

УДК 665.66:620.22–419.8

## ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

**Голушкова Евгения Борисовна,**

канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии  
Института физики высоких технологий ТПУ,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: ego174@mail.ru

**Коваленко Елена Юрьевна,**

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гетероорганических  
соединений нефти Института химии нефти СО РАН,  
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

**Сагаченко Татьяна Анатольевна,**

д-р хим. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических  
соединений нефти Института химии нефти СО РАН,  
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 4. E-mail: dissovets@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых материалов для нефтепереработки на основе металлосодержащих порошков.

**Цель работы:** оценка влияния металлосодержащих порошков на химический состав нефти в процессе ее обработки материалами на их основе.

**Методы исследования:** элементный анализ, ИК-Фурье- и ПМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия.

**Результаты:** Установлено, что введение порошков в нефтяную систему приводит к росту суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ, в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол. Отмечено, что присутствие порошков в системе приводит к увеличению содержания ароматических структур, карбонильных функциональных групп в маслах и смолисто-асфальтеновых веществах. Все перечисленные изменения наиболее ярко проявляются для нефти, обработанной порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта. В составе углеводородов и гетероатомных соединений исследуемых образцов идентифицирован одинаковый набор соединений. Для нефти, обработанной порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта, характерно двукратное снижение производных дибензотиофена. Это может быть связано с хемосорбцией гетероорганических соединений на поверхности порошков и образованием комплексных соединений между нефтяными органическими компонентами и металлами, содержащимися в порошках.

### **Ключевые слова:**

Нефть, углеводороды, гетероорганические соединения, порошки металлов.

### **Введение**

В настоящее время материалы на основе металлических порошков широко применяются в разных областях промышленности, в том числе нефтяной [1, 2]. Показано, что они могут быть использованы для создания катализаторов нового поколения в нефтехимии и в нефтепереработке [3–9]. Из опубликованных работ [6–8] следует, что присутствие наноразмерных порошков в каталитической системе ускоряет процесс деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелого нефтяного сырья и увеличивает выход светлых фракций. Авторами [9] установлено, что использование металлосодержащих порошков в качестве катализаторов гидроочистки дизельной фракции обеспечивает значительное снижение содержания серы в гидродесульфуризаторах.

Полученные положительные результаты применения порошков металлов касаются процессов, в которых существенное значение играет температура. Для определения роли металлосодержащих порошков в процессах нефтепереработки и обогащения углеводородных систем необходимы исследования, исключающие термическое воздействие на систему в целом.

Цель данной работы – оценка влияния металлосодержащих порошков на химический состав нефти в процессе ее обработки материалами на их основе.

### **Объекты и методы исследования**

В качестве исходной нефти использовали сборную западно-сибирскую нефть. Данная нефть относится к нефтям метано-нафтового типа, характеризуется низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и гетероатомов и является типичной для нефтей Западной Сибири.

Для обработки нефти использовали промышленные порошки железа ПЖ и меди ПМС. Характеристики порошков приведены в [10]. Их модифицирование ионами  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  осуществляли из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта.

Обработку нефтей указанными порошками проводили при температуре 35 °С и постоянном перемешивании в течение 2 часов. Затем полученную смесь разделяли фильтрованием. В результате получили нефтяные образцы, обработанные:

- порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 1);

- порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 2);
  - порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 3);
  - порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 4).
- Элементный состав исследуемых образцов определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube».

ИК-спектры регистрировали FT-IR спектрометром «Nicolet 5700» в пленках, полученных из раствора  $\text{CCl}_4$ , в диапазоне  $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектров проводили по оптической плотности в максимумах соответствующих характеристических полос поглощения: парафиновые структуры – при  $720$  (метиленовые группы  $\text{CH}_2 > 4$ ),  $1380$  и  $1465 \text{ см}^{-1}$  (метильные  $\text{CH}_3$  и метиленовые  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -группы); ароматические структуры – при  $1600 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ -связи), кислородсодержащие соединения – при  $1710 \text{ см}^{-1}$  (карбонильные группы в кислотах) и при  $1030 \text{ см}^{-1}$  (сульфоксидные группы) [11].

