

Научная статья

УДК 662.75:547.2:615.28

**А.М. Юлаева¹, М.С. Хохряков¹, Е.В. Баньковская¹, А.В. Кудинов¹,
П.С. Хохряков¹, А.А. Черных², О.С. Ендальцева²**

**A.M. Yulaeva¹, M.S. Khokhryakov¹, E.V. Bankovskaya¹, A.V. Kudinov¹,
P.S. Khokhryakov¹, A.A. Chernykh², O.S. Endaltseva²**

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия

²Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия

¹Perm National Research Politechnic University, Perm, Russian Federation

²Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, Russian Federation

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГРИБКИ И БАКТЕРИИ

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF PETROLEUM PRODUCTS AND COMPARATIVE EVALUATION OF NEGATIVE EFFECT AGAINST FUNGI AND BACTERIA

Очистка нефтепродуктов и продуктов нефтехимического синтеза является важнейшим этапом получения товарной продукции. Негативное воздействие на окружающую среду нефтей и товарных нефтепродуктов широко известно, в то время как противомикробная активность сырья и полупродуктов, полученных с заводских установок, исследована недостаточно. Объекты исследования: узкие прямогонные керосиновые фракции с установки АВТ-5. Очистку прямогонных керосиновых фракций проводили путем окисления пергидролом без использования дорогостоящих катализаторов и сильных окислителей. Действие керосиновых фракций на бактерии и грибки проводили диско-диффузионным методом. Противогрибковая активность в отношении *S. albicans* у прямогонных и окисленных фракций отсутствует. Антибактериальная активность окисленных керосиновых фракций в отношении штаммов *S. aureus* и *E. coli* увеличилась.

Ключевые слова: прямогонный керосин, противомикробная активность, окисление, очистка нефтепродуктов, керосин, окислительное обессеривание.

Purification of main products of petroleum and petrochemicals is an important procedure for obtaining finished petroleum products. Most of crude oils and petroleum products can exhibit unfavorable effects on our environment, while semi-products, which are used as part of the manufacturing process, are remains insufficiently investigated. We used the objects of the study: narrow straight-run kerosene fractions from AVT-5 unit. We are studying the possibility of noncatalytic processes of oxidative desulfurization of straight-run kerosene fractions due to their treatment with perhydrol without using expensive catalysts and strong oxidants. We used the Agar well diffusion method to evaluate the antimicrobial activity of the straight-run kerosene fractions and purified kerosene fractions. Straight-run

and purified kerosene fractions does not show antifungal activity against *C. albicans*. Research results showed the oxidized kerosene fractions had greater Antibacterial activity than straight-run kerosene fractions.

Keywords: straight-run kerosene, antimicrobial activity, oxidation, petroleum products purification, kerosene, oxidative desulfurization

Давно известно, что нефть и продукты ее переработки пагубно влияют на окружающую среду. Нефть является одним из тех техногенных загрязнителей, при разливах которой на длительное время нарушается нормальное функционирование почвенной экосистемы, ухудшается почвенное плодородие и резко меняется интенсивность и направленность окислительно-восстановительных процессов [1].

Очистку продуктов нефтепереработки и нефтесинтеза проводят для удаления нежелательных компонентов, повышения качества товарных продуктов. На данный момент основными методами очистки являются: гидроочистка [2], окисление, адсорбция (хемосорбция), кристаллизация [3] и др. Окисление нефтей и нефтяных фракции применяется для извлечения из них сераорганических соединений. При этом удаляется не только меркаптановая, но и сульфидная сера, которая составляет 65–70 % от общей серы. Очистке подвергают керосин [4], дизельное топливо [5], мазут [6], нефтяной кокс [7] и продукты нефтесинтеза: бензол [8], фенол [9], кумол [10] и т.д. В качестве окислителя чаще всего используют пероксид водорода [11] или кислород воздуха [12]. Это связано с экономической рентабельностью процесса. Для интенсификации процесса применяют катализаторы. Катализаторами процесса могут являться: пероксокомплексы металлов переменной валентности [4]; молибденовая кислота [4, 13]; соединения титана [12]; растворы хлорида меди, ванадия [8]; оксиды ванадия, молибдена [14] и др. Процесс окисления продуктов нефтепереработки и нефтесинтеза проводят в среде растворителя. В качестве растворителей используют кетоны [4], уксусную кислоту [6] и воду [4].

