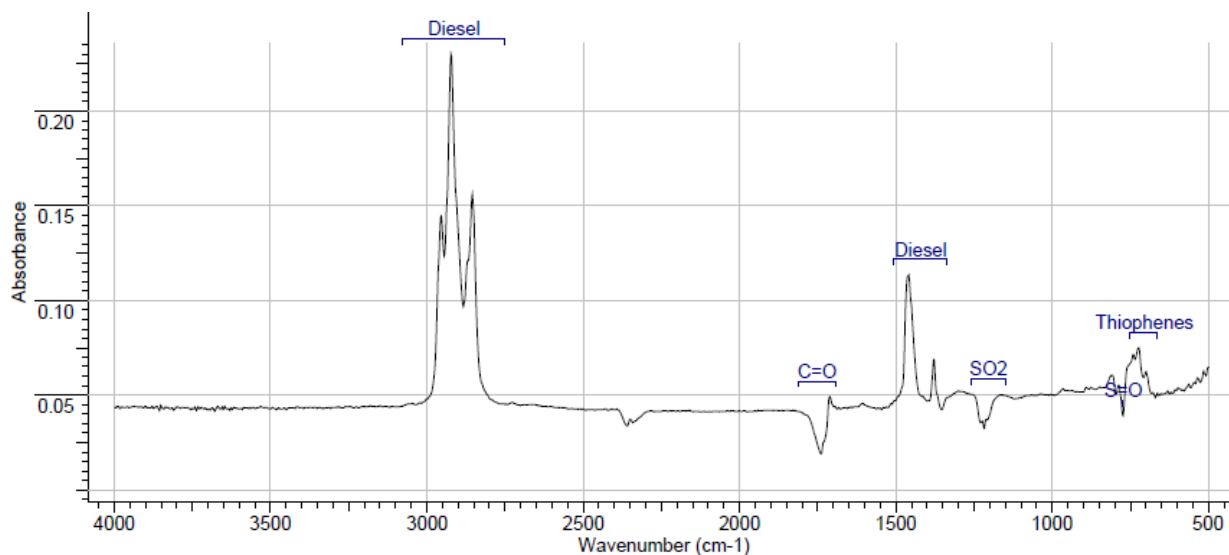


Рисунок 35. ИК-спектр дизельной фракции, выделенной из окисленной нефти МНПЗ. Условия: 20°C, 2 ч, S : H₂O₂(10%): олеиновая кислота : Мо = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

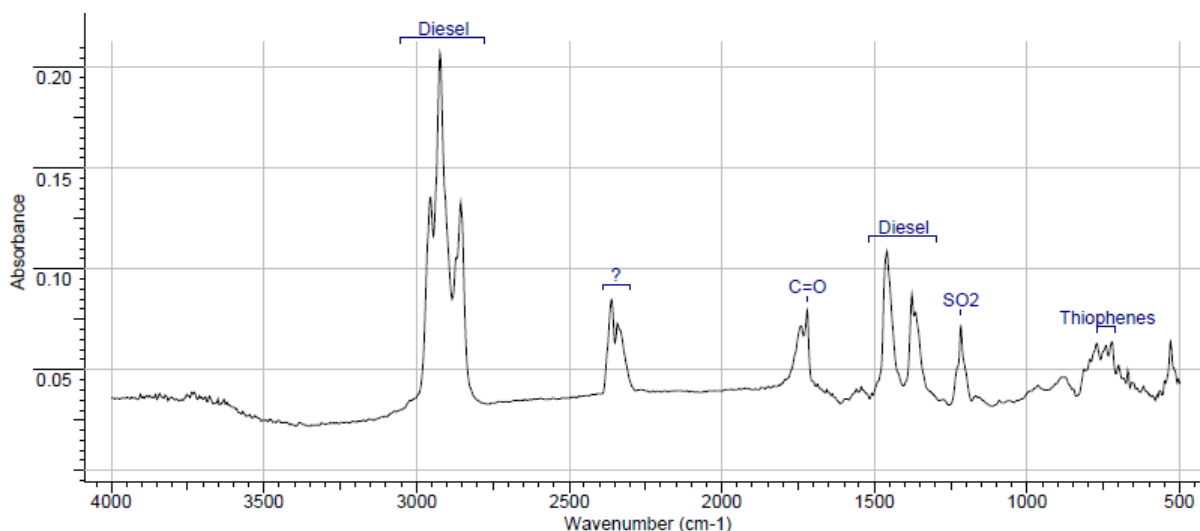


Рисунок 36. ИК-спектр дизельной фракции, выделенной из окисленной нефти МНПЗ. Условия : : 40°C, 2 ч, S : *t*-BuOOH: HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Представленные экспериментальные данные (рисунки 34-36) показывают, что во фракциях нефти, подверженных окислительной обработке, возрастает доля карбоксильных групп, что коррелирует с данными по кислотности и элементному составу дизельной фракции окисленной нефти МНПЗ. Это подтверждает, что происходят побочные реакции окисления углеводородов нефти, вследствие которых образуются фрагменты, содержащие карбоксильные группы. Также, как видно из ИК-спектров, происходит уменьшение доли тиофенов и появление полос сульфоксидов и сульфонов, что свидетельствует об окислительной конверсии серосодержащих соединений и недостаточной степени удаления окисленных соединений методом экстракции.

3.4.4 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 [10]. Содержание асфальтенов в нефти играет доминирующую роль в определении ее вязкости [158]. В настоящей работе были определены элементный состав асфальтенов, выделенных, как из сырой нефти МНПЗ, так и после окислительной обработки окислительными каталитическими системами, подобранными ранее (п. 3.2.1.4).

Элементный состав асфальтенов

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

Таблица 29 - Элементный состав нефти. Условия окисления: 40°C, 2 ч; S : t-BuOOH: HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод 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 30 - Элементный состав асфальтенов. Условия окисления: 40°C, 2 ч; S : t-BuOOH: HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения – экстракция ацетоном (20 об. % воды)

Элемент (мас. %)	N	C	H	H / C	S	O (высчит.)
Асфальтены исходной нефти	0.6	84.7	10.6	0.125	2.6	1.5
Асфальтены окисленной нефти	0.8	84.6	10.1	0.119	2.5	2.0

Данные из таблицы 30 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. Увеличение в асфальтенах соотношения H/C свидетельствует, что при окислении увеличивается их ароматичность.

Структурный состав асфальтенов нефти

Изменение структурного состава асфальтенов нефти МНПЗ при окислительной обработке отслеживали методом спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}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).

Для определения структуры асфальтенов первоначально был использован метод ЯМР ^1H , который находит применение при изучении строения углеводородных компонентов нефтяных фракций [226, 227]. При ЯМР ^1H -исследовании в спектрах ЯМР низкого разрешения каждой группе идентичных атомов ^1H соответствует один сигнал [231].