ПМР-спектры получали с использованием ЯМР-Фурье-спектрометра «AVANCE AV 300» фирмы Bruker в растворах  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах определено по площади пиков сигналов в соответствующих областях спектра:  $H_{\text{ар}}$  (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) –  $6,6 \dots 8,5$  м.д.;  $H_{\alpha}$  (доля протонов у атома углерода в  $\alpha$ -положении алифатических заместителей ароматических структур) –  $2,2 \dots 4,0$  м.д.;  $H_{\beta}$  и  $H_{\gamma}$  (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) –  $1,1 \dots 2,1$  м.д. и  $0,3 \dots 1,1$  м.д. [12].

Для разделения исследуемых образцов на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, соответствующую ГОСТ 11858–66.

Состав масляных компонентов исследовали хромато-масс-спектрометрией с использованием прибора «Thermo Scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной  $30 \text{ м}$  и внутренним диаметром  $0,25 \text{ мм}$ . Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от  $80$  до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $4 \text{ град/мин}$  и затем в течение  $30 \text{ мин}$  при конечной температуре. Газ-носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до  $500 \text{ а.е.м.}$  Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных [13–17] и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 02, насчитывающей более  $163$  тыс. наименований. Количественное содержание рассчитывали относительно дейтерированного ацетонафена, внесенного в систему в количестве  $10 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ . Относительную распространенность каждого гомолога внутри опреде-

ленного класса соединений оценивали как отношение его содержания к суммарному содержанию всех гомологов этого класса.

### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что обработка нефти использованными порошками не приводит к существенному изменению элементного состава исследуемых образцов (табл. 1). Наблюдаемые отклонения в полученных значениях находятся в пределах ошибки определения каждого элемента на CHNS-анализаторе «Vario EL Cube».

Таблица 1. Элементный состав объектов исследования

| Образец        | Содержание, мас. % |       |      |      |
|----------------|--------------------|-------|------|------|
|                | C                  | H     | S    | N    |
| Исходная нефть | 83,93              | 12,01 | 1,42 | 0,34 |
| 1              | 84,01              | 11,88 | 1,30 | 0,32 |
| 2              | 83,21              | 12,31 | 1,28 | 0,29 |
| 3              | 83,13              | 12,05 | 1,48 | 0,34 |
| 4              | 81,97              | 11,66 | 1,63 | 0,39 |

Результаты ПМР-спектроскопии показывают, что изученные образцы различаются между собой параметрами, характеризующими содержание ароматических структур ( $H_{\text{ар}}$ ,  $H_{\alpha}$ ) (табл. 2). По сравнению с исходной нефтью относительное содержание таких структур в обработанной нефти выше. Пониженное относительное содержание протонов в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул ( $H_{\gamma}$ ) образцов нефти после обработки по сравнению с исходной свидетельствует в пользу уменьшения доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в их молекулах.

Таблица 2. Спектральные характеристики нефти до и после обработки порошками

| Образец        | Содержание протонов, отн. % |              |             |              | Спектральные показатели* |       |       |       |       |
|----------------|-----------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                | $H_{\text{ар}}$             | $H_{\alpha}$ | $H_{\beta}$ | $H_{\gamma}$ | $C_1$                    | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ |
| Исходная нефть | 4,29                        | 7,88         | 61,78       | 26,05        | 0,74                     | 0,053 | 0,50  | 5,85  | 0,119 |
| 1              | 5,08                        | 8,96         | 61,60       | 24,36        | 0,77                     | 0,066 | 0,50  | 5,55  | 0,123 |
| 2              | 4,87                        | 8,44         | 62,38       | 24,31        | 0,83                     | 0,092 | 0,50  | 5,32  | 0,123 |
| 3              | 4,50                        | 8,24         | 62,21       | 25,05        | 0,80                     | 0,079 | 0,50  | 5,47  | 0,122 |
| 4              | 5,09                        | 10,69        | 60,57       | 23,64        | 0,78                     | 0,062 | 0,50  | 5,59  | 0,118 |

\* $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ ;  $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ ;  $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$ ;  $C_4 = D_{720} + D_{1380}/D_{1600}$ ;  $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$  [18]

В ИК-спектрах всех исследованных образцов присутствует одинаковый набор характеристических полос поглощения, указывающий на сходство их качественного состава (рис. 1). При этом прослеживаются некоторые различия в значениях спектральных показателей. Так, в обработанной нефти выше значения показателей  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_5$ , отражающих, соответственно, относительное содержание ароматических структурных фрагментов, карбонильных и сульфоксидных функциональных групп. Значение показателя  $C_4$ , характеризующего

долю алифатических структурных фрагментов, ниже при неменяющейся их разветвленности ( $C_3$ ) (табл. 2).