Наиболее распространенный параметр окисления – это атмосферное давление [4–7, 12]. Температурный режим процесса окисления зависит от вида сырья: в случае керосина [4] процесс проводят при температуре 60–80 °С; при окислении нефтяного кокса температура колеблется от 490 до 500 °С [7]; обессеривание мазута протекает при температуре 50–90 °С [6, 12].

Интенсификация окисления чаще всего проводится при помощи мешалок. Помимо этого, в статье [6] описывают метод окисления при помощи микроволнового излучения и ультразвуковой обработки смеси [7].

В данной работе получены прямогонные и окисленные керосиновые фракции, проведено сравнение воздействия прямогонных и очищенных фракций нефтепродуктов на грибки и бактерии.

Объекты исследования: узкие прямоугольные керосиновые фракции с заводской установки АВТ-5. Разделение на узкие фракции производили с помощью лабораторной установки Automaxx 9400.

Окисление проводили методом, описанным в статье [4]. В круглодонную колбу загружали 40 мл керосина, добавляли 0,8 мл ацетона из расчета 2 об. % на сырье и нагревали при атмосферном давлении до 70 °С. При достижении указанной температуры добавляли 0,5 мл 40%-ной перекиси водорода. После окисления в течение 1,5 ч оксидат переливали в делительную воронку. Для обессеривания оксидата (удаления полученных сульфоксидов) проводили двухступенчатую экстракцию обводненным ацетоном с содержанием воды 24 мас.% при кратности растворителя к оксидату 1:4 и временем контакта на каждой ступени 0,5 ч.

Для каждой фракции определили физико-химические свойства, такие как средняя температура кипения, показатель преломления, плотность, содержание общей серы, и рассчитали молекулярную массу каждой фракций.

Исследование противомикробной активности керосиновых фракций было проведено диско-диффузионным методом при посеве штаммов *S. aureus* ATCC 6538P, *E. coli* ATCC 25922 в количестве $2-5 \cdot 10^6$ КОЕ/мл и *C. albicans* 885-653 NCTC в количестве $2-5 \cdot 10^5$ КОЕ/мл методом газона; условия инкубирования: 24 ч при температуре 37 ± 1 °С. Диаметр лунки 10 мм. Объем образца, вносимого в лунку – 0,1 мл. Учет результатов противомикробной активности проводили через 22–24 ч выдержки в эксикаторе при температуре 15 ± 2 °С. Измеряли в мм диаметр зоны задержки роста [15].

В прямоугольных фракциях содержание серы составляло от 0,013 до 0,326 мас.% [16]. После очистки содержание серы в окисленных фракциях составляло менее 0,01 мас.%.

Физико-химические свойства узких прямоугольных керосиновых фракций представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

Физико-химические свойства узких прямоугольных керосиновых фракций

Пределы выкипания фракции, °С	$t_{\text{ср}}$, °С	Плотность при температуре 20 °С, г/см ³	Молекулярная масса, г/моль
Исходный керосин	163,0	0,790	148,9
140-150	145,0	0,762	128,5
150-160	155,0	0,772	135,3
160-170	165,0	0,776	138,2
170-180	175,0	0,784	144,2
180-190	185,0	0,788	147,3
190-200	195,0	0,795	153,1
200-210	205,0	0,802	159,2

Окончание табл. 1

Пределы выкипания фракции, °С	$t_{\text{ср}}$, °С	Плотность при температуре 20 °С, г/см ³	Молекулярная масса, г/моль
210-220	215,0	0,804	161,0
220-230	225,0	0,826	183,4
230-240	235,0	0,814	170,6
240-250	245,0	0,823	180,1

Данные табл. 1 показывают, что с увеличением молекулярной массы значения температур кипения и плотности также возрастают. Данное явление связано с тем, что по мере утяжеления фракции увеличиваются силы молекулярного притяжения.

Таблица 2

Показатели преломления прямогонных и очищенных фракций

Пределы выкипания фракции, °С	Показатель преломления	
	до очистки	после очистки
Исходный керосин	1,440	-
140-150	1,425	1,424
150-160	1,430	1,433
160-170	1,433	1,438
170-180	1,437	1,435
180-190	1,439	1,439
190-200	1,442	1,440
200-210	1,446	1,443
210-220	1,447	1,444
220-230	1,458	1,451
230-240	1,454	1,449
240-250	1,459	1,456

Из табл. 2 видно, что с ростом температуры кипения увеличивается показатель преломления. Показатель преломления окисленных фракций меньше, чем у соответствующих прямогонных фракций, вследствие изменения химического состава.