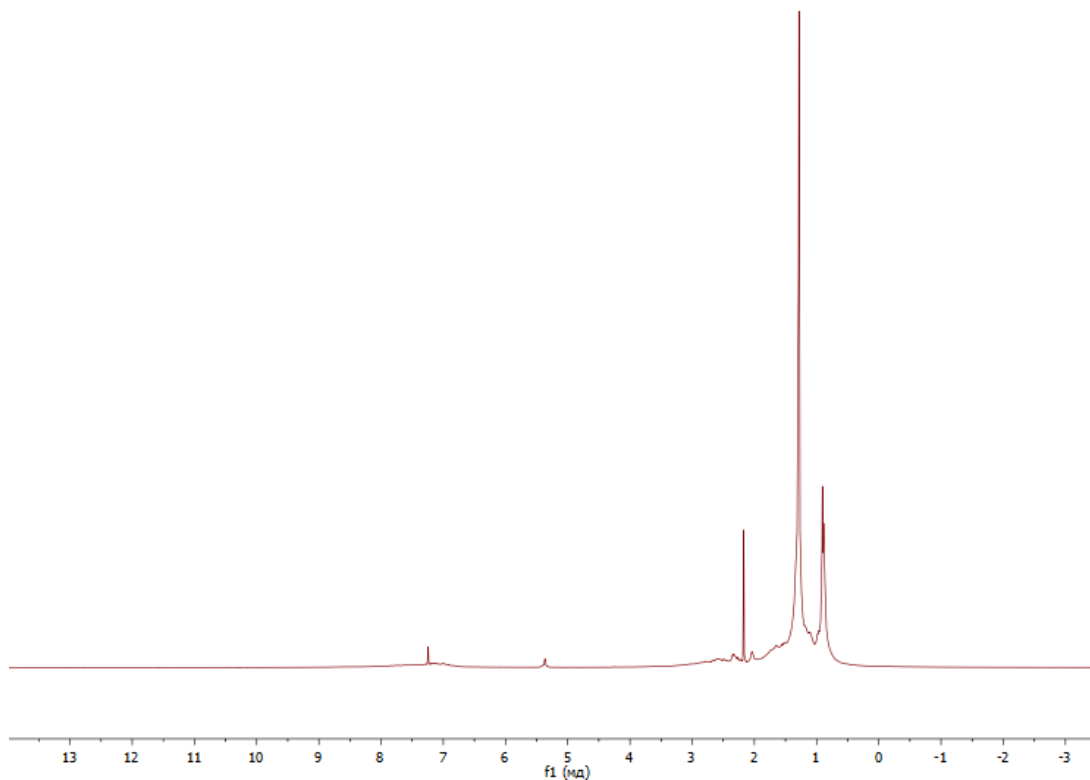


Рисунок 37. ^1H спектр асфальтенов сырой нефти МНПЗ

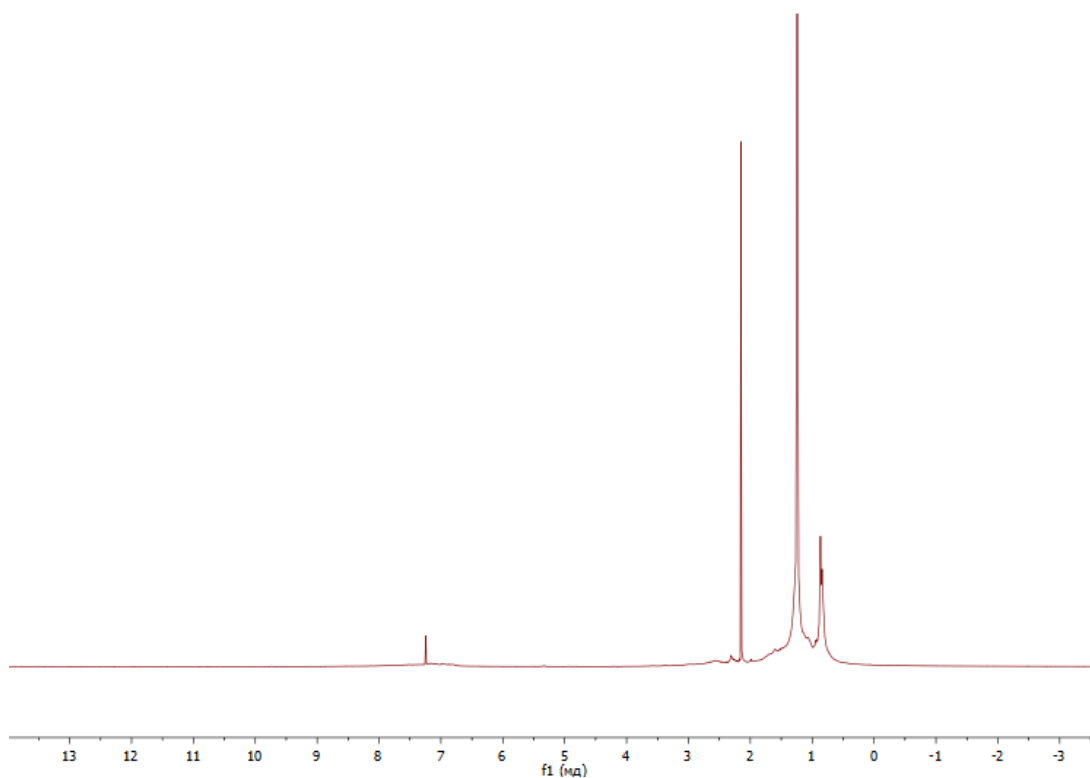


Рисунок 38. ^1H спектр асфальтенов окисленной нефти МНПЗ. Условия окисления: 40°C , 2 ч; $S : t\text{-BuOOH} : \text{HCOOH} : \text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ (мольн.). Метод извлечения асфальтенов – экстракция гексаном

При окислительной обработке нефти в асфальтенах увеличивается доля метильных групп (CH_3) в α -положении к ароматическим углеродам (сигнал 2,15 м.д.), а также увеличивается доля β - CH_2 групп в ароматических соединениях (спектр сигналов 1,7-1,9 м.д.) (рисунок 38). Данные, полученные из ^1H -спектров, указывают, что в асфальтенах окисленной нефти возрастает доля CH_2 групп, это свидетельствует о разветвлении боковых цепей ароматических колец и увеличении содержания нафтеновых колец, скорее всего путем конденсирования 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}C . Исследование магнитного резонанса ядер ^{13}C проводят в таких условиях, в которых не проявляется расщепление сигналов, поэтому в спектрах ^{13}C -ЯМР каждой группе химически эквивалентных атомов углерода соответствует один пик [231].

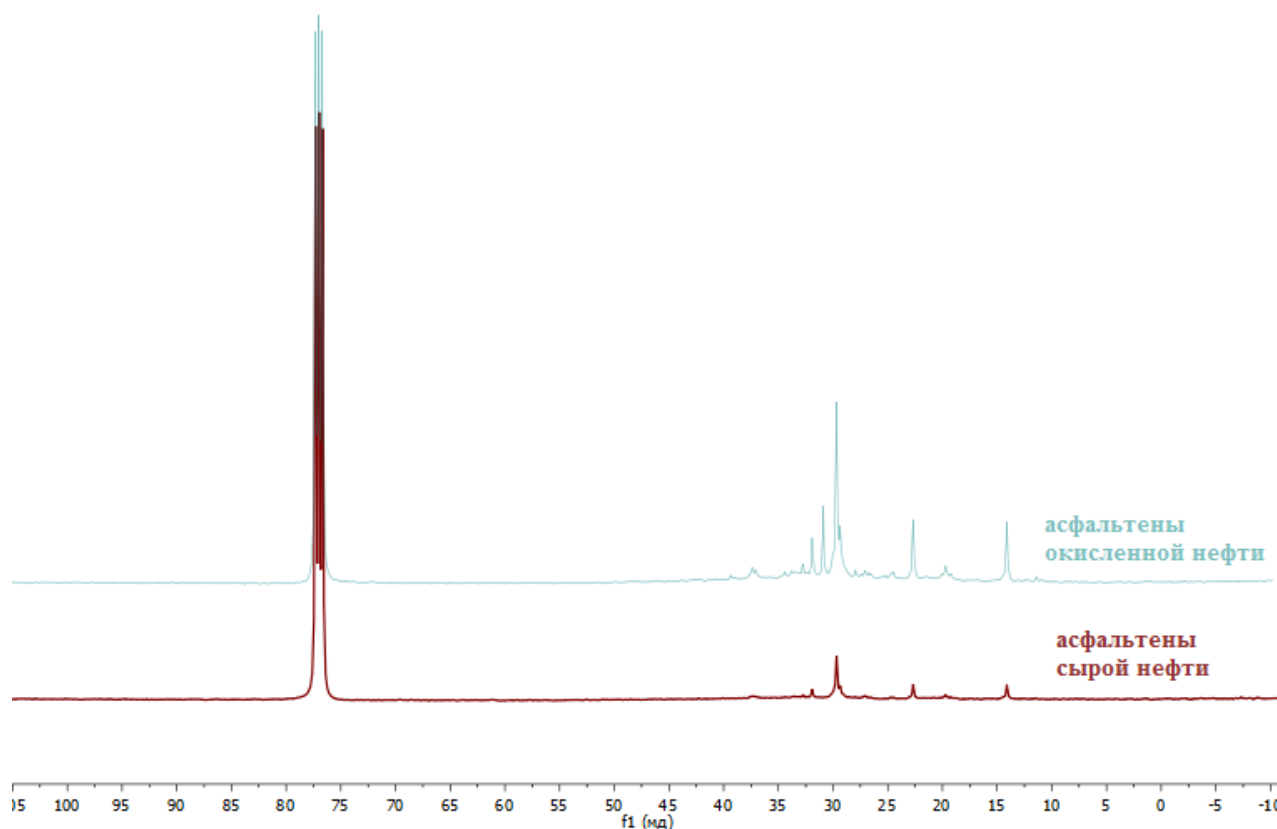


Рисунок 39. Сравнение ^{13}C спектров асфальтенов сырой нефти МНПЗ и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ (алифатическая зона). Условия окисления: 40°C , 2 ч, $S : t\text{-BuOOH} : \text{НСООН} : \text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ (мольн.). Метод извлечения асфальтенов – экстракция гексаном

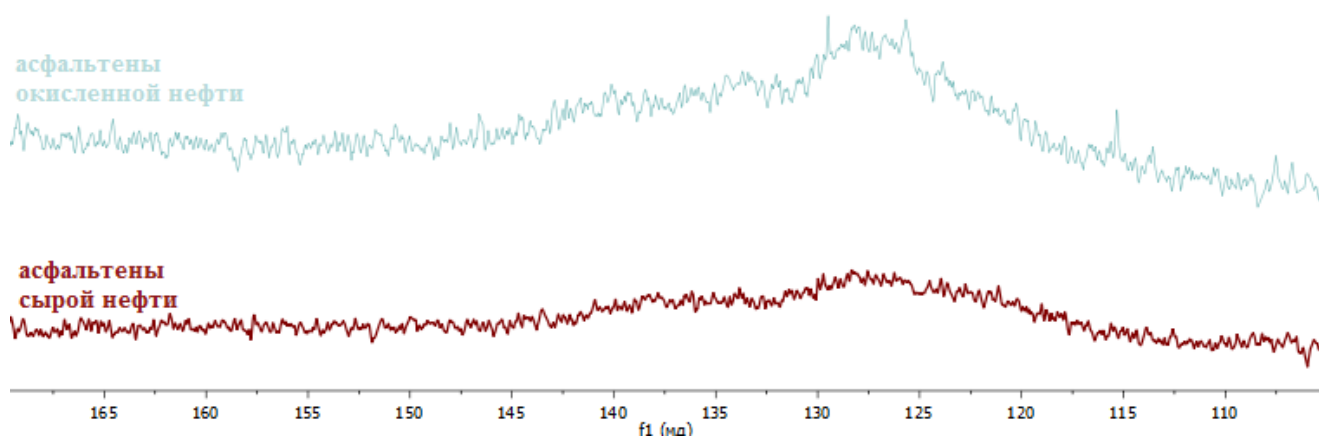


Рисунок 40. Сравнение ^{13}C спектров асфальтенов сырой нефти МНПЗ и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ (ароматическая зона). Условия окисления: 40°C , 2 ч, $S : t\text{-BuOOH} : \text{HCOOH} : \text{Mo} = 1 : 4 : 1 : 0.02$ (мольн.). Метод извлечения асфальтенов – экстракция гексаном

Как видно из рисунков 39-40, при окислительной обработке нефти в асфальтенах увеличивается доля метиленовых групп в алифатических цепях и в нафтеновых кольцах, также те, где они разветвлены в α - или β -положении от ароматического кольца или в α -положении от нафтенового кольца (22.5 и 30.7 м.д., 34.5-42 м.д.), что дает основания полагать о увеличении количества нафтеновых колец и большем разветвлении боковых цепей ароматических соединений после окисления. Набор сигналов (120-140 м.д.) ароматической зоны ^{13}C спектров (рисунок 40) показывает, что в процессе окисления в асфальтенах происходит увеличение доли углерода ароматических конденсированных систем, что в свою очередь, подтверждает тезис об агрегации асфальтенов в ходе окислительных процессов.