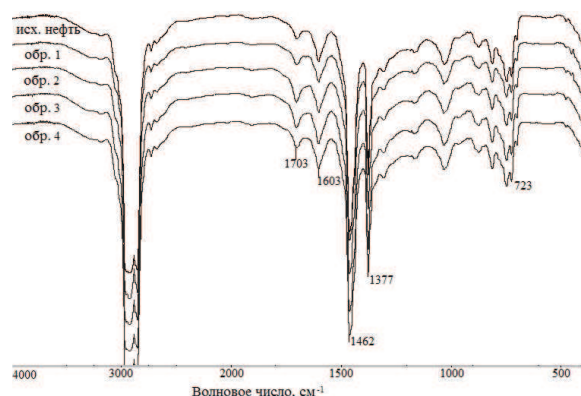


Рис. 1. ИК-спектры нефтей

Введение порошков в нефтяную систему приводит к изменению количественного содержания ее компонентов (табл. 3). Для обработанной нефти наблюдается рост суммарного содержания САВ. При этом в их составе возрастает доля асфальтенов (с 15 до 23 отн. %) и снижается доля смол (с 85 до 77 отн. %). Наиболее существенны эти изменения в компонентном составе нефти, обработанной порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта (образцы 3, 4). Использование в качестве модификатора только ионов никеля приводит к увеличению суммарного содержания смол и асфальтенов (образцы 1, 2), но порошок железа (образец 2) в большей степени влияет на перераспределение компонентов.

Таблица 3. Компонентный состав исследуемых образцов

| Образец        | Содержание, % |      |            |      |       |      |
|----------------|---------------|------|------------|------|-------|------|
|                | масла         |      | асфальтены |      | смолы |      |
|                | абс.          | абс. | абс.       | отн. | абс.  | отн. |
| Исходная нефть | 85,2          | 14,8 | 2,2        | 14,8 | 12,6  | 85,2 |
| 1              | 84,3          | 15,7 | 2,4        | 15,3 | 13,3  | 84,7 |
| 2              | 82,8          | 17,2 | 3,2        | 18,6 | 14,0  | 81,4 |
| 3              | 83,6          | 16,4 | 3,4        | 20,7 | 13,0  | 79,3 |
| 4              | 79,6          | 20,4 | 4,7        | 23,0 | 15,7  | 77,0 |

Исследования компонентов, выделенных из нефти, методом ПМР-спектроскопии позволили установить, что в процессе обработки нефти меняется ароматичность асфальтенов (табл. 4).

В образцах 1 и 2 наблюдается увеличение относительного содержания протонов в ароматических структурных фрагментах ( $H_{ar}$ ) и группах  $CH$ -,  $CH_2$ - и  $CH_3$ - в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу ( $H_\alpha$ ). В то же время прослеживается снижение этих показателей в образцах 3, 4. Количество протонов в метильных группах, наиболее удаленных от ароматического цикла ( $H_\gamma$ ), изменяется в обратном порядке.

Смолы всех исследуемых образцов отличаются от асфальтенов меньшими значениями параметров  $H_{ar}$ ,  $H_\alpha$  и большими значениями параметра  $H_\gamma$

(табл. 4). Влияние порошков на структурные особенности смол проявляется незначительно.