Таблица 3

Вязкость прямогонных и очищенных фракций

Пределы выкипания фракции, °С	Кинематическая вязкость при температуре 18,5 °С, мм ² /с	
	до очистки	после очистки
140-150	0,972	0,858
150-160	1,058	1,025
160-170	1,185	1,054
170-180	1,321	1,219

Окончание табл. 3

Пределы выкипания фракции, °С	Кинематическая вязкость при температуре 18,5 °С, мм ² /с	
	до очистки	после очистки
180-190	1,450	1,352
190-200	1,652	1,584
200-210	1,887	1,665
210-220	2,121	1,859
220-230	2,469	1,755
230-240	2,732	2,136
240-250	3,162	2,171

Результаты исследования противомикробной активности фракций до и после очистки перекисью водорода представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Противомикробная активность прямогонных керосиновых фракций (до очистки)

Пределы выкипания фракции, °С	Диаметр зоны задержки роста, мм		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Исходный керосин	10,0±0,0	11,5±0,5	10,5±0,5
140-150	10,5±0,5	10,0±0,0	10,0±0,0
150-160	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
160-170	10,0±0,0	10,5±0,5	10,0±0,0
170-180	10,0±0,0	13,0±1,0	10,0±0,0
180-190	10,0±0,0	10,5±0,5	10,0±0,0
190-200	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
200-210	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
210-220	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
220-230	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
230-240	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
240-250	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
Этанол 70%	11,5±0,5	12,0±0,0	11,0±0,0

Как видно из табл. 4, у прямогонных керосиновых фракций противомикробная активность отсутствует. Наибольшую активность в отношении *E. coli* проявила фракция 170–180.

Из данных табл. 5 видно, что после окисления противомикробная активность керосиновых фракций увеличилась. Наибольшую активность в отношении *S. aureus* проявила фракция 230–240, в отношении *E. coli* – фракции 160–170, 170–180 и 230–240, диаметр зоны задержки роста составил 14–15 мм. Противогрибковая активность в отношении *C. albicans* у прямогонных и окисленных фракций отсутствует.

Противомикробная активность очищенных керосиновых фракций

Пределы выкипания фракции, °С	Диаметр зоны задержки роста, мм		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
140-150	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
150-160	11,5±0,5	10,0±0,0	10,0±0,0
160-170	10,5±0,5	14,5±1,5	10,0±0,0
170-180	11,5±1,5	14,0±3,0	10,0±0,0
180-190	10,0±0,0	13,5±3,5	10,0±0,0
190-200	10,0±0,0	12,0±2,0	10,0±0,0
200-210	10,0±0,0	13,5±0,5	10,0±0,0
210-220	10,0±0,0	10,0±0,0	10,0±0,0
220-230	11,5±1,5	10,0±0,0	10,0±0,0
230-240	13,0±3,0	15,0±1,0	10,0±0,0
240-250	10,0±0,0	12,0±2,0	10,0±0,0
Этанол 70%	11,5±0,5	12,0±0,0	11,0±0,0

Таким образом, очистка методом окисления позволяет уменьшить содержание общей серы в нефтепродуктах. Поскольку окисленные фракции негативно воздействуют на некоторые штаммы бактерий, окисление как метод очистки должен применяться ограниченно.

Список литературы

1. Влияние уровня нефтезагрязнения на состав почвенных микроорганизмов / Д.Е. Полонская [и др.] // Вестник КрасГАУ. – 2011. – № 7(58). – С. 47–52.
2. Колдашов Х.Д. Автомобильные и эксплуатационные материалы: методы переработки моторного масла // Молодежь и наука. – 2019. – № 10–11. – С. 23.
3. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Анализ методов очистки каменноугольного сырого бензола // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, № 2. – С. 117–128. DOI 10.15372/KhUR20170201
4. Пат. № 2235112 С1 Российская Федерация, МПК С10G 27/10, С10G 27/12, С10G 29/24. Способ обессеривания светлых нефтяных дистиллятов / А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, А.Ю. Копылов, И.Р. Аслямов; заявитель Государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья»; № 2002131649/04; заявл. 25.11.2002; опубл. 27.08.2004.
5. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Окислительное обессеривание дизельного топлива (обзор) // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 6. – С. 403–410.

