

УДК 665.652.8

DOI: 10.15372/KhUR2023474

EDN: YLBGWW

Инициирование реакций жидкофазного окисления углеводородов высокомолекулярными фракциями нефти

Н. В. СИЗОВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: SizovaNV@mail.ru*

(Поступила 18.03.22; после доработки 23.01.23)

Аннотация

Методом микрокалориметрии исследованы высокомолекулярные нефтяные фракции, которые проявляют нетипичное для этих объектов иницирующее действие на модельную реакцию радикального окисления кумола. На ряде объектов показано, что инициаторы появляются в высокомолекулярных фракциях нефти в процессе выделения их *n*-углеводородами из нативных нефтей. Установлена незначительная корреляция между содержанием никеля, ванадия и ванадилпорфиринов и иницирующей активностью. Определены инициаторы в свежевыделенных фракциях “кислые смолы”, которые при хранении (вследствие химических процессов конденсации) теряют способность иницировать. Данный метод можно расценивать как тестовый на содержание ингибиторов или инициаторов радикального окисления в нефтяных объектах.

Ключевые слова: высокомолекулярные фракции нефти, нефтяные антиоксиданты, инициаторы радикального окисления

ВВЕДЕНИЕ

Установлено, что нефть и выделенные из нефти высокомолекулярные соединения (ВМС) обладают свойствами ингибировать радикальные процессы [1–4]. Количество антиоксидантов в нативных нефтях меняется в зависимости от катагенной превращенности нефтей от 0.02 моль/кг (J_1 – нижняя юра) до 0.28 моль/кг (Р-С – пермо-карбоновые залежи Усинского месторождения); выявлена тенденция снижения содержания антиоксидантов с увеличением глубины залегания нефти [1]. Максимальное количество антиоксидантов обнаружено в асфальтенах (0.6–0.8 моль/кг), немного меньше – в смолах (0.4–0.6 моль/кг) [2–4]. Наблюдается корреляция с концентрацией гетероатомных соединений, особенно активна фракция “нефтяные фенолы”, в которой функциональные кислород-

содержащие группы соединены с бензольными кольцами и экранированы короткоцепочечными углеводородными заместителями; это повторяет структуру синтезированных антиоксидантов, обрывающих радикальные цепи по линейному механизму [3, 4]. Для нефтяных фенолов изменена антиоксидантная активность, которая характеризуется величиной константы скорости взаимодействия соединения с пероксидным радикалом (k_7) и имеет порядок $n \cdot 10^4$ л/(моль · с), что сравнимо с численными значениями констант, установленными для синтетических пространственно-затрудненных фенолов [3, 4]. Это позволило предположить эффективность ВМС нефти как недорогих стабилизаторов полимеров, пластмасс и резин; их практическому применению посвящено множество работ [5–10].

Например, авторы [6] показали, что смолы и асфальтены, полученные методом деасфальти-

зации и обессмоливания остатков перегонки тяжелого газойля каталитического крекинга, являются светостабилизаторами, действующими по трем механизмам: УФ-абсорберы, тушители возбужденных состояний, ингибиторы окисления. Установлено, что в результате фотооблучения антиокислительная активность остатков, смол и асфальтенов возрастает. В работах [7, 8] в полимерную композицию, содержащую поливинилхлорид, вводили в качестве стабилизатора модифицированные асфальтены и другие остатки нефтепереработки (до 10–30 мас %). В [9] в производстве стабилизированных композиций для защиты металлических поверхностей без покрытия от трения и коррозии в процессе эксплуатации (для изготовления шпата, нитей и труб) использовали концентрат ВМС нефти в количестве 0.5–2.0 %, который содержал 20–30 % асфальтенов, 30–40 % нефтяных смол и 30–40 % нефтяных масел. Авторы [10] для получения смазки с низкотемпературными свойствами ввели в ее состав битум в количестве 20–30 %, что обеспечило дополнительную стабилизацию от окисления.

Однако на промышленных предприятиях технологические попытки введения композиций ВМС нефти в качестве стабилизаторов в пластмассы не увенчались успехом по причине нестабильности состава нефтепродуктов, неравномерного распределения добавки по массе пластмассы, изменения цвета на черный. Содержание антиоксидантов в асфальтенах составляет 0.6–0.8 моль/кг, что в 10 раз меньше, чем в синтезированных антиоксидантах [3, 11], остальная масса приходится на балластные компоненты, неактивные в радикальных процессах, причем, как будет показано в настоящей работе, некоторые компоненты могут проявлять иницирующее действие.

