УДК 665.66:544.032.4

Мальцева Екатерина Вячеславовна, аспирант
(УГНТУ, г. Уфа)
Ekaterina V. Maltseva, postgraduate
(USPTU, Ufa)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ПРИ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF CHELATING AGENTS IN THE DEMETALLIZATION OF OIL SYSTEMS

Аннотация: в работе оценена эффективность восьми хелатирующих соединений для деметаллизации нефти. Салицилальдоксимы показали более высокую результативность по сравнению с бензальдоксимами. Наилучшие показатели – у салицилальдегид-O-(5-карбоксибутаноил) оксима (извлечение Cu и V) и 5-нонилсалицилальдоксима (Fe, Ni, Cr).

Annotation: the study evaluated the effectiveness of eight chelating compounds for oil demetallization. Salicylaldoximes demonstrated higher efficiency compared to benzaldoximes. The best results were achieved with salicylaldehyde-O-(5-carboxybutanoyl) oxime (extraction of Cu and V) and 5-nonyl salicylaldoxime (Fe, Ni, Cr).

Деметаллизация нефтяного сырья является важной задачей [1], поскольку присутствие металлов, прежде всего Cu, V, Fe, Ni и Cr, в составе органометаллических соединений и порфириновых комплексов осложняет переработку нефти и снижает качество продуктов. Одним из подходов к удалению металлов [2] является жидкостно-жидкостная экстракция с химическим взаимодействием, в основе которой лежит хелатирование металлов экстрагентом с последующим переходом образующегося комплекса в водную фазу. Эффективность такого процесса определяется как структурой хелатирующего агента, так и гидродинамическими и температурными условиями.

Работа посвящена обобщению механизма деметаллизации и сопоставлению эффективности ряда хелатирующих соединений [3], различающихся донорными группами, гидрофильными и гидрофобными фрагментами.

Процесс деметаллизации может быть представлен в виде последовательных стадий:

1. Образование эмульсии. Интенсивное турбулентное перемешивание создаёт высокодисперсную эмульсию типа «вода-в-нефти» или «нефть-в-

воде», что резко увеличивает площадь межфазной поверхности и скорость массопереноса.

2. Хелатообразование. Хелатирующий агент, растворённый в нефтяной фазе, диффундирует к межфазной границе. Там происходит комплексообразование между молекулой экстрагента и ионом металла, присутствующим в нефти, часто в форме порфиринов или других органометаллических соединений.

3. Межфазный перенос. Образовавшийся металлокомплекс, как правило, приобретает полярный характер благодаря лиганду и координации металла и переходит из нефтяной фазы в водную. Этот фазовый переход является ключевым для удаления металла.

4. Разделение фаз. После прекращения перемешивания эмульсия разрушается, фазы разделяются: деметаллизированная нефть остаётся в органической фазе, а водная фаза с металлокомплексами отводится.

Турбулентность критически важна для создания большой межфазной поверхности и поддержания эмульсии во время реакции; без неё процесс был бы крайне медленным. Повышение температуры до 60 °C снижает вязкость нефти, увеличивает скорость диффузии реагентов и кинетику комплексообразования.

В таблице 1 приведены основные особенности и результаты эффективности рассматриваемых соединений.

Таблица 1

Механистические особенности и эффективность деметаллизации

№	Соединение	Ключевая особенность	Механизм и лимитирующий фактор	Эффективность
1	3-(4-Метилбензоил)-пропионовая кислота	Карбоксильная группа; кетоновая группа участвует слабее	Карбоксилат координирует металлы, но является относительно слабым комплексообразователем	Cu – 50% за 60 мин; наименее эффективно
2	Салицилальдегид-О-(4-карбоксипропаноил) оксим	Салицилальдоксимный фрагмент + карбоксильная группа	Сильное хелатирование; высокая гидрофильность комплекса облегчает перенос в воду	Cu – 90% за 30 мин; V – 80% за 40 мин
3	Салицилальдегид-О-(5-карбоксибутаноил) оксим	Салицилальдоксим + более длинная карбоксиалкильная цепь	Сильное хелатирование и улучшенная доступность в нефти	Cu – 95% за 30 мин; V – 85% за 30 мин; Fe – 85%, Ni – 75% за 60 мин

4	Бензальдегид-О-(4-карбоксипропаноил) оксим	Бензальдоксимный фрагмент + карбоксил; отсутствует OH в орто-положении	Менее стабильный и менее гидрофильный хелат; перенос в воду затруднён	Cu – 65% за 60 мин; V – 38% за 60 мин
5	Бензальдегид-О-(5-карбоксибутаноил) оксим	Бензальдоксим + более длинная цепь C5	Улучшенная растворимость в нефти по сравнению с соединением 4	Cu – 75%, V – 45% за 60 мин
6	Салицилальдоксим	Классический салицилальдоксимный хелатор	Высокая эффективность для Cu и V, но гидрофобность затрудняет перенос Fe- и Ni-комплексов	Cu – 97%, V – 80% за 60 мин; Fe – 75%, Ni – 55%
7	Салицилальдегид-О-метил-оксим	Блокировка азота метильной группой	Потеря оксимного протона и возможности образования стабильного цикла; хелатирование практически отсутствует	Эффективность в 2–3 раза ниже, чем у соединения 6
8	5-Нонилсалицилальдоксим (P50)	Салицилальдоксим + длинная нонильная цепь C9	Высокая липофильность улучшает растворимость в нефти и доступность к металлопорфиринам; комплекс затем переходит в воду	Cu – 97%, V – 95%, Fe – 90%, Ni – 85%, Cr – 70% за 60 мин

Полученные данные позволяют выделить несколько ключевых закономерностей.

