

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА

Я.Ю. Мельников, А.О. Абрамов

Научные руководители: к.х.н. Е.Ю. Коваленко¹, к.х.н. Е.Б. Голушкова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

CHANGES IN OIL COMPOSITION UNDER THE INFLUENCE OF IRON POWDER

Ya. Yu. Melnikov, A.O. Abramov

Scientific Supervisor: E.Yu. Kovalenko¹, E.B. Golushkova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

¹Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskyy av., 4, 634021

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

It is shown that an introduction of iron powder, modified by Ni²⁺ and Co²⁺ ions, into the oil system results in an increase in the content of resins and asphaltenes, where the fraction of asphaltenes increases and that of resins decreases, an increase in the content of carbonyl functional groups in all components, and in a decrease in the number of sulfoxide groups in the resins and asphaltenes. Oily and resinous components of the oil treated with iron powder are characterized by increased aromaticity. The compositions of hydrocarbons and heteroatomic compounds of the samples under study contain the same sets of compounds. A twofold decrease in the number of dibenzothiophene derivatives is typical for the oil samples studied.

Несмотря на то, что в последние годы материалы на основе металлических порошков широко применяются в нефтехимии и в нефтепереработке [1-3], информация о их влиянии на состав нефти ограничена.

Цель представленной работы - сравнительное изучение состава исходной нефти и нефти после обработки порошком железа, модифицированным ионами Ni²⁺ и Co²⁺. Исследования выполнены на типичной для Западно-Сибирского нефтегазостного региона сборной западно-сибирской нефти. Модифицирование промышленного порошка железа [4] осуществляли из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта. Обработку нефти порошком проводили при температуре 35 °С и постоянном перемешивании в течении 2 часов. Полученную смесь разделяли фильтрованием. Для характеристики исходной и обработанной нефти использовали элементный анализ, криоскопическое измерение молекулярных масс, ИК-Фурье- и ПМР-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию (ХМС) и структурно-групповой анализ (СГА) [5].

Установлено, что обработка нефти указанным порошком не приводит к существенному изменению ее элементного состава (таблица 1). Набор характеристических полос поглощения в ИК-спектрах исследованных образцов одинаков. Однако обработанная нефть отличается от исходной более высокими значениями спектральных показателей, отражающих относительное содержание ароматических (C₁) и алифатических (C₄) структурных фрагментов и карбонильных функциональных групп (C₂) (таблица 2). Неизменными остаются значения показателей, характеризующих содержание сульфоксидных функциональных групп (C₂) и разветвленность (C₃).

Таблица 1. Элементный состав нефтей и их компонентов

Образец	Содержание, мас. %			
	C	H	S	N
Исходная нефть	83,93	12,01	1,42	0,34
масла	85,24	12,14	1,30	0,64
смолы	76,95	10,28	5,34	0,57
асфальтены	83,03	7,87	3,14	0,92
Обработанная нефть	81,97	11,66	1,63	0,39
масла	84,43	12,08	1,25	0,59
смолы	80,35	10,08	4,34	0,61
асфальтены	82,36	9,17	2,91	0,60

Таблица 2. Спектральные характеристики нефтей и их компонентов

Образец	Спектральные показатели*					Содержание протонов, отн. %			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ
Исходная нефть	0,74	0,053	0,50	5,85	0,119	4,29	7,88	61,78	26,05
масла	0,58	0,030	0,49	7,11	0,061	5,19	8,83	63,03	22,95
смолы	1,53	0,251	0,52	3,25	0,706	3,48	15,36	62,88	18,28
асфальтены	2,32	0,441	0,73	1,66	0,471	9,90	20,29	56,23	13,57
Обработанная нефть	0,78	0,062	0,50	5,59	0,118	5,09	10,69	60,57	23,64
масла	0,55	0,037	0,50	7,24	0,068	5,52	9,11	62,62	22,75
смолы	2,09	0,321	0,55	2,41	0,509	3,98	16,60	60,37	19,05
асфальтены	2,25	0,467	0,71	0,184	0,369	8,97	18,74	56,87	15,42

* Спектральные показатели: C₁ = D₁₆₀₀/D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = D₇₂₀+D₁₃₈₀/D₁₆₀₀ (алифатичности); C₅ = D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (осерненности)

По данным ПМР-спектроскопии изученные образцы различаются между собой параметрами, характеризующими содержание ароматических структур (H_{ар}, H_α) (таблица 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_γ) образцов нефти после обработки по сравнению с исходной свидетельствует в пользу уменьшения доли длинных алкильных и/или полиметиленовых цепей в их молекулах.

Введение порошка в нефтяную систему приводит к изменению количественного содержания ее компонентов. Для обработанной нефти наблюдается рост суммарного содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) с 15 до 20 %. При этом в их составе возрастает относительное содержание асфальтенов (с 15 до 23 % отн.) и снижается доля смол (с 85 до 77 % отн.). Концентрации серы и азота в САВ выше, чем в соответствующих нефтях, однако в компонентах, выделенных из обработанной нефти, концентрация этих элементов несколько ниже (таблица 1).