Известны работы, в которых исследовалось положительное влияние компонентов нефти и торфа на агрохимические свойства почвы, что, по мнению авторов, открывает перспективы для разработки биологического способа утилизации нефтеотходов в качестве стимуляторов роста растений [12, 13]. Как показано в [14], в сельском хозяйстве более эффективно применяется водный комплекс, содержащий натриевую соль нафтенной кислоты, получаемую путем осаждения нафтенных кислот, содержащихся в подземных буровых водах. Комплекс нафтенатов натрия выступает в роли эмульгатора и в сочетании с органоминеральными удобрениями,

гербицидами или фунгицидами успешно используется как органическое ростовое вещество.

В настоящей работе используется кинетический метод микрокалориметрии (МК), который позволяет на модельной реакции окисления исследовать природные объекты на способность ингибировать или иницировать радикальные процессы [3, 11]. Цель исследования – собрать экспериментальные данные о ВМС нефти, которые проявляют свойства инициаторов, изучить составы и способы их выделения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений ингибирующей и иницирующей активности нефтепродуктов

Измерения проведены с помощью микрокалориметра МКДП-2, произведенного в Институте химии нефти СО РАН (Томск) по методике, разработанной применительно к микрокалориметру [1, 3, 11]. Объекты изучались в соответствии с рекомендациями, разработанными в Институте химической физики РАН (Москва) для предварительного тестирования антиоксидантов с помощью модельных реакций [15]. Использовали модельную реакцию радикального инициированного окисления кумола при 60 °С, инициатор – азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). При навеске АИБН 4 мг на 4 мл кумола скорость инициирования (w_i) составляет $6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с), скорость окисления ($w_{ок}$) равна $7.9 \cdot 10^{-6}$ моль/(л · с). Используемый методический подход позволяет на одной и той же модельной реакции окисления кумола измерять антиоксидантную и иницирующую активность сложных природных смесей, нефтяных смол, асфальтенов. Последние работы показывают успешное применение методики для установления антиоксидантной активности экстрактов растительного сырья, торфа [13].

При наличии ингибитора с высокой константой скорости обрыва цепной реакции регистрируется период индукции (τ) [3, 15], используя который можно рассчитать начальную концентрацию антиоксиданта ($[InH]_0$, моль/л) в природной смеси по формуле:

$$fn[InH]_0 = \tau w_i \quad (1)$$

где w_i – скорость инициирования, л/(моль · с); τ – период индукции, с; n – количество функциональных групп в молекуле асфальтена; f – стехиометрический коэффициент ингибирования (как правило, принимается за 2).

Экспериментально регистрируемая мощность тепловыделения (W) связана со скоростью реакции (w) и энтальпией процесса (ΔH) следующим выражением:

$$W = \Delta H V w \quad (2)$$

где V – объем реакционной смеси.

Выражение для мощности тепловыделения в момент времени t (W_t) режима ингибированного окисления:

$$W_t = \Delta H V k_2 / (k_7 [RH] [1 / (\tau - t)]) \quad (3)$$

где $[RH]$ – концентрация окисляемого углеводорода; τ – период индукции; k_2 – константа скорости продолжения; k_7 – константа скорости обрыва цепного радикального окисления [15].

Пример кривой тепловыделения в присутствии природных антиоксидантов приведен на рис. 1. На экспериментальной кривой в присутствии асфальтенов нефти Крапивинского месторождения регистрируется период индукции τ , который позволяет по формуле (1) рассчитать концентрацию антиоксидантов $[InH]_0$. Эти расчеты весьма приблизительны, так как период индукции чаще всего выражен неявно (см. рис. 1).

В случае, когда нефтяные компоненты инициируют реакцию, экспериментальная кривая отражает увеличение мощности тепловыделения W (рис. 2). При этом скорость окисления $w_{ок}$, рассчитанная по формуле (2), превышает скорость окисления холостого опыта.