Таблица 4. Спектральные характеристики нефтяных компонентов

| Образец        | Содержание протонов, отн. % |            |           |            | Спектральные показатели* |       |       |       |       |
|----------------|-----------------------------|------------|-----------|------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                | $H_{ar}$                    | $H_\alpha$ | $H_\beta$ | $H_\gamma$ | $C_1$                    | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ |
| асфальтены     |                             |            |           |            |                          |       |       |       |       |
| Исходная нефть | 9,90                        | 20,29      | 56,23     | 13,57      | 2,32                     | 0,441 | 0,73  | 1,66  | 0,471 |
| 1              | 13,04                       | 22,05      | 52,24     | 12,67      | 2,74                     | 0,478 | 0,74  | 1,55  | 0,484 |
| 2              | 10,26                       | 20,21      | 56,01     | 13,52      | 2,38                     | 0,545 | 0,75  | 1,61  | 0,530 |
| 3              | 8,62                        | 18,39      | 58,87     | 14,12      | 2,25                     | 0,462 | 0,71  | 1,79  | 0,419 |
| 4              | 8,97                        | 18,74      | 56,87     | 15,42      | 2,25                     | 0,467 | 0,71  | 1,84  | 0,369 |
| смолы          |                             |            |           |            |                          |       |       |       |       |
| Исходная нефть | 3,48                        | 15,36      | 62,88     | 18,28      | 1,53                     | 0,251 | 0,52  | 3,25  | 0,706 |
| 1              | 3,95                        | 14,12      | 64,92     | 17,01      | 1,72                     | 0,298 | 0,57  | 2,64  | 0,677 |
| 2              | 4,02                        | 14,75      | 63,38     | 17,85      | 2,11                     | 0,292 | 0,56  | 2,76  | 0,624 |
| 3              | 3,55                        | 15,17      | 62,61     | 18,66      | 1,75                     | 0,310 | 0,54  | 2,88  | 0,620 |
| 4              | 3,98                        | 16,60      | 60,37     | 19,05      | 2,09                     | 0,321 | 0,55  | 2,41  | 0,509 |
| масла          |                             |            |           |            |                          |       |       |       |       |
| Исходная нефть | 5,19                        | 8,83       | 63,03     | 22,95      | 0,58                     | 0,030 | 0,49  | 7,11  | 0,061 |
| 1              | 5,44                        | 9,29       | 63,35     | 21,92      | 0,62                     | 0,040 | 0,49  | 6,70  | 0,067 |
| 2              | 5,94                        | 9,34       | 62,34     | 22,39      | 0,63                     | 0,065 | 0,49  | 6,55  | 0,067 |
| 3              | 5,15                        | 8,38       | 62,57     | 23,90      | 0,60                     | 0,041 | 0,50  | 6,86  | 0,068 |
| 4              | 5,52                        | 9,11       | 62,62     | 22,75      | 0,55                     | 0,037 | 0,50  | 7,24  | 0,068 |

\*см. табл. 2

Характер распределения протонов в ароматических и алифатических структурах масляных компонентов близок к таковому в исходной нефти (табл. 2, 4) и от состава порошка при обработке практически не зависит.

Сравнительный анализ спектральных показателей, рассчитанных из ИК-спектров компонентов нефтей, показывает, что в процессе обработки нефти порошками во всех ее компонентах увеличивается относительное содержание карбонильных функциональных групп. При этом доля сульфоксидной функциональной группы снижается в асфальтенах и смолах, а в маслах незначительно увеличивается. На это указывает характер изменения численных значений спектральных показателей  $C_2$  и  $C_5$  (табл. 4). Смолы и масла становятся более ароматичными, но менее алифатичными. Для этих компонентов нефти наблюдается тенденция к росту численных значений показателей  $C_1$  и снижению численных значений показателя  $C_4$ . Постоянство величин показателя  $C_3$  свидетельствует о том, что разветвленность алифатических цепей практически не меняется. В структуре асфальтенов, напротив, снижается доля ароматических фрагментов и увеличивается доля алифатических с пониженной степенью разветвленности.

По данным хромато-масс-спектрального анализа в состав масляных компонентов всех исследованных образцов входят насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и гетероатомные соединения (ГАС). Характер распределения идентифицированных типов соединений и их индивидуаль-

ный состав показан на примере масел исходной нефти и образца 4.

В маслах исходной нефти и образца 4 среди установленных соединений преобладают насыщенные УВ ( $2,263$  и  $2,229 \text{ г} \cdot 10^3$ , соответственно), представленные *n*-алканами ( $1,856$  и  $1,894 \text{ г} \cdot 10^3$ ) и циклоалканами ( $0,407$  и  $0,335 \text{ г} \cdot 10^3$ ). Среди ароматических УВ достаточно высоко содержание нафталиновых ( $0,251$  и  $0,189 \text{ г} \cdot 10^3$ ) и фенантреновых структур ( $0,207$  и  $0,249 \text{ г} \cdot 10^3$ ). Количество алкилбензолов незначительно ( $0,058$  и  $0,044 \text{ г} \cdot 10^3$ ).

Среди ГАС в сравнительно низких концентрациях идентифицированы дибензотиофены ( $0,100$  и  $0,053 \text{ г} \cdot 10^3$ ). Более низкое содержание этих соединений в образце 4 может быть связано как с образованием комплексных серосодержащих соединений с ионами металлов, так и с хемосорбцией на поверхности используемого порошка. Следует отметить, что даже в низких концентрациях дибензотиофены существенно осложняют протекание каталитических процессов облагораживания прямых дистилятов [19].