Установлено, что в процессе обработки нефти порошком во всех ее компонентах увеличивается относительное содержание карбонильных функциональных групп (C₂). Доля сульфоксидной функциональной группы (C₅) снижается в асфальтенах и смолах, а в маслах – незначительно увеличивается (таблица 2). Смолы и масла становятся более ароматичными (C₁), но менее алифатичными (C₄). Постоянство величин показателя C₃ 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. Увеличение доли ароматических фрагментов в маслах и смолах и наоборот их снижение в асфальтенах подтверждается данными ПМР-спектроскопии. Значение параметров H_{ар}, H_α в маслах и смолах, выделенных из обработанной нефти, несколько выше, а в асфальтенах несколько ниже, чем в соответствующих компонентах исходной нефти (таблица 2).

По данным СГА, общая цикличность (K_o) средней молекулы асфальтенов исходной нефти выше (11,9), чем обработанной (7,8). Это обусловлено различием в содержании насыщенных колец (K_n). Для исходной нефти оно составляет 8,5, для обработанной – 4,6. По количеству ароматических циклов (K_a) средние молекулы исходной и обработанной нефти практически не различаются (3,4 и 3,2, соответственно). Алкильные заместители в средней молекуле асфальтенов исходной нефти содержат 10,8 углеродных атомов, в средней молекуле асфальтенов обработанной нефти – 18,9. При этом средние молекулы асфальтенов обоих образцов содержат практически равное количество атомов углерода в алкильных заместителях у нафтеновых циклов ($C_a = 6,4$ и $5,9$). Различия наблюдаются в распределении парафиновых атомов углерода в алкильных заместителях ароматических циклов. В средней молекуле асфальтенов исходной нефти алкильные заместители представлены только метильными группами ($C_n = C_\gamma = 2,2$). В средней молекуле асфальтенов обработанной нефти присутствуют длинные ($C_n = 10,0$) и слабозвездчатые ($C_\gamma = 2,9$) парафиновые цепи.

По данным ХМС-анализа в состав масляных компонентов исследованных образцов входят насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и гетероатомные соединения (ГАС). 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 циклогексанами ($0,407$ 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 обработанной нефти, может быть связано, как с образованием комплексных серосодержащих соединений с ионами металлов, так и с хемосорбцией на поверхности используемого порошка. В составе УВ и ГАС исследуемых образцов установлены одинаковые гомологические ряды *n*-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.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в процессе обработки нефти порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта ее качественный состав практически не меняется. Введение порошка в нефтяную систему сопровождается ростом суммарного содержания САВ, в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол. Присутствие порошка приводит к увеличению содержания карбонильных функциональных групп во всех компонентах, к снижению содержания сульфоксидных групп в смолах и асфальтенах. Масляные и смолистые компоненты обработанной нефти характеризуются повышением степени ароматичности. В составе УВ и ГАС исследуемых образцов присутствует одинаковый набор соединений. Для нефти, обработанной порошком характерно двукратное снижение производных дибензотиофена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е. Наноразмерные порошки металлов – катализаторы окисления углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 5. – С. 23–27.
2. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья // Химия

твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 22–30.

3. Федущак Т.А., Петренко Т.В., Восмеригов А.В., Канашевич Д.А., Журавков С.П., Величкина Л.М. Физико-химические свойства и активность нанопорошковых катализаторов гидродесульфирования дизельной фракции // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 444–448.

4. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520 с.

5. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ *IN VITRO* НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЗИДОВ КОРЫ ОСИНЫ (*POPULUS TREMULA*)

Л.К. Мингажева, Е.В. Степанова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. М.Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: l.mingazheva@mail.ru

IN VITRO BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME *POPULUS TREMULA* BARK GLYCOSIDES

L.K. Mingazheva, E.V. Stepanova

Scientific Supervisor: assoc. prof. M.L. Belyanin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ivanov@tpu.ru

The study on inhibitory effect on human serum enzymes, namely glycine peptidase, alkaline phosphatase and esterase by phenolglycosides of the family Salicaceae: salicine, salirepin and their derivatives.

Вещества растительного происхождения представляют огромный интерес для исследования в связи с их разнообразной биологической активностью. Растения семейства Salicaceae широко используются в народной медицине для лечения описторхоза, паралича, болезни легких, оспы, экстракт коры ивы обладает противовоспалительным эффектом [1].

Фитохимические исследования показали наличие в растениях семейства Salicaceae следующих фенолгликозидов: салицина (1), циннамоат салицина (2), салирепина (3), салирепозида (4), 2-гидроксibenзоат салирепина (5), 4-гидроксibenзоат салирепина (6), 3,4-дигидроксibenзоат салирепина (7), дибензоил салирепина (8), тремулацин (9) (Рисунок 1) [2].

Данные соединения обладают широким спектром биологического действия. Салицин и его производные эффективны при лечении лихорадки и ревматических заболеваний. Салирепозид обладает противоопухолевой, противовирусной активностью и гельминтоцидным действием, также является ингибитором фосфодиэстеразы яда змеи [3]. С целью изучения фермент ингибирующей активности фенолгликозидов 1-9 было исследовано *in vitro* их влияние на активность ферментов сыворотки крови человека: глицинаминопептидазы, щелочной фосфатазы и эстеразы. Оценку ингибирующей способности