DEPT-спектры

Метод DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) позволяет различить сигналы четвертичных, метиновых, метиленовых и метильных атомов углерода в спектре ^{13}C . В результате переноса поляризации с протонов на атомы углерода в ходе эксперимента DEPT чувствительность этого метода оказывается примерно в четыре раза выше чувствительности стандартного эксперимента ^{13}C [231]. Для определения химической структуры асфальтенов также был использован DEPT-метод ЯМР.

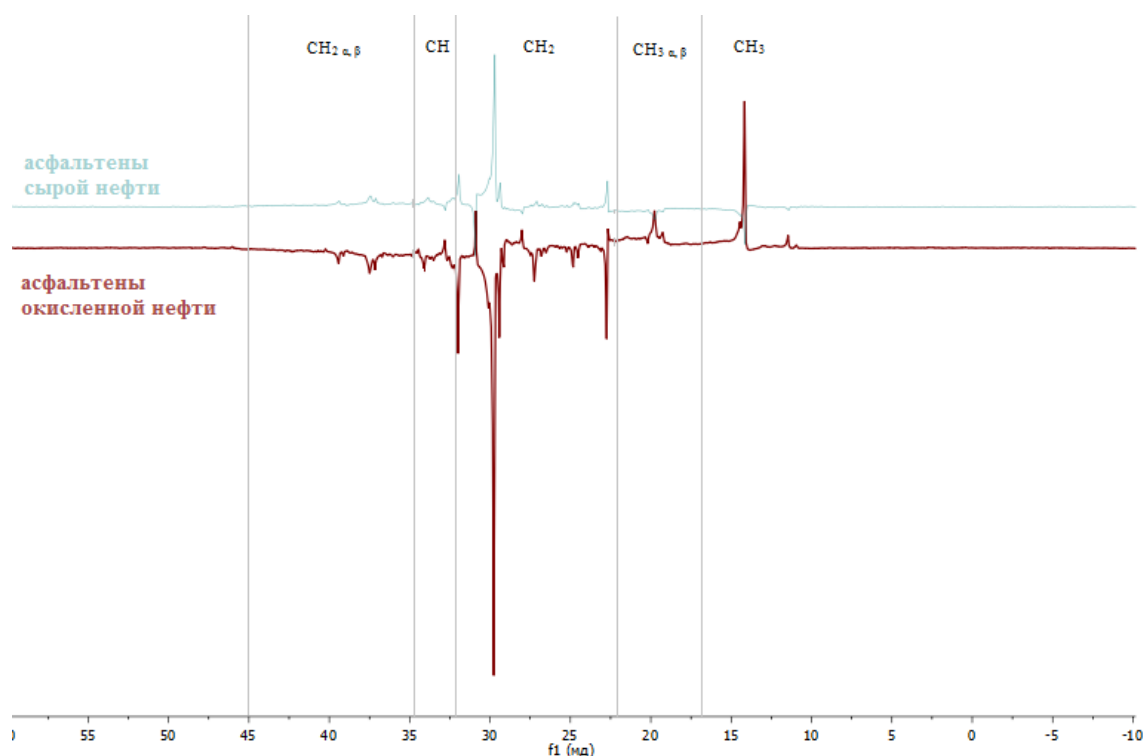


Рисунок 41. Сравнение DEPT спектров асфальтенов сырой нефти и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ (алифатическая зона). Условия окисления: 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения асфальтенов – экстракция гексаном

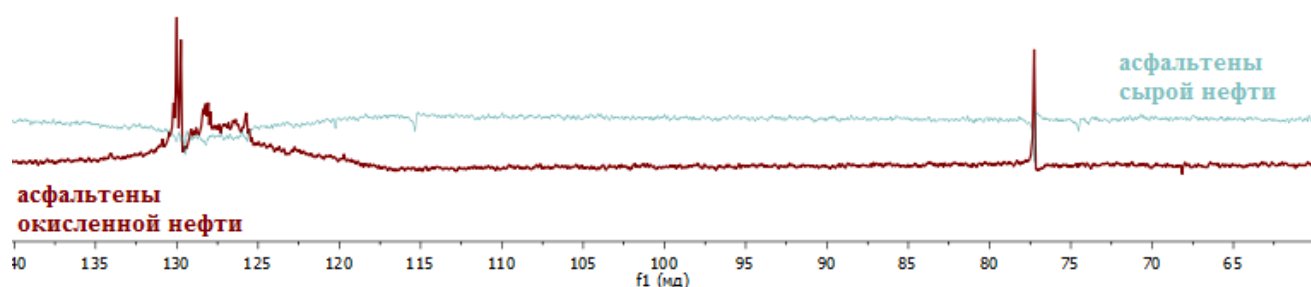


Рисунок 42. Сравнение DEPT спектров асфальтенов сырой нефти и асфальтенов окисленной нефти МНПЗ (ароматическая зона). Условия окисления: 40°C, 2 ч, S : t-BuOOH: HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0.02 (мольн.). Метод извлечения асфальтенов – экстракция гексаном

Как видно из данных, полученных на спектрах DEPT- (рисунок 41 и 42), 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}C -спектров). Также подтверждается предположение об увеличении содержания нафтеновых и ароматических колец наличием сигналов в области выше 60 м.д. (ароматическая зона спектра).

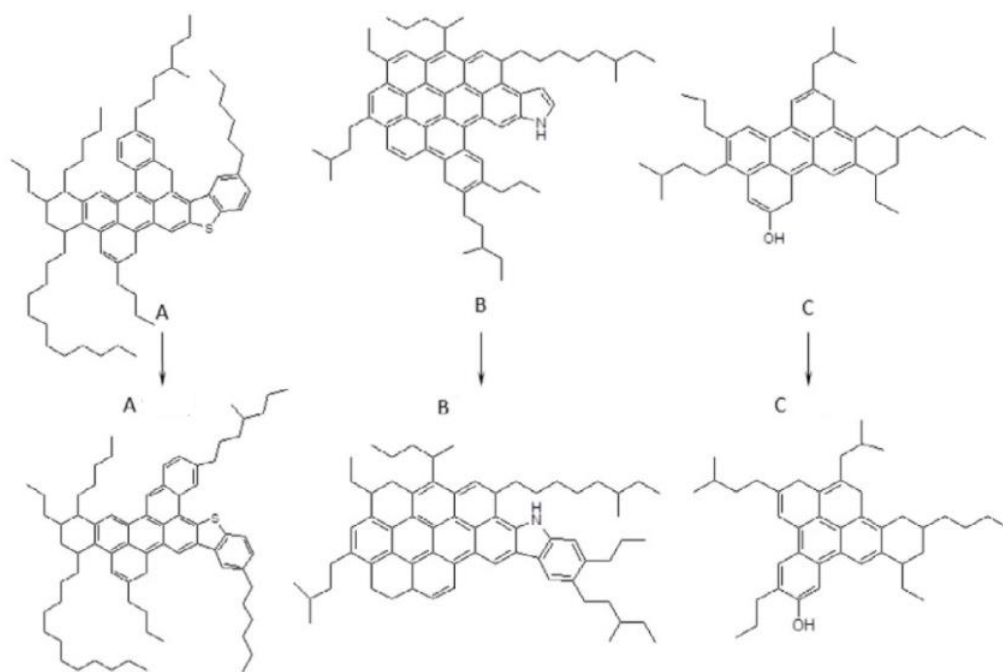


Схема 9. Изменение структуры фрагментов асфальтенов [9]

Данные спектроскопии ЯМР позволяют предполагать, что увеличение вязкости нефти 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.

4 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.

5 Список литературы

1. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of crude oil // *Applied Petrochemical Research*. - 2012. - № 1. - С. 3-19.
2. 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: 0.69
3. Shang H., Zhang H. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. - 2013. - Т. 19, № 5. - С. 1426-1432.
4. Campos-Martin J. M., Capel-Sanchez M. C., Perez-Presas P., Fierro J. L. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* - 2010. - Т. 85. - С. 879-890.
5. Rana M. S., Samano V. A., Ancheyta J., Diaz J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. - 2007. - Т. 86. - С. 1216-1231.
6. 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
7. Jiang Z., Lu H., Zhang Y., Li C. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils // *Chinese Journal of Catalysis*. - 2011. - Т. 32, № 5. - С. 70-715.
8. Dehkordi A. M., Kiaei Z., Sobati M. A. Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene // *Fuel Processing Technology*. - 2009. - Т. 90, № 3 - С. 435-445.
9. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., Malkin A. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. - 2016. - Т. 147. - С. 211-217.
10. Wu. C, Lei G-L., Yao C-j. Sun K-j., Gai P-y., Cao Y-b. Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. - 2010. - Т. 38, № 6. - С. 684-690.