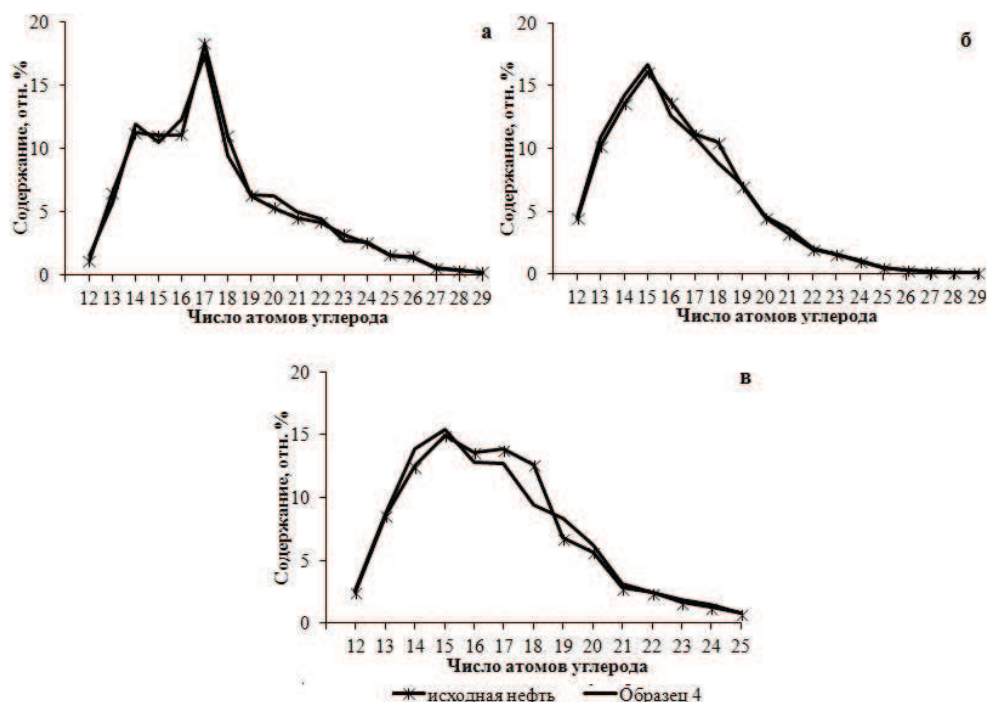


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение: а) *n*-алканов, б) *n*-алкилбензолов в) алкилциклогексанов

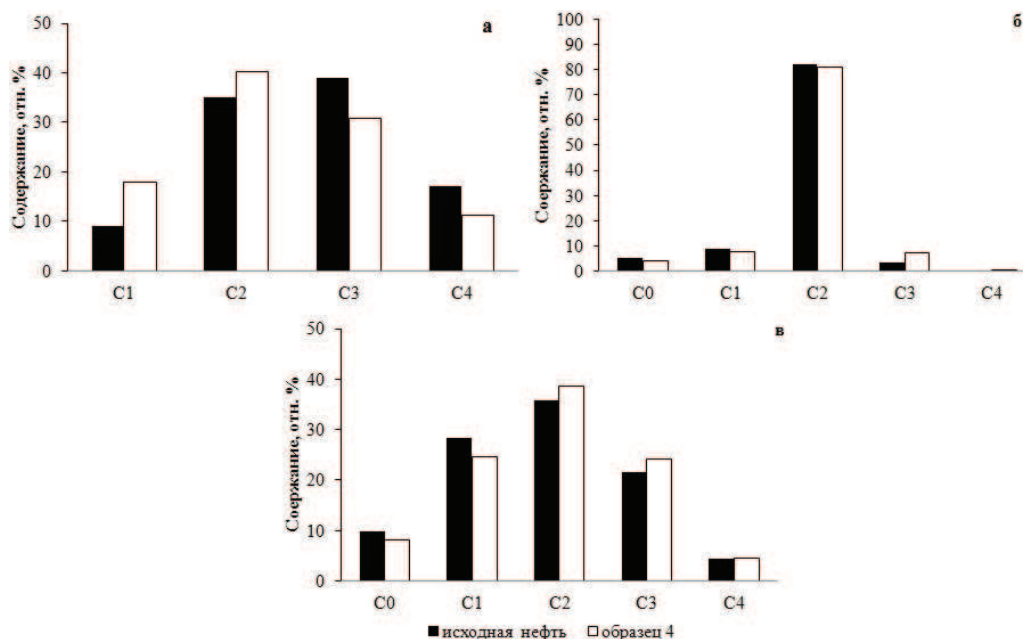


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение: а) нафталинов, б) фенантренов в) дибензотиофенов

