DOI: 10.24412/2076-6785-2024-8-144-149

УДК 544.723, 544.7 I Научная статья

Извлечение металлов из нефти при помощи оксима 2-гидроксибензальдегида. Механизм деметаллизации

Карачевский Д.Ю.[1,2], **Валекжанин И.В.**[1], **Ахметьянова Л.З.**[1], **Никонорова А.А.**[3], **Мальцева Е.В.**[3]
[1]ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия;
[2]Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия; [3]ИХТИ УГНТУ, Стерлитамак, Россия
dy_karachevskii@bnipi.rosneft.ru

Аннотация
В работе представлены результаты исследований свойств оксима 2-гидроксибензальдегида как реагента для извлечения металлов из органической фазы водонефтяной эмульсии. При этом эффективность процесса извлечения металлов из нефти зависит от ряда параметров: значительное влияние имеет доля водной фазы в составе эмульсии, также в различной степени воздействуют температура процесса и режим течения среды. Дополнительно проведена оценка вероятного механизма действия оксимов. Установлено, что оксимы работают как комплексообразующие агенты, что подтверждено литературными данными и микрофотографиями металлокомплексов.

Материалы и методы
ГОСТ Р 51858-2002, оксим 2-гидроксибензальдегида, водонефтяная эмульсия, экстрактор, РФЭС анализатор.

Ключевые слова
оксим 2-гидроксибензальдегида, экстракция, деметаллизация, выделение металлов

Для цитирования
Карачевский Д.Ю., Валекжанин И.В., Ахметьянова Л.З., Никонорова А.А., Мальцева Е.В. Извлечение металлов из нефти при помощи оксима 2-гидроксибензальдегида. Механизм деметаллизации // Экспозиция Нефть Газ. 2024. № 8. С. 144–149.
DOI: 10.24412/2076-6785-2024-8-144-149

Поступила в редакцию: 05.11.2024

CHEMISTRY UDC 544.723, 544.7 I Original Paper

Extraction of metals from oil using oxime 2-hydroxybenzaldehyde. The mechanism of demetallization

Karachevsky D.Yu.[1,2], **Valekzhanin I.V.**[1], **Akhmetyanova L.Z.**[1], **Nikonorova A.A.**[3], **Maltseva E.V.**[3]
[1]"RN-BashNIPIneft" LLC ("Rosneft" PJSC Group Company), Ufa, Russia;
[2]Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Scientific Center of the RAS, Ufa, Russia; [3]IHTI UGNTU, Sterlitamak, Russia
dy_karachevskii@bnipi.rosneft.ru

Abstract
The paper presents the results of studies of the properties of oxime 2-hydroxybenzaldehyde as a reagent for the extraction of metals from the organic phase of an oil-water emulsion. At the same time, the efficiency of the metal extraction process from oil depends on a number of parameters. The proportion of the aqueous phase in the composition of the emulsion has a significant effect. Also, the metal extraction process is influenced to varying degrees by the temperature of the process and the flow regime of the medium. Additionally, an assessment of the probable mechanism of action of oxymes was carried out. It has been established that oximes work as complexing agents, which is confirmed by literature data and micrographs of metal complexes.

Materials and methods
GOST R 51858-2002, 2-hydroxybenzaldehyde oxime, oil-water emulsion, extractor, RFES analyzer.

Keywords
2-hydroxybenzaldehyde oxime, extraction, demetallization, separation of metals

For citation
Karachevsky D.Yu., Valekzhanin I.V., Akhmetyanova L.Z., Nikonorova A.A., Maltseva E.V. Extraction of metals from oil using oxime 2-hydroxybenzaldehyde. The mechanism of demetallization. Exposition Oil Gas, 2024, issue 8, P. 144–149. (In Russ).
DOI:10.24412/2076-6785-2024-8-144-149

Received: 05.11.2024

Введение

В мире постепенно заканчивается доступная легкая нефть [1, 2]. Возникает необходимость в добыче тяжелой нефти с высоким содержанием металлов, осложняющих процессы переработки и транспорта.

Использование тяжелого нефтяного сырья в нефтехимической промышленности представляет серьезную проблему из-за значительного содержания асфальтенов и соединений металлов. Эти компоненты способствуют быстрой дезактивации катализаторов, используемых при глубокой переработке нефти, что затрудняет переработку сырой нефти в продукты переработки.

Этот процесс является не только энергоемким, но и длительным, поскольку тяжелые масла обладают более высокой вязкостью, что затрудняет их переработку в промышленных условиях. Кроме того, ванадий, никель и железо содержатся в нефти и ее остатках в виде порфириновых и асфальтобетонных комплексов. На некоторых нефтяных месторождениях концентрация ванадия может превышать 1 200 млн$^{-1}$, а связь между ванадием и порфиринами может составлять от 20 % до 50 % [3, 4].

Ванадий выступает в качестве катализатора превращения диоксида серы в триоксид серы при сжигании нефти. Эта реакция может привести к коррозии и образованию кислотных дождей, которые могут нанести вред окружающей среде.