11. Борисов И. М., Газизова З. Ш., Шаяхметова Г. Р. Файзрахманов И. С. Каталитическое окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода под влиянием молибденовой или вольфрамовой кислот в присутствии добавок ацетона // Нефтехимия. - 2015. - Т. 55, № 3. - С. 236-240.
12. Рахманов Э. В., Тараканова А. В., Валиева Т., Акопян А. В., Литвинова В. В., Максимов А. Л., Анисимов А. В., Вакарин С. В., Семерикова О. Л., Зайков Ю. П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. - 2014. - Т. 54, № 1. - С. 49-51.
13. Караханов Э.А. Способ обессеривания сланцевой нефти и каталитическая окислительная композиция для обессеривания сланцевой нефти / Караханов Э.А., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Кардашев С.В., Рахманов Э.В., Акопян А.В. // Патент РФ №2619946. – Номер заявки 2015152273. – Дата регистрации 07.12.2015. – Дата публикации 22.05.2017.
14. Ismagilov Z. R, Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A., Koseoglu O. R. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catalysis Reviews. - 2011. - Т. 53, № 3. - С. 199-255.
15. Акопян А. В., Иванов Е. В., Поликарпова П. Д. Тараканова А. В., Рахманов Э. В., Полякова О. В., Анисимов А. В., Винокуров В. А., Караханов Э. А. Окислительное обессеривание углеводородного топлива с высоким содержанием олефинов // Нефтехимия. - 2015. - Т. 55, № 5. - С. 426-429.
16. Акопян А. В., Кардашева Ю. С., Есева Е. А., Плотников Д. А., Вутолкина А. В., Кардашев С. В., Рахманов Э. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Снижение содержания серы в сланцевой нефти методом окислительного обессеривания // Нефтехимия. - 2016. - Т. 56, № 5. - С. 545-548.
17. Рахманов Э. В., Тараканова А. В., Балеева Н. С., Гулузаде Д., Анисимов А. В. Окислительное обессеривание бензина каталитического крекинга пероксидом водорода // Нефтехимия. - 2013. - Т. 53, № 3. - С. 226-230.
18. Рахманов Э. В., Цзинъюань Д., Федорова О. А., Тараканова А. В., Анисимов А. В. Окислительное обессеривание смесей, моделирующих дизельное топливо, пероксидом водорода с использованием краун-эфиров и пероксокомплексов переходных металлов // Нефтехимия. - 2011. - Т. 51, № 3. - С. 227-232.

19. Рахманов Э. В., Тараканова А. В., Валиева Т., Акопян А. В., Литвинова В. В., Максимов А. Л., Анисимов А. В., Вакарин С. В., Семерикова О. Л., Зайков Ю. П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. - 2014. - Т. 54, № 1. - С. 49-51.
20. Рахманов Э. В., Акопян А. В., Тараканова А. В., Лесин С. В., Винокуров В. А., Глотов А. П., Мовсесян А. К., Анисимов А. В. Двухстадийное окислительное обессеривание нефтешламсодержащего сырья // Химическая технология. - 2016. - Т. 17, № 11. - С. 503-508.
21. Анисимов А. В., Мылтыкбаева Ж. К., Каирбеков Ж., Мукталы Д., Рахманов Э. В., Акопян А. В., Балеева Н. С., Дьяченко Н. В., Тараканова А. В. Производные пиридина в качестве лигандов металлокомплексов для пероксидного окисления сероорганических соединений // Химическая технология. - 2016. - Т. 17, № 2. - С. 74-77.
22. Ma C., Chen D., Liu F., Sun X., Xiao F., Dai B. Oxidative desulfurization of a model fuel using ozone oxidation generated by dielectric barrier discharge plasma combined with $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysis // RSC Advances - 2015. - Т. 5, №117 - С. 6945-6952.
23. Шарипов А. Х., Нигматуллин И. Р., Нигматуллин В. Р., Мухаметова Р. Р. Окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений // Нефтехимия. - 2008. - Т. 48, № 6. - С. 462-466.
24. Борисов И. М., Газизова З. Ш., Шаяхметова Г. Р., Файзрахманов И. С. Каталитическое окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода под влиянием молибденовой или вольфрамовой кислот в присутствии добавок ацетона// Нефтехимия. - 2015. - Т.55, № 3. - С. 236-240.
25. Gobara H.M., Nessim M.I., Zaky M.T., Khalil F. H., Anisimov A. V. Synthesis of Vanadium Peroxocomplexes as Oxidation Catalysts of Diesel Fuel desulfurization by Hydrogen Peroxide Using Cationic Surfactants in Bi-phase Systems // Catalysis. Letters. - 2014. - Т.144, № 6. - С. 1043-1052.
26. Литц К.Е. Катализаторы сульфокисления и способы и системы их применения/ Литц К.Е., Джордан Т.М., Россетти М.Н., Лугран Э.Д., Вриланд Д.Л. // Патент РФ №2472841 С2. – Номер заявки 2010143173/04. – Дата регистрации 31.10.2008. – Дата публикации 10.05.2012.

27. Мазгаров А.М. Способ обессеривания светлых нефтяных дистиллятов/ Мазгаров А.М. Вильданов А.Ф., Копылов А.Ю., Аслямов И.Р. // Патент РФ №2235112. –Номер заявки 2002131649/04. – Дата регистрации 25.11.2002. – Дата публикации 27.08.2004
28. Al-Shahrani F.M. Catalytic process for deep oxidative desulfurization of liquid transportation fuels/ Al-Shahrani F.M., Xiao T., Martinie G.D., Green. M.L.H. // Patent US 20092002206 A1. – Дата регистрации 5.03.2007. – Дата публикации 13.08.2009.
29. Ibrahim M. H., Hayyan M., Albusairi B. H., Hashim M. A., HayyanA. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review// Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2017. -Т. 76 - С. 1534-1549.
30. Lin H.T. Mixing-assisted oxidative desulfurization of diesel fuel using quaternary ammonium salt and portable unit thereof / Lin H.T., Wan M.-W., Lu M.-C. // Patent US 2012018350 A1. – Дата регистрации 20.07.2010. – Дата публикации 26.01.2012.
31. Bourane A. Mild hydrodesulfurization integrating targeted oxidative desulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds / Bourane A., Koseoglu O.R., Katheeri M.I. // Patent WO 2011115707 A1. – Дата регистрации 15.03.2010. – Дата публикации 07.02.2011
32. Koseoglu O.R. Catalytic demetallization and gas phase oxidative desulfurization of residual oil / Koseoglu O.R. // Patent US 10703998B2. – Дата регистрации 22.10.2018. – Дата публикации 07.07.2020
33. Soloveichik G.L. Oxidative desulfurization of fuel oil / Soloveichik G.L., Bablin J.M. // Patent US 2009242459 A1. – Дата регистрации 26.03.2008. – Дата публикации 01.10.2009.
34. Ali S.H., Hamad D.M., Albusairi B.H., FahimM. A. Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy-desulfurization // Energy & Fuels. - 2009. -Т. 23, № 12 - С. 5986-5994.
35. Zhang M., Zhu W., Xun S., Li H., Gu Q., Zhao Z., Wang Q. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids // Chemical Engineering Journal. - 2013. - Т. 220 - С. 328-336.
36. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода - муравьиная кислота // Нефтехимия. - 2014. - Т. 54, № 1. - С. 52-58.

37. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide // *Applied Catalysis A: General*. - 2003. - Т. 253. - С. 91-99.
38. Jiang X., Li H., Zhu W., He L., Shu H., Lu J. Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H_2O_2 as oxidant // *Fuel*. - 2009. -Т. 88. - С. 431-436.
39. Рахманов Э.В., Баранова С.В., Ван Цзысяо, Тараканова А. В., Кардашев С. В., Акопян А. В., Наранов Е. Р., Ощепков М. С., Анисимов А. В. Окислительное обессеривание пероксидом водорода смесей, моделирующих дизельное топливо, с использованием азакраун-эфиров // *Нефтехимия*. -2014. - Т. 54, № 4. - С. 318-324.
40. Ян Шень, Лу Синьхуань, Ма Сюэтао, Хэ Цзе, Чжан Дэдун, Чжань Хунцзюй, Ся Циньхуа. Окислительное десульфуривание производных тиафена в присутствии катализаторов на основе MoO_3/Al_2O_3 в мягких условиях // *Кинетика и катализ*. - 2017. - Т. 58, № 1. - С. 30-35.
41. Zhang J., Wang A., Li X., Ma X. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over $[Bmim]_3P Mo_{12}O_{40}$ // *Journal of Catalysis*. - 2011. - Т. 279. - С. 269-275.
42. Яшник С. А., Керженцев М. А., Сальников А. В. Исмагилов З.Р., Bourane A., Koseoglu O. R. Изучение Cu-Zn-Al-O-катализаторов окислительной десульфуривации дибензотиофена типичного серосодержащего соединения дизельных фракций // *Кинетикаи катализ*. - 2015. - Т. 56, № 4. - С. 470-480.
43. Анисимов А.В., Тхай Ф.В., Тараканова А.В., Селезнев А.А., Чертков В.А., Рахманов Э.В., Куликов Н.С. // *Вестник Московского Университета.Серия 2. Химия*. - 2008. - Т. 49, № 1. - С. 58-65.
44. Тараканова А.В., Баишев М.Х., Рахманов Э.В., Кардашев С.В., Анисимов А.В. Окисление метилфенилсульфида пероксидом водорода в присутствии краун-эфиров и их комплексов с аминокислотами // *Химическая технология*. - 2009. - Т. 10, №7. - С. 388-393.
45. Jiang Z., Hongying L., Zhang Y., Can L. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils // *Chinese Journal of Catalysis*. 2011. - Т.32, № 5, - С. 707-715.
46. Tang Q., Lin S., Cheng Y. Liu S., Xiong J.-R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of bunker-C oil using *tert*-butyl hydroperoxide // *Ultrasonic Sonochemistry*. - 2013. -Т. 20, № 5. -С. 1168-1175.