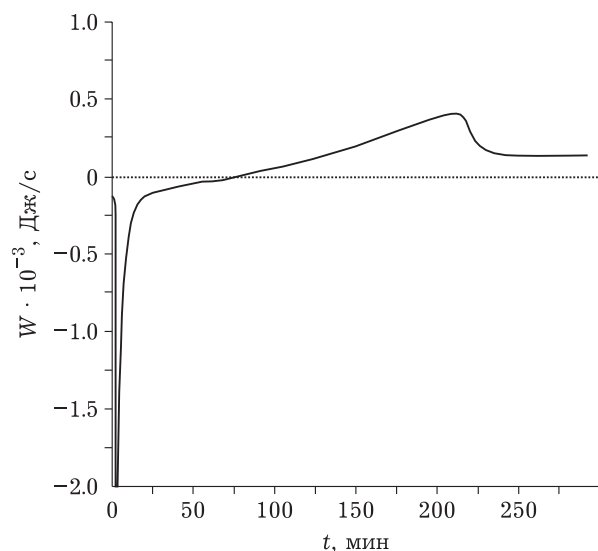


Рис. 1. Кривая тепловыделения модельной реакции окисления кумола в присутствии асфальтенов нефти Крапивинского месторождения. W – мощность тепловыделения; t – время реакции; концентрация асфальтенов в реакционной ячейке $C = 2.225$ г/л; скорость инициирования $w_i = 6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная картина экспериментальной кривой модельной реакции окисления кумола в присутствии ВМС нефти представлена на рис. 1. Видно, что период индукции слабо выражен, что означает присутствие соединений со слабой антиоксидантной активностью [16]. Асфальтены содержат высококонденсированные сильнозамещенные ароматические структуры, что подтверждается наличием в ИК-спектрах полос поглощения в областях 3030, 1600, 869–747 см^{-1} . Присутствие насыщенных фрагментов, нейтральных для радикальных процессов, отражается наличием полос в областях 2922, 2852, 1453, 1376 см^{-1} . В спектрах присутствуют полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -группы карбоновых кислот (1720, 1706–1700 см^{-1}), их амидов (1600–1700 см^{-1}) и других карбонильных соединений, а также сульфоксидных групп (1030 см^{-1}) [16]. Все перечисленные структурные фрагменты не проявляют активность антиоксидантов, не способны тормозить окисление с высокой скоростью, поэтому выделить период индукции (см. рис. 1) и вычислить содержание и активность антиоксидантов практически невозможно. В таких случаях оценка активности проводится по степени понижения скорости окисления.

Противоположный эффект – инициирование модельной реакции – наблюдался в присут-

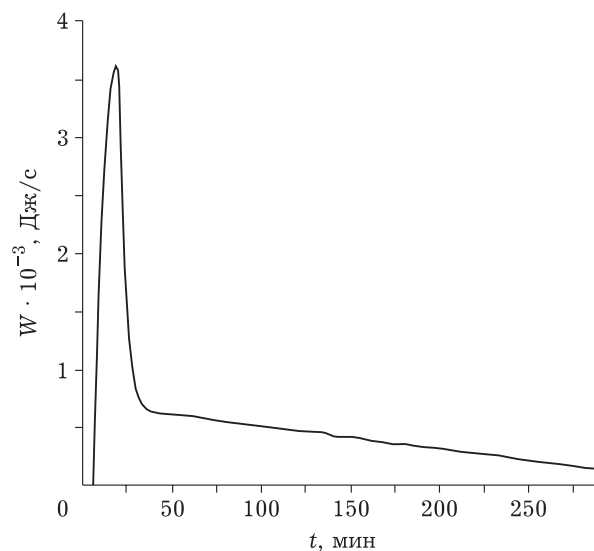


Рис. 2. Кривая тепловыделения модельной реакции окисления кумола в присутствии фракции «кислые смолы», месторождение Стрежевое (J_1 , скв. 11). W – мощность тепловыделения; t – время реакции; концентрация нефтяной системы в реакционной ячейке $C = 0.075$ г/л. Максимальное тепловыделение достигает значения $W = 3.6 \cdot 10^{-3}$ Дж/с при $t = 15$ мин.

ТАБЛИЦА 1

Изменение скорости модельной реакции окисления кумола в присутствии высокомолекулярных соединений нефти в зависимости от содержания металлов переменной валентности

Объект	С, г/л	$w_{ок} \cdot 10^{-6}$, моль/(л · с)	Содержание никеля, ванадия и ванадилпорфиринов (ВП) в исходном образце, мас. %		
			C_{Ni}	C_V	$C_{ВП}$
Холостой опыт	0	7.9	–	–	–
Остаток-1	1.3	8.7	0.050	0.065	0.21
	3.9	10.6			
	5.6	13.6			
	9.2	14.5			
Остаток-2	1.3	9.2	0.025	0.050	0.18
	2.6	9.4			
	3.9	5.7			
	5.0	4.9			
Остаток-3	1.4	6.71	0.035	0.018	0
	3.8	4.84			
	5.0	9.21			
	7.6	9.21			

Примечание. С – концентрация нефтяной системы в реакционной ячейке; $w_{ок}$ – скорость окисления. Прочерк – без добавок.