6. Пат. № 2708629 С1 Российская Федерация, МПК С10G 32/02. Способ обессеривания тяжелого нефтепродукта с применением микроволнового излучения / О.С. Андриенко, Н.С. Коботаева, Е.И. Маракина [и др.] – заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ, НИ ТГУ). № 2019116766: заявл. 30.05.2019; опубл. 10.12.2019

7. Ставицкая А.В., Сафиева Р.З. Окислительное обессеривание нефтяного кокса // Химия нефти и газа: материалы IX Междунар. конф., Томск, 22–25 сентября 2015 года; Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН. – Томск, 2015. – С. 792–795.

8. Окисление бензола пероксидом водорода, катализируемое растворимыми и гетерогенизированными соединениями меди / Л.С. Шульпина [и др.] // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 3. – С. 220–223.

9. Сиротин С.В., Московская И.Ф. Жидкофазное окисление бензола и фенола на мезопористых молекулярных ситах МСМ-41, модифицированных соединениями Fe и Co // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 1. – С. 104–110.

10. Особенности окисления кумола в присутствии бинарной смеси инициаторов / И.А. Опейда [и др.] // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 5. – С. 378–385. – EDN JRFPOТ.

11. Перекись водорода (пергидроль) // Изобретения и рацпредложения в нефтегазовой промышленности. – 2002. – № 5. – С. 59. – EDN HYZNPF.

12. Катализатор на основе диоксида титана в процессе десульфуризации углеводородного сырья / Н.С. Коботаева [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2021. – № 3. – С. 10–16.

13. Каталитическое окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода под влиянием молибденовой или вольфрамовой кислот в присутствии добавок ацетона / И.М. Борисов [и др.] // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 3. – С. 236. DOI 10.7868/S0028242115020057

14. Бойков Е.В., Вишнецкая М.В. Окислительное обессеривание бензольной фракции на оксидах переходных металлов // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 2. – С. 196. DOI: 10.7868/S004445371302009X

15. Аржаков В.Н., Ермакович М.М., Аржаков П.В. Оценка резистентности микроорганизмов к дезинфицирующим препаратам // Достижения науки и техники АПК. – 2004. – № 10. – С. 44–45.

16. Исследование физико-химических свойств и противомикробной активности узких фракций, выделенных из прямогонного керосина западносибирской нефти / М.С. Хохряков, Е.В. Баньковская, А.В. Кудинов [и др.] //

Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2022. – № 4. – С. 124–138. DOI: 10.15593/2224-9400/2022.4.09

Об авторах

Юлаева Алина Маратовна – студентка гр. ТТУМ-19-2б, факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: yulaeva.2019@mail.ru.

Хохряков Максим Сергеевич – студент гр. ТТУМ-21-2м, факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: debosy_net@mail.ru.

Баньковская Екатерина Владимировна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры «Химические технологии», факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: albit2302@mail.ru.

Кудинов Андрей Викторович – старший преподаватель кафедры «Химические технологии», факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kav_ttum@mail.ru.

Хохряков Павел Сергеевич – студент гр. ХТ-22-1б, факультет химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: pavel.khokhryakov27@gmail.com.

Черных Анастасия Андреевна – ассистент кафедры микробиологии, Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава России, e-mail: larina3022@gmail.com.

Ендальцева Ольга Сергеевна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры фармацевтической химии, Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава России, e-mail: 260578@mail.ru.

Финансирование: исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Получена: 24.05.2023

Одобрена: 24.06.2023

Принята к публикации: 01.09.2023

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Окислительное обессеривание нефтепродуктов и сравнительная оценка их воздействия на грибки и бактерии / А.М. Юлаева, М.С. Хохряков, Е.В. Баньковская, А.В. Кудинов, П.С. Хохряков, А.А. Черных, О.С. Ендальцева // *Master's Journal*. – 2023. – № 1. – Art. № 07.

Please cite this article in English as: Yulaeva A.M., Khokhryakov M.S., Bankovskaya E.V., Kudinov A.V., Khokhryakov P.S., Chernykh A.A., Endaltseva O.S. Oxidative desulfurization of petroleum products and comparative evaluation of negative effect against fungi and bacteria. *Master's Journal*, 2023, no. 1, art. no. 07.