47. Wan Abdullah W. N., Wan Abu Bakar W. A., Ali R. Alumina supported polymolybdate catalysts utilizing *tert*-butyl hydroperoxide oxidant for desulfurization of Malaysian diesel fuel // Korean Journal of Chemical Engineering. - 2015. -Т. 32, № 10. -С. 1999-2206.
48. Al-Shahrani F., Tiancun X., Green M. L. // Oil & Gas Journal. - 2010. -Т. 108. -С 41-47.
49. Lin L. X., Zeng F. H., Gu Y. G. A circular solvent chamber model for simulating the VAPEX heavy oil recovery process // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. - Т. 118. – С. 27–39.
50. Chen Y. L., Wang Y. Q., Wu C. Laboratory experiments and field tests of an amphiphilic metallic chelate for catalytic aquathermolysis of heavy oil//Energy & Fuels – 2008. – Т. 22, № 3. –С. 1502-1508.
51. Li G.-R., Chen Y., An Y., Chen Y.-L. 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.
52. Chen J., Chen C., Zhang R., Guo L., Hua L., Chen A., Xiu Y., Liu X., Hou Z. Deep oxidative desulfurization catalyzed by an ionic liquid-type peroxotungsten catalyst// RSC Advances. - 2015. -Т. 5, № 33. - С. 25904-25910.
53. Тарханова И. Г., Анисимов А. В., Буряк А. К. Брыжин А. А., Али-Заде А. Г., Акопян А. В., Зеликман В. М. Строение и каталитические свойства иммобилизованных ионных жидкостей на основе Мо- и W-содержащих гетерополикислот в окислении тиафена // Нефтехимия. - 2017. - Т. 57, № 5. - С. 536-544.
54. Рахманов Э. В., Домашкин А. А., Мылтыкбаева Ж. К. Каирбеков Ж., Шигапова А. А., Акопян А. В., Анисимов А. В. Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции // Нефтехимия. - 2016. - Т. 56, № 5. - С. 514-516.
55. Chen X., Song D., Asumana C., Yu G. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-N-butyl-3-methylimidazolium metal chloride // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2012. -Т. 359. - С. 8-13.
56. Jiang W., Zhu W., Chang Y. Li H., Chao Y., Xiong J., Liu H., Yin S. Oxidation of Aromatic Sulfur Compounds Catalyzed by Organic Hexacyanoferrates in Ionic Liquids with a Low Concentration of H₂O₂ as an Oxidant // Energy & Fuels. - 2014. - Т. 28, № 4, - С. 2754-2760.

57. Рахманов Э. В., Цзысяо В., Тараканова А. В. Ощепков М. С., Анисимов А. В. Окисление дибензотиофена пероксидом водорода в ионных жидкостях // Нефтехимия. - 2012. - Т. 52, № 3. - С. 213-214.
58. Chen X., Guan Y., Abdeltawab A. A. Al-Deyab S. S., Yuan X., Wang C., Yu C. Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock // Fuel. - 2015. - Т. 146. - С. 6-12.
59. Litz K.E. Oxidative desulfurization using a titanium (IV) catalyst and organohydroperoxides/ Litz K.E., Vreeland J.L. // Patent US 8283498 B2. – Датарегистрации 19.07.2011. – Дата публикации 09.10.2012.
60. Litz K.E. Sulfoxidation catalyst and methods and systems of using same / Litz K.E., Jordan T.M., Rossetti M.N., Loughran A.J., Vreeland J.L. // Patent WO 2009120238 A1. – Датарегистрации 26.03.2008. – Дата публикации 31.10.2008
61. Capel A. J., Rimington R. P., Lewis M. P., Christie S. D. R. 3D printing for chemical, pharmaceutical and biological applications // Nature Reviews Chemistry. – 2018 – Т. 2. – С. 422-436.
62. Hartings M. R., Ahmed Z. Chemistry from 3D printed objects// Nature Reviews Chemistry. – 2019. – Т. 3 – С. 305-314.
63. Zhou X., Liu C. J. Three-dimensional printing for catalytic applications: current status and perspectives // Advanced Function Materials. – 2017. – Т. 27 - 1701134.
64. Diaz-Marta A. S., Tubio C. R., Carbajales C., Fernandez C., Escalante L., Sotelo E., Guitian F. Multi-purpose structured catalysts designed and manufactured by 3D printing // Materials & Design. – 2020. – Т. 187. - 108377
65. Laura Barrio V., Gil A., Coelho A. Three-Dimensional printing in catalysis: Combining 3D heterogeneous copper and palladium catalysts for multicatalytic multicomponent reactions // ACS Catalysis. – 2018. Т. 8, № 1. – С. 392-404.
66. Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors // Chemical Society Reviews. – 2018. – Т. 47, № 1. – С. 209-230.
67. Sun X., Yan Y., Zhang L., Ma G., Liu Y., Yu Y., An Q., Tao S. Ultrathin Surface Coating Enables Stabilized Zinc Metal Anode // Advanced Materials Interfaces. – 2018. – Т. 5. - 1800848.
68. Rossi S., Porta R., Brenna D., Puglisi A., Benaglia M. Stereoselective catalytic synthesis of active pharmaceutical ingredients in homemade 3D-printed mesoreactors // Angewandte Chemie International Edition. - 2017– Т. 56. – С. 4290-4294.

69. Zhu J., Wu P., Chen L., He J., Wu Y., Wang C., Chao Y., Lu L., He M., Zhu W., Li H. 3D-printing of integrated spheres as a superior support of phosphotungstic acid for deep oxidative desulfurization of fuel // *Journal of energy chemistry* – 2020. – Т. 45. –С. 91-97.
70. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials // *Chemical Reviews*. – 2014 –Т. 114. – С. 9919-9986.
71. Yu J. C., Ho W. K., Yu J. G., Yip H., Wong P. K., Zhao J. C. Efficient Visible-Light-Induced photocatalytic disinfection on Sulfur-doped nanocrystalline titania // *Environmental Science & Technology*. – 2005. - Т. 39. – С. 1175-1179.
72. Chao J., Xie Z., Duan X., Dong Y., Wang Z., Xu J., Liang B., Shan B., Ye J., Chen D., Shen G. Porous SnO₂ nanoflowers derived from tin sulfide precursors as high performance gas sensors // *CrystEngComm*. – 2012. – Т. 14, № 20. –С. 6654-6658.
73. Di J., Li S., Zhao Z., Huang Y., Jia Y., Zheng H. Biomimetic CNT@TiO₂ composite with enhanced photocatalytic properties // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. –Т. 281. – С. 60-68.
74. Huang L., Yu Y., Fu C., Guo H., Li X. Photocatalytic degradation of imidazolium ionic liquids using dye sensitized TiO₂/SiO₂ composites // *Rsc Advances*. – 2017. – Т. 51. - С. 32120-32125.
75. Yang J., Zhang J., Zhu L., Chen S., Zhang Y., Tang Y., Zhu Y., Li Y. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Т. 137, № 2. – С. 952-958.
76. Acosta-Silva Y. J., Nava R., Hernández-Morales V., Macías-Sánchez S. A., Gómez-Herrera M. L., Pawelec B. Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15 // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2011. – Т. 110. – С. 108-117.
77. Tseng H.-H., Lee W.W., Wei M.-C., Huang B.-S., Hsieh M.-C., Cheng P.-Y. Synthesis of TiO₂/SBA-15 photocatalyst for the azo dye decolorization through the polyol method // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Т. 210. - С. 529-538.
78. Guo G., Guo H., Wang F., France L. J., Yang W., Mei Z., Yu Y. Dye-sensitized TiO₂@SBA-15 composites: preparation and their application in photocatalytic desulfurization // *Green Energy&Environment*. – 2020. – Т. 5. – С. 114-120.
79. Литц К.Е. Окислительная десульфуризация с использованием катализатора на основе титана (IV) и органогидропероксидов / Литц К.Е., Вриланд Д.Л. // Патент РФ №2581473 С1. – Номер заявки 2013106744/04. – Дата регистрации 27.08.2014. – Дата публикации 20.04.2016

80. Abu Bakar W. A., Rusmidah A., Abdul Kadir A. A., Mokhtar W.N. The Role of Molybdenum Oxide Based Catalysts on Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel // *Modern Chemistry & Applications*. – 2015. – T. 3, № 2. – C. 1-3.
81. Jose N., Sengupta S., Basu J. K. Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design// *Fuel*. – 2011. – T. 90, № 2.–C. 626-632.
82. Zhang J., Wang A., Wang Y., Wang H., Gui J. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: Catalysis of an amphipathic hybrid material supported on SiO₂ // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – T. 245. – C. 65–70.
83. Prasad V. V. D. N., Jeong K.-E., Chae H.-J., Kim C.-U., Jeong S.-Y. Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. // *Catalysis Communications*– 2008. – T. 9, № 10. – C. 1966–1969.
84. Gamelas C. A., Costa A. P., Simplicio A. L., Roy B. Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H₂O₂ and Cp'Mo(CO)₃Cl as catalysts. // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – T. 49. – C. 4708–4712.
85. Barker J. E., Ren T. Sulfide oxygenation by *tert*-butyl hydroperoxide with mononuclear (Me₃TACN)Mn catalysts. // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – T. 46. – C. 6805–6808.
86. González-García O., Cedeño-Caero L. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. // *Catalysis Today*. – 2009 – T. 148. – C. 42–48.
87. Wang D., Qian E. W., Ishihara A., Kabe T. Elucidation of promotion effect of cobalt and nickel on Mo/TiO₂ catalyst using a ³⁵S tracer method. // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – T. 238. – C. 91–99.
88. Guo W., Wang C., Lin P., Lu X. Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system // *Applied Energy*. – 2011. – T. 88, № 1. – C. 175-179
89. Tang N., Jiang Z., Li C. Oxidation of refractory sulfur-containing compounds with molecular oxygen catalyzed by vanadoperiodate // *Green Chemistry*. - 2015. - T. 17, № 2. - C. 817-820.
90. Zhang W., Zhang H., Xiao J. Zhao Z., Yua M., Li Z. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen // *Green Chemistry*. - 2014. - T. 16, № 1. - C. 211-220.
91. Lu H., Ren W., Liao W., Chen W., Li Y., Suo Z. Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₃Co(OH)₆Mo₆O₁₈·3H₂O // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2013. - T. 138-139. - C. 79-83.