ствии объектов (фракций), выделенных по методике получения ВМС нефти с высоким содержанием парамагнитных центров, описанной в [17, 18]. Объекты выделялись с целью получения веществ с переменными спиновыми свойствами, технология позволяла последовательно добавлять в реактор пентан, понижая температуру от 100 до 20 °С, последовательно отбирая осажденные фракции. После последнего отбора в реакторе оставались асфальтеноподобные порошки, обозначенные как остатки фракционирования, не растворимые в пентане, но растворимые в хлороформе. Они характеризуются самой высокой концентрацией парамагнитных центров (порядка $70 \cdot 10^{18}$ спин/см³) [17]. Многие процессы с участием нефтяных дисперсных систем сторонники концепции спиновой природы ассоциатов ВМС нефти объясняют именно спиновым взаимодействием. Например, максимальный эффект депрессорного действия вышеописанных фракций авторы [18] установили именно для фракции с максимальным содержанием парамагнитных центров.

Три таких остатка фракционирования (остаток-1, остаток-2 и остаток-3), полученные в разных циклах фракционирования товарной смеси западно-сибирской нефти, исследовались в настоящей работе. Для остатка-1 установлено прямопропорциональное увеличение скорости

окисления модельной реакции от содержания нефтепродукта в реакционной ячейке. Для двух других объектов (остаток-2 и остаток-3) при разных концентрациях скорость окисления не зависит от концентрации и может быть как выше, так и ниже скорости холостого опыта. Возможно, это объясняется тем, что содержание никеля, ванадия и ванадилпорфиринов в остатке-1 выше, чем в других объектах (табл. 1). Механизм действия металлов переменной валентности на радикальные процессы связывают с ускорением распада гидропероксидов на более глубоких стадиях окисления, что дополнительно ускоряет окислительный процесс [15].

Высокая концентрация парамагнитных центров свидетельствует о наличии свободных радикалов и структур, потенциально готовых к распаду на радикалы. Проверка такой гипотезы подтверждена простым экспериментом – заменой инициатора (АИБН) в модельной реакции окисления кумола на нефтепродукт, который должен выполнить функцию инициатора. Результаты такого эксперимента приведены на рис. 3. Стандартная навеска АИБН составляет 4 мг, при этом $w_{ок}$ в модельной реакции равна $7.9 \cdot 10^{-6}$ моль/(л · с), при равной навеске остатка-1 (4 мг) скорость окисления модельной реакции возрастает вдвое и составляет $16 \cdot 10^{-6}$ моль/(л · с).

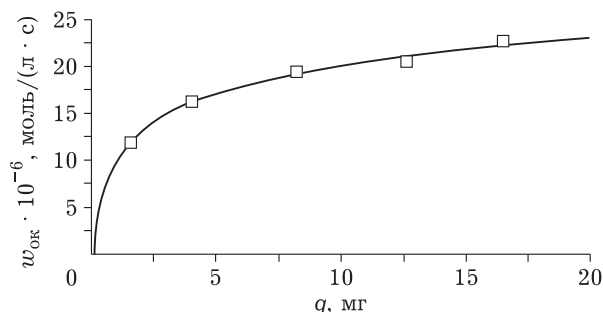


Рис. 3. Увеличение скорости окисления ($w_{\text{ок}}$) в модельной реакции окисления кумола в зависимости от навески (q) инициатора – остатка-1. Температура реакции 60 °С; холостой опыт модельной реакции: стандартная навеска азо-бис-изобутиронитрила 4 мг, $w_{\text{ок}} = 7.9 \cdot 10^{-6}$ моль/(л · с).