В составе н-алканов и н-алкилбензолов присутствуют соединения с числом атомов углерода в молекуле от 12 до 29 с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Максимум в распределении н-алканов приходится на гомолог  $C_{17}$ , в распределении алкилбензолов – на гомолог  $C_{15}$  (рис. 2 а, б). Основную массу составляют низкомолекулярные гомологи ( $C_{14}$ – $C_{18}$ ). В случае н-алканов на их долю приходится 62,6 и 61,5 отн. %, в случае н-алкилбензолов – 64,9 и 63,4 отн. %. Циклоалканы представлены гомологическим рядом соединений от  $C_{12}$  до  $C_{25}$  (рис. 2, в). Явное преобладание в их масс-спектрах фрагментного иона с  $m/z$  83 позволяет отнести их к алкилциклогексанам. Так же как и для алифатических и ароматических УВ, их основную массу (67,6 и 64,3 отн. %) составляют  $C_{14}$ – $C_{18}$  гомологи.

Бициклические УВ представлены  $C_1$ – $C_4$  алкилнафталинами, трициклические – фенантrenom и  $C_1$ – $C_4$  алкилгомологами. Среди гомологов нафталина преобладают  $C_2$ – $C_3$ -производные (73,7 и 71,0 отн. %), среди гомологов фенантрена –  $C_2$ -производные (81,8 и 80,7 отн. %) (рис. 3 а, б). В составе дибензотиофенов установлен первый член гомологического ряда и его  $C_1$ – $C_4$  гомологи, с преобладанием  $C_2$ -гомологов (35,8 и 38,5 отн. %) (рис. 3, в).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications / Ed. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson. – Elsevier, 2009. – 621 p.
2. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223 с.
3. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е. Наноразмерные порошки металлов – катализаторы окисления углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 5. – С. 23–27.
4. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья / Л.А. Зекель, Н.В. Краснобаева, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 22–30.
5. Синтез Фишера–Тропша в сларри-реакторе в присутствии синтезированных *in situ* в углеводородной среде наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов / С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова, М.В. Куликова, А.С. Лядов, С.А. Сагитов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 3. – С. 171–176.
6. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмерилов, А.К. Головки, В.В. Козлов, Т.А. Федущак // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 4. – С. 11–13.
7. Мурзагалеев Т.М., Восмерилов А.В., Головки А.К. Превращение тяжелого углеводородного сырья в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 113–116.
8. Крекинг тяжелой нефти в присутствии цеолита Y, модифицированного нанопорошком никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмерилов, А.К. Головки, Т.А. Федущак, В.Д. Огородников // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия «Химия». – 2012. – № 5. – С. 223–234.

#### Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в процессе обработки нефти порошками железа и меди ее качественный состав практически не меняется.

Введение порошков в нефтяную систему сопровождается ростом суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ (с 15 до 20 отн. %), в составе которых возрастает доля асфальтенов (с 15 до 23 отн. %) и снижается доля смол (с 85 до 77 отн. %). Наиболее ярко это проявляется для нефти, обработанной порошками меди и железа, модифицированными ионами никеля и кобальта.

Присутствие порошков в системе приводит к увеличению содержания ароматических структур и карбонильных функциональных групп в маслах и смолисто-асфальтеновых веществах.

В составе углеводородов и гетероатомных соединений исследуемых образцов установлены одинаковые гомологические ряды н-алканов ( $C_{12}$ – $C_{29}$ ), алкилциклогексанов ( $C_{12}$ – $C_{25}$ ), алкилбензолов ( $C_{12}$ – $C_{29}$ ), ( $C_1$ – $C_4$ )-алкилнафталинов, ( $C_0$ – $C_4$ )-фенантренов и ( $C_0$ – $C_4$ )-дибензотиофенов. Для нефти, обработанной порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта, характерно двукратное снижение соединений дибензотиофенового ряда (с 0,100 до 0,053 г·10<sup>3</sup>).

9. Физико-химические свойства и активность нанопорошковых катализаторов гидродесульфирования дизельной фракции / Т.А. Федущак, Т.В. Петренко, А.В. Восмерилов, Д.А. Канашевич, С.П. Журавков, Л.М. Величина // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 444–448.
10. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520 с.
11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
12. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
13. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
14. Головки А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 282–293.
15. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum / R. Alexander, R.I. Kagi, S.J. Rowland, P.N. Sheppard, T.V. Chirila // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. – P. 385–395.
16. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons / H. Budzinski, Ph. Garrigues, M. Radke, J. Connan, J. Oudin // Organic Geochemistry. – 1993. – V. 20. – P. 917–926.
17. Сергун В.П., Мин Р.С. Сернистые соединения в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 86–91.
18. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.
19. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.