92. Томский И.С., Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А., Томская Л.А. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции на ванадий-молибденовых катализаторах // Нефтехимия. - 2017. - Т. 57, № 5. - С. 586-591.
93. Кетли Г.У. Способ уменьшения содержания серы и/или азота в дистиллятном сырье / Кетли Г.У., Единак Д.Л., Ходжес М., Хафф Д.А. // Патент РФ №2341549 С2. – Номер заявки 2006120720/04. – Дата регистрации 10.11.2008. – Дата публикации 20.12.2008
94. Julião D., Gomes A. C., Pillinger M., Cunha-Silva L., de Castro B., Gonçalves I. S., Balula S. S. Desulfurization of model diesel by extraction/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101(Cr) encapsulated) conditions // Fuel Processing Technology. - 2015. -Т. 131. - С. 78-86.
95. Ding Y., Zhu W., Li H., Jiang W., Zhang M., Duan Y., Chang Y. Catalytic oxidative desulfurization with a hexatungstate/aqueous H₂O₂/ionic liquid emulsion system // Green Chemistry. - 2011. - Т. 13. - С. 1210-1216.
96. Ворожцов Г.Н. Катализатор и способ окислительной демеркаптанизации нефти и нефтепродуктов / Ворожцов Г.Н., Егорова О.Ю., Каля О.Л., Кравчук О.В., Лукьянец Е.А., Негримовский В.М., Петрова Е.Г., Соловьева Л.И., Южакова О.А. // Патент РФ №2381065 С1. – Номер заявки 2008141393/04. – Дата регистрации 21.10.2008. – Дата публикации 10.02.2010.
97. Ворожцов Г.Н. Катализатор и способ гомогенной окислительной демеркаптанизации нефти и нефтепродуктов / Ворожцов Г.Н., Егорова О.Ю., Каля О.Л., Кравчук О.В., Лукьянец Е.А., Негримовский В.М., Петрова Е.Г., Соловьева Л.И., Южакова О.А. // Патент РФ №2381067 С1. – Номер заявки 2008141391/04. – Дата регистрации 21.10.2008. – Дата публикации 10.02.2010.
98. Ахмадуллин Р.М. Катализатор для окисления сернистых соединений/ Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И. // Патент РФ №2529500 С1. – Номер заявки 2012133847/04. – Дата регистрации 07.08.2012. – Дата публикации 27.09.2014.
99. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Yashnik S. A., Khairulin S. R., Salnikov A. V., Parmon V. N., BouraneA., KoseogluO.R. New Gas-Phase Catalytic Oxidative Processes for Desulfurization of Diesel Fuel // Eurasian Chemo-Technological Journal. - 2015. - Т. 17, № 2. - С. 119-128.
100. Lin F., Zhang Y., Wang L., Zhang Y., Wang D., Yanga M., Yanga J., Zhang B., Jiang Z., Li C. Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on

TiO₂ with dual cocatalysts Pt and RuO₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2012. - Т. 127. - С. 363-370.

101. Zhu W.S., Wang C., Li H.P., Wu P., Xun S, Jiang W., Chen Z., Zhao Z., Li H. One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent // *Green Chemistry*. - 2015. - Т. 17, № 4. - С. 2464-2472.

102. Яшник С. А., Сальников А. В., Керженцев М. А., Сараев А. А., Каичев В. В., Хицова Л. М., Исмагилов З. Р., Яминь Ц., Косеоглу О.Р. // *Кинетика и катализ*. - 2017. - Т. 58, № 1. - С. 62-77.

103. Pysh'yev S., Gunka V., Prysiashnyi Y., Shevchuk K., Pattek Janczyk A. Study of oxidative desulphurization process of coal with different metamorphism degrees // *Journal of Fuel Chemistry & Technology*. - 2012. – Т. 40. - С. 129-137.

104. Zhizhina E. G., Odyakov V. F. Alteration of the physicochemical properties of catalysts based on aqueous solutions of Mo-V-P heteropoly acids in redox processes // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. - 2008. - Т. 95.- С. 301-312.

105. Mjalli F. S., Ahmed O. U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al Nashef I. M. Deep oxidative desulfurization of liquid fuels // *Reviews in Chemical Engineering*. - 2014. - Т. 30. - С. 337-378.

106. Ding J.-W., Wang R. A new green system of HPW@MOFs catalyzed desulfurization using O₂ as oxidant // *Chinese Chemical Letters*. - 2016. -Т. 27. - С. 655-658.

107. Murata S. K., Kiden K., Nomura M. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of felt catalysts and aldehydes. // *Energy & Fuels* – 2004. – Т. 18 – С. 116–121.

108. Bernal H. G., Caero L. C., Alexandre A. G. Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: an alternative to deep desulfurization of diesel. // *Catalysis Today*. – 2009. Т. 142. – С. 227–233.

109. Rui Z. X, Juan L, Na W. X., Kun J., Wei M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine. // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Т. 90. - С. 317–323.

110. Rappas A.S. Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels / Rappas A.S. // Патент US №6402940 B1. – Дата регистрации 01.09.2000. – Дата публикации 11.06.2002.
111. Rao T. V, Sain B., Kafola S., Nautiyal B. R., Sharma Y. K., Nanoti S. M. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system. // *Energy & Fuels*. – 2007. – Т. 21. – С. 3420–3424.
112. Eletsii P.M., Sosnina G.A., Zaikina O.O., Kukushkina R.G., Yakovleva V.A. Heavy oil upgrading in the presence of water. // *Journal of Siberian Federal. University. Chemistry*. - 2017. – Т. 4. - С. 545–572.
113. Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J. L., Hellgardt K., Millan M. Application of water in hydrothermal conditions for upgrading heavy oils: a review. // *Energy & Fuels*. - 2017. – Т. 31. – С. 4571–4587.
114. Cuijpers M. C. M., Boot M. D., Deen N. G., Golombok M. Sulphur and viscosity reductions in heavy hydrocarbons by subcritical water processing. // *Petroleum Science & Engineering*. - 2019. – Т. 172. - С. 1069–1076.
115. Hasan M. R., Reza M. T. Hydrothermal deformation of Marcellus shale: effects of subcritical water temperature and holding time on shale porosity and surface morphology. // *Petroleum Science & Engineering*. - 2019. – Т. 172. - С. 383–390.
116. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E. The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles during in-situ catalytic upgrading of heavy oil with formic acid. Isotopic study. // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2018. – Т. 230. – С. 91–101.
117. Hart A. Advanced Studies of Catalytic Upgrading of Heavy Oils // 2014
118. Liu Y., Bai F., Zhu C.-C., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K. Upgrading of residual oil in sub-and supercritical water: an experimental study. // *Fuel Processing Technology*. - 2013. – Т. 106. – С. 281–288.
119. Etemadi O., Yen T.F. Aspects of selective adsorption among oxidized sulfur compounds in fossil fuels // *Energy & Fuels*. 2007. - Т. 21, № 3. – С. 1622-1627.

120. Chen T.-C., Shen Y.-H., Lee W.-J. Wan M.-W. The study of ultrasoundassisted oxidative desulfurization process applied to theutilization of pyrolysis oil from waste tires // *Journal of Cleaner Production*. - 2010. - T. 18. - C. 1850-1858.
121. Lu M. C., Biel L. C. C., Wan M.-W., de Leon R., Arco S. The oxidative desulfurization of fuels with a transition metal catalyst: a comparative assessment of different mixing techniques // *International Journal of Green Energy*. -2014. - V. 11, № 8. - C. 833-848.
122. Lu M. C., Biel L. C. C., Wan M.-W. de Leon R., Arco S. Adsorption of dibenzothiophene sulfone from fuel using chitosan-coated bentonite (CCB) as biosorbent // *Desalination and Water Treatment*. - 2016. – T. 57, № 11. -C. 5108-5118.
123. Lu M. C., Agripa M. L., Wan M.-W., Dalida M. L. P. Removal of oxidized sulfur compounds using different types of activated carbon, aluminum oxide, and chitosan-coated bentonite // *Desalination and Water Treatment*. - 2014. - T. 52, № 2-4. - C. 873-879.
124. Ogunlaja A. S., Coombes M. J., Torto N., Tshentu Z. Adsorptive extraction of oxidized sulfur-containing compounds from fuels by using molecularly imprinted chitosan materials // *Reactive and Functional Polymers*. - 2014. - T. 81. - C. 61-76.
125. Etemadi O., Yen T. F. Selective adsorption in ultrasound-assisted oxidative desulfurization process for fuel cell reformer applications // *Energy & Fuels*. - 2007. - T. 21. - C. 2250-2257.
126. Chen T., Agripa M. L., Lu M., Dalida M. L. P. Adsorption of sulfur compounds from diesel with ion-impregnatedactivated carbons // *Energy & Fuels*. – 2016. - T. 30, № 5. – C. 3870-3878.
127. Wang Y., Yang R. T., Heinzl J. M. Desulfurization of jet fuel JP-5 light fraction by MCM-41 and SBA-15 supported cuprous oxide for fuel cell applications // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2008. –T. 48, № 1. - C. 142-147.
128. Futralan C. M., Kan C. C., Dalida M. L. P., Pascua C., Wan M.-W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite // *Carbohydrate Polymers*. - 2011. - T. 83. - C. 361-367.
129. Futralan C. M., Kan C. C., Dalida M. L. P., Pascua C., Wan M.-W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite // *Carbohydrate Polymers*. - 2011. – T. 83, № 2. - C. 528-536.

130. Choi A. E. S., Roces S., Dugos N., Wan N.-W. Adsorption of benzothiophene sulfone over clay mineral adsorbents in the frame of oxidative desulfurization // *Fuel*. - 2017. – T. 205. - C. 153-160.
131. Janiak C., Vieth J.K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs) // *New Journal of Chemistry*. - 2010. - T. 34, № 11. - C. 2366-2388.
132. Ferey G. Chapter 10 - Hybrid Porous Solids // *Studies in Surface Science and Catalysis*. - 2007. - T. 168. - C. 327-374.
133. Corma A., Garcia H., Llabres F. X., Xamena L. I. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis // *Chemical Reviews*. - 2010. - T. 110, № 8. - C. 4606-4655.
134. Liu Q., Gong Y., Wang T., Chan W.-L. Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide // *Carbon*. - 2016. -T. 96. - C. 203-211.
135. Wang L., Yang R. T., Sun C.-L. Graphene and other carbon sorbents for selective adsorption of thiophene from liquid fuel // *AIChE Journal*. - 2013. - T. 59, №1. - C. 29-32.
136. Sun B., Yu X., Wang L. Feng L.-j., Li C.-h. Enhanced visible light photocatalytic oxidative desulfurization by BiOBr-graphene composite // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2016. - T. 44, № 9. - C. 1074-1081.
137. Zhang X. M., Chang X. F., Gondal M. A., Zhang B., Liu Y., Ji G. Synthesis and photocatalytic activity of graphene/BiOBr composites under visible light // *Applied Surface Science*. - 2012. - T. 258, № 20. - C. 7826-7832.
138. Zhang Y., Wang R. Nanocarbon materials for oxidative-adsorptive desulfurization using air oxygen under mild conditions // *Diamond & Related Materials*. - 2017. -T. 73. P. 161-168.
139. Zhang H., Zhang Q., Zhang L. Pei T., Dong L., Zhou P., Li C., Xia L. Acidic polymeric ionic liquids based reduced graphene oxide: an efficient and rewriteable catalyst for oxidative desulfurization. // *Chemical Engineering Journal*. - 2018. - T. 334. - C. 285-295.
140. Dizaji A. K., Mortaheb H.R., Mokhtarani B. Complete oxidative desulfurization using graphene oxide-based phosphomolybdic acid catalyst: Process optimization by two phase mass balance approach // *Chemical Engineering Journal*. - 2018. –T. 335. - C. 362-372.