Нефтеперерабатывающие заводы проводят несколько предварительных процессов для подготовки тяжелой нефти к дальнейшей переработке. К ним относятся деасфальтизация, деметаллизация, снижение вязкости, плотности и содержания кокса, а также снижение содержания металлов. Важным аспектом этого процесса является удаление асфальтенов, которые содержат ванадий, никель, органические соединения, богатые азотом и серой [5].

В то же время металлы являются неотъемлемым компонентом масел и их производных. Их концентрация в этих материалах может быть эквивалентна или даже превышать концентрацию в минеральных отложениях. Это привело к росту интереса к извлечению металлов из тяжелого нефтяного сырья с целью повышения производительности, снижения затрат на переработку и производства металлических концентратов для коммерческого использования или в качестве промежуточных продуктов [6].

В настоящее время процесс деметаллизации в нефтяной промышленности предполагает использование методов деасфальтизации растворителями, гидрирования и термической деструкции [7].

Методы, описанные в литературе [8–13] для извлечения металлов из тяжелой нефти и остаточных фракций с помощью химических реакций, имеют несколько общих характеристик. Один из таких методов включает обработку нефтепродуктов серной кислотой (H_2SO_4) - процесс, который уже давно используется для удаления серы, азота, металлов и различных углеводородных соединений с целью улучшения качества продукции.

На ранних этапах развития нефтяной промышленности были выданы патенты на использование серной кислоты в нескольких областях применения [9–13]. Маркуссон и Эйкман ранее проводили исследования этого химического вещества [10], исследуя его потенциал с помощью экспериментов. Их методика включала извлечение асфальтенов из смолоподобных материалов путем обработки образца нафтой с низкой степенью испарения и последующего отделения растворимого компонента с использованием высококонцентрированной серной кислоты.

При обработке нефтяных остатков серной кислотой часть кислоты неизбежно превращается в диоксид серы. Этот диоксид серы вступает в реакцию с ненасыщенными углеводородами, что приводит к образованию дополнительных веществ и еще больше усложняет первоначальный процесс реакции.

Взаимодействие между серной кислотой и ароматическими соединениями, в том числе с ненасыщенными связями или функциональными группами, было тщательно изучено. В результате этих реакций образуется широкий спектр продуктов, включая сульфоны, полисульфоны, сульфоновые кислоты и гетерополимерные смолы [14].

Несмотря на то что серная кислота используется в качестве реагента в различных процессах переработки углеводородов, ее применение сопряжено со значительными трудностями. Это связано с тем, что она требует использования большого количества кислоты, что может привести к снижению общего выхода продуктов, получаемых из топлива [15].

Стоит также отметить, что существует множество других веществ, которые могут быть использованы в процессе извлечения металлов из нефти. В частности, плавиковая кислота была признана наиболее эффективной кислотой для деметаллизации [13]. Кукес и Баттисте [17], работавшие в Phillips Petroleum, в своих исследованиях использовали фосфорную кислоту (H_3PO_4) для извлечения никеля и ванадия из тяжелой сырой нефти.

В другом исследовании [18] тяжелое углеводородное сырье подвергалось обработке при температурах от 375 °C до 450 °C в смеси с активированным углем, который предварительно был обработан окислительной жидкостью для удаления металлических примесей. В исследовании были представлены методы удаления серы с использованием H_2SO_4 и ванадия с использованием $MgSO_4$. В третьем исследовании деметаллизация была достигнута добавлением 0,5–3 мас.% гидропероксида кумола к масляным фракциям с температурой кипения выше 250 °C при температурах в диапазоне 80–250°C. Этот процесс привел к значительному увеличению концентрации асфальтенов, на долю которых приходится примерно 93–96 % от первоначального содержания тяжелых металлов. Впоследствии оставшиеся компоненты масла были подвергнуты процессам очистки, направленным на удаление примесей, которые потенциально могут вызвать крекинг.

В рамках данной работы был выбран оксим 2-гидроксибензальдегида в силу своей распространенности в качестве реагента в аналитической химии (благодаря своим свойствам позволяет качественно и количественно определить редкоземельные металлы). Данный реагент используется во многих областях химической промышленности и применяется для получения красителей, пирокатехина, бензофурана, салицальдегид иминов, 3-карбетоксикумаринов [19].

Образцами для исследования были выбраны 2 пробы нефти с Волго-Уральской нефтегазоносной области, которые впоследствии были проанализированы на содержание ионов металлов. Элементный состав определялся при помощи метода РФС PANalytical® Epsilon3 (XRF-анализ) (табл. 1).

Оценку эффективности извлечения металлов проводили на образцах водонефтяной эмульсии (в различном соотношении Н:В).

Оценка извлечения металлов определялась по разнице масс золы. Методика анализа заключалась в отборе пробы нефти с последующим обжигом данной смеси при температуре 350–400 °C. Впоследствии полученный остаток анализировался при помощи рентгено-флуоресцентного энергодисперсионного спектрометра PANalytical® Epsilon3 (XRF-анализ).