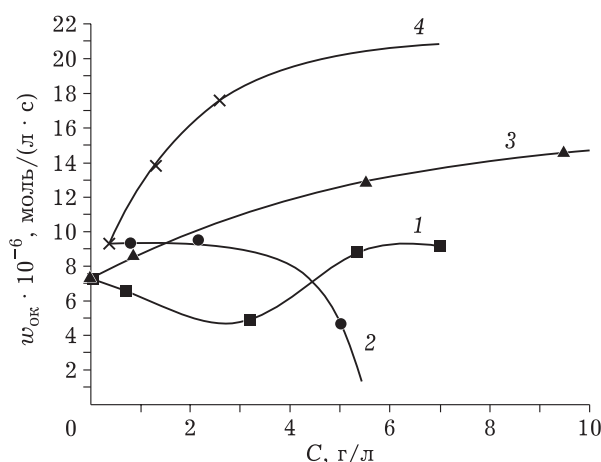


Рис. 4. Увеличение скорости модельной реакции окисления кумола ($w_{\text{ок}}$) в зависимости от концентрации (C) нефтяной системы в реакционной ячейке. Фракции: остаток-3 (1); остаток-2 (2); остаток-1 (3); кислые смолы (4). Инициатор – азо-бис-изобутиронитрил; скорость иницирования $w_i = 6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с); температура реакции 60 °С.

Эффект иницирования также установлен для фракции “кислые смолы”, механизм иницирования связан с распадом пероксидных соединений ВМС нефти. Нефть месторождения Стрежевое была разделена на фракции: углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, нейтральные смолы, кислые смолы, асфальтены; элементный состав фракций приведен в табл. 2. По аналогии с широко распространенным классом пероксидных инициаторов, температура распада которых составляет 60–80 °С, пероксидные фрагменты макромолекул также распадаются, что вызывает дополни-

тельное иницирование. Методические приемы разделения нефти на фракции привели к концентрированию наибольшего количества пероксидных соединений и нефтяных кислот во фракции “кислые смолы” [19]. Другие фракции проявили себя как ингибиторы окисления, для них определено содержание ингибиторов и константа скорости ингибирования. Максимальное количество антиоксидантов установлено во фракции “нейтральные смолы”, менее – во фракции “полициклические ароматические углеводороды” (см. табл. 2). Для ароматических углеводородов и асфальтенов, вследствие невыраженно-

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав и константы скорости ингибирования фракций нефти месторождения Стрежевое (J_i , скв. 11)

Фракция	Выход фракции, %	Содержание, мас. %					$f n[\text{InH}]$, моль/кг	k_i , л/(моль · с)
		C	H	N	S	O		
Нефть	100	86.79	13.16	0.21	0.93	–	0.08	$4 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$
Алифатические углеводороды	62.1	87.40	12.87	0.05	0.67	–	Нет	–*
Полициклические ароматические углеводороды	8.9	85.72	10.75	0.48	2.70	0.35	0.21	$3.6 \cdot 10^4$ $7.3 \cdot 10^4$ $1.5 \cdot 10^5$
Нейтральные смолы	4.3	84.77	10.18	0.92	1.66	2.47	0.62	$2.1 \cdot 10^4$ $8.4 \cdot 10^4$
Кислые смолы	9.2	87.77	10.31	0.61	2.54	7.78	0	Иницируют
Асфальтены	4.0	75.72	9.68	0.35	2.54	11.73	0	–*

Примечание. Скорость иницирования $w_i = 6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/(л · с); температура 60 °С; k_i – константа скорости взаимодействия образца с пероксидным радикалом.

* Невозможно рассчитать содержание антиоксидантов и константу скорости ингибирования по причине невыраженного периода индукции.

го периода индукции, подобного приведенному на рис. 1, концентрация ингибиторов не определялась. Фракция “кислые смолы” проявила иницирующее действие (рис. 4), так как в данном концентрате к действию пероксидов как дополнительных инициаторов, добавляется катализирующее действие нефтяных кислот, чем и объясняется высокий рост скорости окисления.