141. Abdi G., Ashokkumar M., Alizadeh A. Ultrasound-assisted oxidative-adsorptive desulfurization using highly acidic graphene oxide as a catalyst-adsorbent // *Fuel*. - 2017. - T. 210. - C. 639-645.
142. Abro R., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S. Yu G., Qazi A. B., Gao S., Chen X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *RSC Advances*. - 2014. - T. 67. - C. 35302-35317.
143. Asumana C., Yu G. R., Li X., Zhao J., Liu G., Chen X. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids // *Green Chemistry*. - 2010. - T. 12. - C. 2030-2037.
144. Li F. T., Liu R. H., Wen J. H., Zhao D.-S., Suna Z.-M., Liu Y. Desulfurization of dibenzothiophene by chemical oxidation and solvent extraction with $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot 2\text{ZnCl}_2$ ionic liquid // *Green Chemistry*. - 2009. - T. 11. - C. 883-892.
145. Ban L. L., Liu P., Ma C. H., Dai B. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl_3 /ionic liquids // *Chinese Chemical Letters*. - 2013. - T. 24, № 8. - C. 755-758.
146. Chen Y., Song H., Meng H., Lu Y., Li C., Lei Z., Chen B. Polyethylene glycol oligomers as green and efficient extractant for extractive catalytic oxidative desulfurization of diesel // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - T. 158. - C. 20-25.
147. Liu W., Jiang W., Zhu Wa., Zhu Wen., Li Ho., Guo T. Zhu Wei., Li Hu. Oxidative desulfurization of fuels promoted by choline chloride-based deep eutectic solvents// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2016. - T. 424. - C. 261-268.
148. Shiraishi Y., Hirai T. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction // *Energy & Fuels*. - 2003. - T. 18, № 1. - C. 37-40.
149. Bunthid D., Prasassarakich, Hinchiranan N. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/ H_2O_2 /pyrolysis char system // *Fuel*. - 2010. - T. 89, № 9. - C. 2617-2622.
150. Chen X., Guan Y., Abdeltawab A.A. Al-Deyab S. S., Yuan X., Wang C., Yu G. Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock // *Fuel*. - 2015. - T. 146. - C. 6-12.
151. Mochizuki Y., Sugawara K. Removal of Organic Sulfur from Hydrocarbon Resources Using Ionic Liquids// *Energy & Fuels*. - 2008. - T. 22. - C. 3303-3307.

152. Chen X., Guan Y., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S., Yuan X., Wang C., Yu G. Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock // *Fuel*. - 2015. - T. 146. - C. 6-12.
153. Bosmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // *Chemical Communications*. - 2001. - T. 23. - C. 2494-2495.
154. Gao S., Chen X., Abro R., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S., Yu G. Desulfurization of fuel oil: conductor-like screening model for real solvents study on capacity of ionic liquids for thiophene and dibenzothiophene // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2015. - T. 54. - C. 9421-9430.
155. Kedra-Krolik K., Mutelet F., Moise J.-C., Jaubert J.-N. Deep fuels desulfurization and denitrogenation using 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate // *Energy & Fuels*. - 2011. - T. 25, № 4. - C. 1559-1565.
156. Rafiei Moghadam F., Azizian S., Bayat M., Yarie M., tKianpour E., Zolfigol M. A. Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green, neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety: A joint experimental and computational study // *Fuel*. - 2017. - T. 208. - C. 214-222.
157. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbascd T., Chen X., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. - 2016. - T. 62. - C. 84-97.
158. Guo K., Li H., Yu Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: a review // *Fuel*. - 2016. - T. 185. - C. 886-902.
159. Ghanavati M., Shojaei M.-J., Ahmad Ramazani S. A. Effects of Asphaltene content and temperature on viscosity of Iranian heavy crude oil: experimental and modeling study // *Energy & Fuels*. - 2013. - T. 27, № 12. - C. 7217-7232.
160. Muraza O. Hydrous pyrolysis of heavy oil using solid acid minerals for viscosity reduction // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2015. - T. 114. - C. 1-10.
161. Groenzin H., Mullins O. C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources // *Energy & Fuels*. - 2000. - T. 14, № 3. - C. 677-684.

162. Abdallah W. A., Yang Y. Raman spectrum of asphaltene // *Energy & Fuels*. – 2012. – T. 26, № 11. – C. 6888–6896.
163. Larter S. R., Head I. M. Oil sands and heavy oil: origin and exploitation // *Elements*. – 2014. – T. 10, № 4. – C. 277–284.
164. Larter S., Adams J., Gates I. D., Bennett B., Huang H. The origin, prediction and impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of Tar Sand and heavy oil reservoirs // *Journal of Canadian Petroleum Technology* – 2008. – T. 47, № 1. – C. 52–61.
165. Shi Q., Hou D., Chung K. H., Xu C., Zhao S., Zhang Y. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy & Fuels*. – 2010. – T. 24, № 4. – C. 2545–2553.
166. Pereira J. S., Moraes D. P., Antes F. G., Diehl L. O., Santos M. F., Guimarães R. C. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion // *Microchemistry Journal* – 2010. – T. 96, № 1. – C. 4–11.
167. Hashemi R., Nassar N. N., Pereira Almaso P. Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: a study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery // *Energy & Fuels*. – 2013. – T. 27, № 4. – C. 2194–2201.
168. Maity S. K., Ancheyta J., Marroquín G. Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: a review // *Energy & Fuels*. – 2010. – T. 24, № 5. – C. 2809–2816.
169. Meredith W., Kelland S. J., Jones D. M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition // *Organic Geochemistry*. – 2000. – T. 31, № 11. – C. 1059–1073.
170. Fassihi M. R., Meyers K. O., Baslie P. F. Low-temperature oxidation of viscous crude oils // *SPE Reservoir Engineering*. – 1990. – T. 5, № 4. – C. 609–616.
171. Carbognani L., Espidel J., Carbognani N., Albuja L., Rosquete M., Parra L. Particle size, solvent, oxygen, temperature and pressure effects on the contents of insoluble fractions from solid vacuum residua // *Petroleum Science and Technology* – 2000. – T. 18, № 5–6. – C. 671–699.

172. Tomczyk N. A., Winans R. E., Shinn J. H., Robinson R. C. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California crude oil // *Energy & Fuels*. – 2001. – T. 15, №6. – C. 1498–1504.
173. Chen Y., He J., Wang Y., Li P. GC-MS used in study on the mechanism of the viscosity reduction of heavy oil through aquathermolysis catalyzed by aromatic sulfonic $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ // *Energy* – 2010. – T. 35, № 8. – C. 3454–3460.
174. Fu X., Dai Z., Tian S., Long J., Hou S., Wang X. Catalytic decarboxylation of petroleum acids from high acid crude oils over solid acid catalysts // *Energy & Fuels*. - 2008. – T. 22, № 3. – C. 1923–1929.
175. Fan H., Liu Y., Zhang L., Zhao X. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes // *Fuel*. – 2002. – T. 81, № 13. – C. 1733–1738.
176. Ren R., Liu H., Chen Y., Li J., Chen Y. L. Improving the aquathermolysis efficiency of aromatics in extra-heavy oil by introducing hydrogen-donating ligands to catalysts // *Energy & Fuels*. – 2015. – T. 29, № 12. -. C7793–779.
177. Li C., Chen Y., Hou J., Zhou C. A mechanism study on the viscosity evolution of heavy oil upon peroxide oxidation and pyrolysis // *Fuel*. – 2018. – T. 214. – C. 123–126.
178. Hansan S. W., Ghannam M. T., Esmail N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation // *Fuel*. – 2010. – T. 89, № 5. – C. 1095–1100.
179. Kelesoglu S., Pettersen B. H., Sjöblom J. Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions // *Journal of Petroleum Science and Engineering* - 2010. - T. 100. – C. 14–23.
180. Allenson S. J., Yen A. T., Lang F. Application of emulsion viscosity reducers to lower produced fluid viscosity // *Offshore Technology Conference (Brasil)*. - 2011. – C. 1–10.
181. Wang W., Wang P., Li K., Duan J., Wu K., Gong J. Prediction of the apparent viscosity of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions // *Petroleum Exploration and Development*. – 2013. – T. 40. – C. 130–133.
182. Plasencia J., Pettersen B., Nydal O. J. Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2013. – T. 101. – C. 35–45.