1. Структура хелатирующего фрагмента является определяющей. Наличие салицилальдоксимного фрагмента с O, N, O-донорными атомами обеспечивает высокую эффективность (соединения 2, 3, 6, 8). Бензальдоксимы с O, N-донорами (соединения 4, 5) значительно слабее, что связано с отсутствием OH-группы в орто-положении и меньшей стабильностью образующихся комплексов.

2. Карбоксильная группа играет важную роль в гидрофилизации металлокомплекса и облегчает его переход в водную фазу. Это особенно заметно при сравнении соединений 2 и 3 с соединением 6: карбоксилсодержащие салицилальдоксимы быстрее и полнее извлекают Cu и V, а также более эффективны для Fe и Ni.

3. Длина алкильной цепи влияет на растворимость экстрагента в нефтяной фазе и доступность к металлорганическим соединениям. Увеличение длины карбоксиалкильной цепи с С4 до С5 (соединения 4 и 5) даёт прирост эффективности примерно на 10% для Cu и V. Введение длинной нонильной цепи в гидрофобную часть салицилальдоксима (соединение 8, Р50) обеспечивает наилучшие результаты для Fe, Ni и Cr.

4. Место реакции зависит от гидрофильно-липофильного баланса агента. Для гидрофильных экстрагентов (соединения 2, 3) комплексообразование преимущественно происходит на межфазной границе. Для гидрофобных соединений (6, 8) реакция может начинаться в объёме нефтяной фазы, после чего комплекс диффундирует к границе раздела и переходит в воду.

5. Блокировка оксимного азота метильной группой (соединение 7) полностью разрушает классический механизм хелатирования, что подтверждает критическую роль группы N-OH. Эффективность деметаллизации при этом снижается в 2–3 раза.

6. Хром во всех случаях извлекается [4] хуже других металлов, что связано с особенностями его органометаллических форм и устойчивостью комплексов. Наилучший результат по Cr среди рассмотренных соединений показал Р50 – 70%.

Таким образом, механизм деметаллизации [5] включает образование эмульсии, хелатообразование, межфазный перенос металлокомплекса в водную фазу и разделение фаз. Турбулентность и температура 60 °С являются критическими факторами интенсификации процесса. Наличие салицилальдоксимного фрагмента (O, N, O) является ключевым условием высокой эффективности хелатирования; бензальдоксимы значительно менее эффективны. Карбоксильная группа повышает гидрофильность комплекса и облегчает его переход в водную фазу; длинная алкильная цепь улучшает растворимость экстрагента в нефти и доступность к металлам. Наиболее эффективными соединениями являются салицилальдегид-О-(5-карбоксибутаноил) оксим и 5-нонилсалицилальдоксим (Р50). Первое обеспечивает быстрейшее извлечение Cu и V, второе – наилучшие результаты по Fe, Ni и Cr. Блокировка оксимного азота метильной группой подтверждает решающую роль N-OH в механизме хелатирования и приводит к резкому снижению эффективности деметаллизации.

Список литературы

1. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) / Р. Н. Магомедов, А. З. Попова, Т. А. Марютина [и др.] // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 4. – С. 267. – DOI 10.7868/S0028242115040097. – EDN TXUHUZ.
2. Атрощенко, В. В. Обзор технологий деметаллизации тяжелого нефтяного сырья / В. В. Атрощенко, И. И. Мухаматдинов // Известия высших

учебных заведений. Нефть и газ. – 2026. – Т. 30, № 3. – С. 46-64. – DOI 10.31660/0445-0108-2026-3-46-64. – EDN ZNWBHC.
3. Извлечение металлов из нефти при помощи оксима 2-гидроксибензальдегида. Механизм деметаллизации / Д. Ю. Карачевский, И. В. Валекжанин, Л. З. Ахметьянова [и др.] // Экспозиция Нефть Газ. – 2024. – № 8(109). – С. 144-149. – DOI 10.24412/2076-6785-2024-8-144-149. – EDN PSYPQO.
4. Агагусейнова, М. М. Извлечение металлопорфириновых соединений из тяжёлых нефтяных остатков / М. М. Агагусейнова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – № 7. – С. 22-26. – EDN YCIDZI.
5. Мустафина, Э. А. Тяжелые металлоносные нефти и их деметаллизация / Э. А. Мустафина, О. Ю. Полетаева, Э. М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. – 2014. – № 4. – С. 15-18. – EDN TNCJMT.