Теоретически поиск способов выделения из нефти иницирующих фракций может иметь практическое значение. Инициаторы применяют на реальных системах гудронов и битумов для ускорения окисления и полимеризации, что показали авторы [20, 21]. В [20] установлено, что введение иницирующей добавки (этилбензол) в процесс окисления нефтяного гудрона ускоряет процесс окисления и положительно влияет на свойства целевого продукта – битума. Авторы [21] получали полимерно-битумные композиции на основе нефтяных битумов, вводя инициатора до 4 мас. % от массы мономера. Поэтому, если технология переработки включает в себя выделение смолистых кислых фракций, то можно применить их в полимерно-битумных составах для ускорения полимеризации. Известно, что недостатком нефтяных фракций является нестабильность состава. Например, фракция “кислые смолы” при хранении претерпевает изменения в сторону укрупнения макромолекул, и процессы конденсации приводят к образованию нейтральных молекулярных продуктов. Этим объясняется тот факт, что при хранении образцов иницирующие свойства утрачиваются, что было доказано повторением экспериментов через несколько месяцев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Иницирование радикальных реакций окисления нефтепродуктами происходит по нескольким механизмам, которые зависят от наличия свободных радикалов, металлов переменной валентности, пероксидных фрагментов макромолекул, органических кислот. Для нативных нефтей эффект иницирования никогда не наблюдается, следовательно, инициаторы появляются в процессе выделения фракций растворителями. Установлено, что свежевыделенные фракции “кислые смолы” имеют в своем составе пероксиды, которые в жидкой фазе распадаются на радикалы, играя роль инициатора.

Предложенный нами метод микрокалориметрии для исследования нефтяных систем чувствителен к любым компонентам, проявляющим активность в радикальных процессах. Данный метод можно расценивать как тестовый для проверки нефтяных объектов на содержание ингибиторов или инициаторов радикальных процессов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект FWRN-2021-0003), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сизова Н. В., Стрельникова Е. Б., Стахина Л. Д. Исследование антиоксидантных свойств нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 10. С. 3–6.
- 2 Стахина Л. Д., Писарева С. И., Савиных Ю. В., Сидоренко А. А. Природа нефтяных антиоксидантов // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук. 1988. № 19-6. С. 131–136.
- 3 Сизова Н. В. Тестирование синтетических и природных ингибиторов радикальных процессов методом микрокалориметрии: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2000. 115 с.
- 4 Писарева С. И. Нефтяные ингибиторы радикально-цепных процессов окисления: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1987. 120 с.
- 5 Балыкина М. В., Наумова С. Ф., Болбатунова Т. Н., Дмитриева Л. П. Ингибирование термодеструкции полиэтилена асфальтами // Доклады АН БССР. 1973. Т. XVII, № 3. С. 235–237.
- 6 Ахмедбекова С. Ф. Ингибирующие свойства фотоокисленных продуктов вторичной переработки нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 2. С. 43–47.
- 7 Пат. SU 1033511 A1, 1983.
- 8 Uglev V. V., Kosheleva L. A., Kam'yanov V. F. Optimization of the composition of the polymer stabilisers produced from petroleum residues // Russ. J. Appl. Chem. 2000. Vol. 73, No. 2. P. 334–338.
- 9 Пат. SU 1803412 A1, 1993.
- 10 Пат. RU 2180672 C2, 2002.
- 11 Великов А. А., Сизова Н. В. Метод микрокалориметрии в жидкофазном окислении углеводородов // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 2. С. 321–325.
- 12 Игнатьев Л. А. Влияние высокомолекулярных компонентов нефти на почву и производственный процесс расщепления картофеля // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 1. С. 89–93.
- 13 Selyanina S. B., Sizova N. V., Zabelina S. A., Yarygina O. N., Ponomareva T. I., Bogolitsyn K. G. Biological activity of extractives of high-moor peat European north of Russia // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Abstracts, Yekaterinburg, September 26–30, 2016, Vol. 4. P. 553.
- 14 Пат. RU 2713902 C1, 2020.
- 15 Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. С. 192–206.
- 16 Сизова Н. В., Сергун В. П. Антиоксиданты асфальтенов крапивинской нефти // Материалы IX Междунар. конференции “Химия нефти и газа”, Томск, 22–25 сентября 2015. С. 269–272.

- 17 Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.
- 18 Андреева Л. Н., Березовская М. В., Унгер Ф. Г. Нефтяные вещества с переменными спиновыми свойствами как депрессорные присадки // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 37–40.
- 19 Стахина Л. Д., Савиных Ю. В., Сироткина Е. Е. Выделение кислот и фенолов из сложных смесей углеводородов // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук. 1986. № 8-3. С. 86–89.
- 20 Грушова Е. И., Куис О. В., Пахомчик А. С., Юсевич А. И. Окисление нефтяного гудрона в присутствии добавки-инициатора // Изв. высших учебных заведений. Нефть и газ. 2016. № 6 (120). С. 105–108.
- 21 Пат. RU 2522618 C2, 2014.