183. Shecaira F. S., Branco C. C. M., Souza A. L. S., Pinto A. C. C., Holleben C. R. C., Johann P. R. S. // SPE/DOE Improved oil recovery symposium. Society of Petroleum Engineers. – 2002.
184. Husin H., Azizi A., Husna A. An overview of viscosity reducers in heavy crude oil production // Chemeca. – 2014. - Perth.
185. Xenakis A., Tondre C. Oil in water microemulsion globules as carriers of lipophilic substances across liquid membranes // The Journal of Physical Chemistry. – 1983. – T. 87. – C. 4737–4743.
186. Souza V. B., Neto J. S. G., Spinelli L. S., Mansur C. R. E. Application of Oil/Water Nanoemulsions as a New Alternative to Demulsify Crude Oil // Separation Science and Technology. – 2013. – T. 48, № 8. – C. 1159–1166.
187. Fraga A. K., Souza L. F. I., Magalhães J. R., Mansur C. R. E. Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agents for petroleum // Journal Of Applied Polymer Science. – 201. – T. 133, № 44. – C. 44174–44184.
188. Ghannam M.T., Hasan S.W., Abu-Jdayil B., Esmail N. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2012. - T. 81. – C. 122–128.
189. Rogel E., Roye M., Vien J., Miao T. Characterization of asphaltene fractions: distribution, chemical characteristics, and solubility behavior //Energy & Fuels. – 2016. – T. 29. - C. 2143–2152.
190. Rogel E., Ovalles C., Vien J., Moir M. Asphaltene characterization of paraffinic crude oils // Fuel. – 2016. – T. 178. – C. 71–76.
191. ASTM D4124 01, 2001. Standard test methods for separation of asphalt into four fractions. ASTM International, West Conshohocken, PA.
192. Santos R. G., Loh W., Bannwart A. C., Trevisan O. V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2016. – T. 31. - C. 571–590.

193. Yang Z., Chen S., Peng H., Li M., Lin M., Dong Z., Zhang J., Ji Y. Effect of precipitating environment on asphaltene precipitation: precipitant, concentration, and temperature// Colloid Surface A. – 2016. – T. 497. – C. 327–335.
194. Kayukova G. P., Gubaidullin A. T., Petrov S. M., Romanov G. V., Petrukhina N. N., Vakhin A. V. Changes of Asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // Energy & Fuels. – 2016. – T. 30. – C. 773–783.
195. Park J., Zafar F., Kim C. H., Choi J., Bae J. W. Synergy effects of basic graphitic-C₃N₄ over acidic Al₂O₃ for a liquid-phase decarboxylation of naphthenic acids // Fuel Processing Technology. – 2019. – T. 184. – C. 36–44.
196. Rana B. S., Cho D.-W., Cho K., Kim J.-N. Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor // Fuel. – 2018. - T. 231. - C. 271–280.
197. Shah S. N., Ismail M., Mutalib M. I. A., Pilus R. B. M., Chellappan L. K. Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids // Fuel. – 2016. – T. 181. - C. 579–586.
198. Muhammad A. B., Attahiru A. Empirical investigation of precipitation of hexadecanoic acid from toluene/brine system: Implication to naphthenic acid precipitation from crude oils //Journal of Dispersion Science and Technology. – 2017. – T. 38, № 4. – C. 545–550.
199. Barros E. V., Dias H. P., Pinto F. E., Gomes A. O., Moura R. R., Neto A. C. Characterization of naphthenic acids in thermally degraded petroleum by ESI-FT-ICR MS and 1H NMR after solid-phase extraction and liquid/liquid extraction // Energy & Fuels. – 2018. – T. 32, № 3. – C. 2878–2888.
200. Hughes S. A., Huang R., Mahaffey A., Chelme-Ayala P., Klammerth N., Meshref M. N. Comparison of methods for determination of total oil sands-derived naphthenic acids in water samples // Chemosphere. – 2017. – T. 187. – C. 376–384.
201. Slavcheva E., Shone B., Turnbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining // British Corrosion Journal. – 1999. – T. 34, № 2. – C. 125–131.
202. Headley J. V., Peru K. M., Barrow M. P., Derrick P. J. Characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands using electrospray ionization: the significant influence of solvents// Analytical Chemistry. – 2007. – T. 79, № 16. – C. 6222–6229.

203. ГОСТ 32327-2013 Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием. Межгосударственный стандарт. - М.: Стандартинформ, 2019. – 19 с.
204. Shi L. J., Shen B. X., Wang G. Q. Removal of naphthenic acids from beijiag crude oil by forming ionic liquids // *Energy & Fuels*. – 2008. – Т. 22, № 6. – С. 4177-4181.
205. Halbert T.R. Process for reduction of total acid number in crude oil / Halbert T. R., Riley K. L., Trachte K. L., Vannauker D. L. // Патент US №5910242A. –Дата регистрации 29.08.1997. – Дата публикации 8.06.1999.
206. Ding L., Rahimi P., Hawkins R., Bhatt S., Shi Y. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Т. 371, № 1-2. – С. 121-130.
207. Shohaimi N. A. M., Abu Bakar W. A. W., Jaafar J. Catalytic neutralization of acidic crude oil utilizing ammonia in ethylene glycol basic solution // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Т. 20, № 4. - С. 2086-2094.
208. Wang Y., Liu Y., Liu C. Kinetics of the esterification of low-concentration naphthenic acids and methanol in oils with or without SnO as a catalyst // *Energy & Fuels*– 2008. – Т. 22, № 4. – С. 2203-2206.
209. Furimsky E. Properties of Tight Oils and Selection of Catalysts for Hydroprocessing // *Energy & Fuels*. – 2015. – Т. 29, № 4. – С. 2043–2058.
210. Alcazar-Vara L. A., Buenrostro-Gonzalez E. Experimental study of the influence of solvent and asphaltenes on liquid–solid phase behavior of paraffinic model systems by using DSC and FT-IR techniques // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2012. – Т. 107. – С. 1321-1329.
211. Carbognani L., Rogel E., Vien J., Ovalles C., Guzman H., Lopez-Linares F. Effect of Precipitating Conditions on Asphaltene Properties and Aggregation // *Energy & Fuels*–2015. – Т. 29, № 6. – С. 3664–3674.
212. Rogel E., Ovalles C., Moir M. Asphaltene Stability in Crude Oils and Petroleum Materials by Solubility Profile Analysis // *Energy & Fuels*. – 2010. – Т. 24, № 8. – С. 4369-4374.
213. Rogel E., Roye M., Vien J., Miao T. Characterization of Asphaltene Fractions: Distribution, Chemical Characteristics, and Solubility Behavior // *Energy & Fuels*. – 2015. – Т. 29, № 4. - С. 2143–2152.

214. Rogel E., Miao T., Vien J., Roye M. Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil // *Fuel*. – 2015. – T. 147. – C. 155-160.
215. Rogel E., Roye M., Vien J., Witt M. Equivalent distillation: A path to a better understanding of asphaltene characteristics and behavior // *The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum*. – 2014. –T. 3. – C. 51-72.
216. Rogel E., Miao T., Vien J., Moir M. Asphaltene characterization of paraffinic crude oils // *Fuel*. – 2016. – T. 178. – C. 71-76.
217. León A. Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R. V., Subramaniam B., Bravo-Suárez J. J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // *Energy & Fuels*. – 2017. – T. 31. – C. 3868–3877.
218. Pevneva G. S., Voronetskaya N. G., Korneev D. S., Golovko A. K. Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations // *Petroleum Chemistry*. – 2017. - T. 57. - C. 739–745.
219. Montanari L., Bonoldi L., Alessi A., Flego C., Salvalaggio M., Carati C. Molecular evolution of asphaltenes from petroleum residues after different severity hydroconversion by EST process // *Energy & Fuels*. – 2017. - T. 31. – C. 3729–3737.
220. Zachariah A., De Klerk A. Thermal conversion regimes for oilsands bitumen // *Energy & Fuels*. – 2016. – T. 30. – C. 239–248.
221. Siddique M. N., De Klerk A. Hydrocarbon addition reactions during low-temperature autoxidation of oilsands bitumen // *Energy & Fuels*. – 2014. – T. 28. – C. 6848–6859.
222. Alshareef A. H., Scherer A., Tan X., Azyat K., Stryker J. M., Tykwinski R. R. Formation of archipelago structures during thermal cracking implicates a chemical mechanism for the formation of petroleum asphaltenes // *Energy & Fuels*. – 2011. –T. 25. – C. 2130–2136.
223. Ancheyta J., Trejo F., Rana M. S. Asphaltenes: Chemical transformations during hydroprocessing of heavy oils // *CRC Press Taylor & Francis, New York, 2010*.
224. Flego C., Zannoni C. Direct insertion probe-mass spectrometry: a useful tool for characterization of asphaltenes // *Energy & Fuels*. – 2010. – T. 24. –C. 6041–6053.

225. Leyva C., Ancheyta J., Berrueco C., Millán M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Т. 106. – С. 734-738
226. Wong G.K., Yen T.F. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2000. – Т. 28. – С. 55–64.
227. León O., Rogel E., Espidel J., Torres G. Asphaltenes: structural characterization, self-association and stability behavior // *Energy & Fuels*. – 2000. – Т. 14. – С. 6–10.
228. Shirokoff J.W., Siddiqui M.N., Ali M.F. Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction // *Energy & Fuels*. – 1997. – Т. 11. – С. 561–565.
229. Н.-Б. Л.Клюверт. Анализ методов разработки месторождений высоковязких нефтей и природных битумов // *Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник)*. Краснодар : Издательский Дом – Юг. - 2018. – № 1. – С. 168–188.
230. Меркулов В.В., Мантлер С.Н., Меркулова Е.В., Макаев Т.С., Гермашев В.Г. Теоретические основы разработки композиционных поверхностно-активных веществ для обработки призабойных зон // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 10-1. – С. 62-70.
231. Garbacz P., Jackowski K. Referencing of ^1H and ^{13}C NMR shielding measurements // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – Т. 728. – С. 148-152.
232. Liu Y., Dong X.-Y., Sun Y. Effect of hexanol on the reversed micelles of Span 85 modified with Cibacron Blue F-3GA for protein solubilization // *Journal of colloid and interface science*. – 2006. – Т. 297, № 2. – С. 805-812.
233. Мазгаров А. М., Корнетова О. М. Сернистые соединения углеводородного сырья // Казань: Казанский университет. - 2015. – С. 36.