Поступила 14.02.2014 г.

## THE EFFECT OF METAL POWDERS ON OIL COMPONENT COMPOSITION

Evgeniya B. Golushkova,

Cand. Sc., Tomsk polytechnic University,  
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: egol74@mail.ru

Elena Yu. Kovalenko,

Cand. Sc., SB RAS Institute of petroleum chemistry,  
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4.  
E-mail: azot@ipc.tsc.ru.

Tatyana A. Sagachenko,

Dr. Sc., SB RAS Institute of petroleum chemistry,  
Russia, 634021, Tomsk, Akademicheskyy avenue, 4.  
E-mail: dissovvet@ipc.tsc.ru

The relevance of the work is caused by the need for manufacturing new materials for petroleum processing based on metal-containing powders.

**The main aim of the study:** To estimate the impact of metal-containing powders on oil chemical composition when being processed with the materials based on such powders.

**The methods used in the study:** elemental analysis, FTIR spectra, proton magnetic resonance spectroscopy, chromato-mass-spectrometry.

**The results:** it was found out that entering the powders into oil system results in increase in the total content of resinous-asphaltenic materials, in which the proportion of asphaltenes increases and the proportion of resins decreases. It is distinguished, that the presence of powders in the system results in growth of aromatic structures, carbonyl functional groups in oils and resinous-asphaltenic materials. All mentioned alterations are more evident for the oil treated with iron powder modified by nickel and cobalt ions. The same set of compounds is identified in the composition of heteroatomic compounds of the tested samples. A double-folded reduction of dibenzothiophene derivatives is typical for the oil treated with iron powder modified by nickel and cobalt ions. This may be due to chemisorption of heteroorganic compounds on the surface of the powders and the formation of complex compounds between oil organic components and metals contained in the powders.

**Key words:**

Petroleum, hydrocarbons, heteroorganic compounds, metallic powder.

## REFERENCES

1. *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. Ed. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson. Elsevier, 2009. 621 p.
2. Ilyin A. P., Nazarenko O.B., Tikhonov D.V. *Osobennosti polucheniya nanoporoshkov v usloviyakh elektricheskogo vzryva* [Features of obtaining nanopowders under electrical explosion]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2013. 223 p.
3. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Sirotkina E.E. Nanorazmernye poroshki metallov – katalizatory oksileniya uglevodorodov [Nanosized metallic powders – hydrocarbon oxidation catalysts]. *Neftepererabotka i neftekhimiya, Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, 2010, no. 5, pp. 23–27.
4. Zekel L.A., Krasnobayeva N.V., Kadiev Kh.M., Khadzhiev S.N., Shpirt M.Ya. Primeneniye nanokataliticheskikh sistem dlya glubokoy pererabotki ugley i tyazhelogo neftyanogo syr'ya [Application of nanocatalytic systems for deep processing of coal and heavy petroleum feedstock]. *Khimiya tverdogo topliva*, 2010, no. 6, pp. 22–30.
5. Khadzhiev S.N., Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A. Sintez Fishera–Tropscha v slarri-reaktore v prisutstvii sintezirovannykh in situ v uglevodorodnoy srede nanorazmernykh kobaltsoderzhashchikh katalizatorov [Fischer–Tropsch synthesis in a slurry reactor in the presence of nanosized cobalt catalysts synthesized in situ in a hydrocarbon medium]. *Neftekhimiya*, 2013, vol. 53, no. 3, pp. 171–176.
6. Murzagaleev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Kozlov V.V., Fedushchak T.A. Kreking tyazheloy nefi v prisutstvii nanoporoshki nikelya [Heavy oil cracking with nickel nanopowder]. *Neftepererabotka i neftekhimiya, Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, 2011, no. 4, pp. 11–13.
7. Murzagaleev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K. Prevrashcheniye tyazhelogo uglevodorodnogo syr'ya v prisutstvii tselitnykh katalizatorov razlichnogo strukturnogo tipa [Conversion of heavy hydrocarbons in the presence of zeolite catalysts of different structural type]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011, vol. 319, no. 3, pp. 113–116.
8. Murzagaleev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Fedushchak T.A., Ogorodnikov V.D. Kreking tyazheloy nefi v prisutstvii tselita Y, modifitsirovannogo nanoporoshkom nikelya [Heavy oil cracking with zeolite Y modified by nickel nanopowder]. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2012, no. 5, pp. 223–234.
9. Fedushchak T.A., Petrenko T.V., Vosmerikov A.V., Kanashevich D.A., Zhuravkov S.P., Velichkina L.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva i aktivnost nanoporoshkovykh katalizatorov gidrodesulfirovaniya dizelnoy fraktsii [Physicochemical properties and activity of nanopowder catalysts in the hydrodesulfurization of diesel fraction]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2012, vol. 86, no. 3, pp. 444–448.
10. *Metallicheskiye poroshki i poroshkovye materialy: spravochnik* [Metal powders and powder materials: directory]. Ed. by Yu.V. Levinsky. Moscow, Ekomet, 2005. 520 p.
11. Smit A. *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied infrared spectroscopy]. Translated from English. Moscow, Mir, 1982. 328 p.
12. Ogorodnikov V.D. YaMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR spectroscopy as the method of studying the chemical composition of crude oils]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefi* [Instrumental methods for oil investigation]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka, 1987. pp. 49–67.

13. Petrov A.I. *Uglevodorody nefiti* [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka, 1984. 264 p.
14. Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. Geokhimicheskaya kharakteristika neftey Zapadnoy Sibiri po sostavu alkilbenzovolov [Geochemical characterization of oils of the West Siberia by alkylbenzene composition]. *Geokhimiya*, 2000, no. 3, pp. 282–293.
15. Alexander R., Kagi R.I., Rowland S.J., Sheppard P.N., Chirila T.V. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, pp. 385–395.
16. Budzinski H., Garrigues Ph., Radke M., Connan J., Oudin J. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 917–926.
17. Sergun V.P., Min R.S. Sernistye soedineniya v neftyakh yursko-paleozoyskogo kompleksa Zapadnoy Sibiri [Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic-Paleozoic Play in Western Siberia]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 86–91.
18. Bolshakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov* [The infrared spectra of arenes]. Novosibirsk, Nauka, 1989. 230 p.
19. Bagry E.I., Nekhaev A.I. *Neftekhimiya i zashchita okruzhayushchey sredy* [Petrochemistry and environment protection]. *Neftekhimiya*, 1999, vol. 39, no. 2, pp. 83–97.

УДК 544.72

## КАРБОНИЗАЦИЯ ПРОДУКТА НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

**Усольцева Наталья Васильевна,**

ассистент кафедры общей химической технологии Института природных  
ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

**Коробочкин Валерий Васильевич,**

д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии  
Института природных ресурсов ТПУ,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

**Балмашнов Михаил Александрович,**

канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии  
Института природных ресурсов ТПУ,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mihab@tpu.ru

**Долинина Алеся Сергеевна,**

ассистент кафедры общей химической технологии Института природных  
ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.

E-mail: asa87asa87@mail.ru

Электрохимическим окислением меди и алюминия под действием переменного тока получена оксидная система, состоящая из оксида меди (I) и бемита. Продукт электролиза подвергался искусственной карбонизации путем пропускания газообразного диоксида углерода через его суспензию и самопроизвольной карбонизации на воздухе с целью получения медь-алюминиевого гидроксокарбоната. Искусственная карбонизация не позволяет получить продукт требуемого состава – формируется гидроксокарбонат меди. В условиях самопроизвольной карбонизации наиболее интенсивно фазовые превращения протекают при хранении продукта электролиза в растворе электролита (хлорид натрия) при периодическом перемешивании системы и максимально возможной площади поверхности контакта фаз. Взаимодействие продукта электролиза с электролитом приводит к формированию гидроксохлорида меди. Снижение концентрации раствора электролита замедляет процесс фазового превращения, однако препятствует взаимодействию продукта электролиза с ионами электролита: единственной медьсодержащей фазой в составе продукта карбонизации является медь-алюминиевый гидроксокарбонат.

### **Ключевые слова:**

Электролиз, переменный ток, диоксид углерода, карбонизация, фазовый состав.

### **Введение**

Разработанная технология электрохимического окисления металлов под действием переменного тока с получением наноразмерных оксидов металлов и их систем [1] была использована для синтеза

медь-алюминиевой оксидной системы [2–6]. Показано [7], что продукты электрохимического окисления подвергаются карбонизации на воздухе за счет диоксида углерода, содержащегося в нем. Продуктами карбонизации являются гидроксо-