Следует отметить, что обработка водонефтяной эмульсии проводилась с использованием различных дозировок оксима 2-гидроксибензальдегида в различных термобарических условиях. Процесс деметаллизации проходил в несколько этапов:

- обработка водонефтяной эмульсии оксимом 2-гидроксибензальдегида;
- стадия центрифугирования (для отделения воды и водных растворов);
- температурная обработка углеродного остатка и анализ на содержание металла (обработка в печи).

Формула, которой оценивалась эффективность извлечения металлов, представляет собой разницу масс металлов до и после обработки оксимом 2-гидроксибензальдегида (чем меньше итоговая масса после обработки, тем выше эффективность).

Эффективность извлечения металлов оценивали путем сравнения образовавшихся масс золы от образцов равной массы и объема предварительно обработанных нефтей. Определены оптимальные концентрации обработки путем сравнения остатков зольной массы (чем меньше масса остатка, тем эффективнее извлечение металлов). Так как согласно ГОСТ Р 51858-2002 [23] нет критерия по минимальному/максимальному содержанию атомов металла, то критерием для выбора минимально-эффективной дозировки (МЭД) было выбрано снижение общего количества ионов металла до 25 % от базового содержания ионов металла.

1. Первоначально проводили испытания с целью определения базовых дозировок и оптимальных соотношений водонефтяной эмульсии (ВНЭ) для дальнейших исследований. Температура среды — 20 °C, перемешивание потока — ламинарный режим. Время цикла обработки — 0,25 ч. Результаты представлены на рисунке 1.

Во всех рассматриваемых случаях стоит отметить, что первоначально деметаллизация

Табл. 1. Содержание микроэлементов в исследуемых пробах
Tab. 1. The content of trace elements in the studied samples

№ пробы	Fe, мг/дм^3 (железо)	Cu, мг/дм^3 (медь)	Ni, мг/дм^3 (никель)	V, мг/дм^3 (ванадий)	Cr, мг/дм^3 (хром)	Сумма, мг/дм^3
	1	2	3	4	5	6
1	86,15	0,15	20,14	39,1	2,13	147,67
2	24,47	1,54	9,04	34,33	5,02	74,4

начинается с выделения меди, параллельно начинается процесс выделения железа. Впоследствии с меньшей скоростью происходит выделение хрома, никеля и ванадия.

Также заслуживает внимания тот факт, что на степень извлечения металлов влияет соотношение водной и нефтяной фазы. Наиболее оптимальным для технологии выделения является соотношение 1:1. К причинам более низкой степени извлечения в случае соотношения 25:75 (вода:нефть) можно отнести сложность переходных состояний процесса во время смешивания. Также важно отметить, что увеличение обводненности приводит к увеличению эффективности процесса деметаллизации.

Для более качественного формирования технологического режима экстракции металлов из водонефтяной эмульсии необходимо дополнительно изучить ряд параметров:

- температура;
- время экстракции;
- скорость перемешивания.

Для исследований были выбраны три дозировки оксима (5, 50, 100 мг/л), а также три соотношения ВНЭ (аналогично предыдущим экспериментам). По итогам проведенных исследований получены следующие результаты (результаты по остальным микроэлементам и соотношениям аналогичны представленным), представленные на рисунке 2.

По итогам работы можно отметить, что повышение температуры снижает вязкость смеси, что способствует взаимному растворению элементов. Данный фактор способствует увеличению скорости извлечения металлов, извлечение металлов из нефтяной фазы происходит при помощи окислительно-восстановительного инициирования. Реакции сопровождаются изменением степени окисления оксимного атома азота и последующим гидролитическим расщеплением связи C-N с образованием впоследствии карбонильных соединений. Реакция протекает при достаточно умеренных температурах 0–50 °C.

Как можно заметить из рисунка 2, повышение температуры значительно влияет на характер экстракции металлов из нефти. Наиболее оптимальной температурой является 40 °C и турбулентный режим перемешивания. При этом в процессе экстракции происходит перераспределение элементов между фазами, оксим экстрагирует из нефти металлы, образуя металлокомплексы [22].

Для получения более точных результатов дополнительно провели оценку влияния времени экспозиции для следующих условий: ВНЭ 1:1, температура среды 40 °C, турбулентный режим перемешивания жидкости. Результаты представлены на рисунке 3.

На основании полученных результатов был выбран режим, позволяющий добиться требуемых условий — не менее 75 % экстракции металлов из среды для всех типов исследуемых эмульсий. Данный режим представляет собой набор следующих параметров:

- турбулентный режим перемешивания жидкости;
- температура среды — 40 °C;
- время экспозиции – 0,5 ч;
- дозировка оксима 2-гидроксибензальдегида – 100 мг/л.

Также в ходе работы было важно оценить механизм экстракции металлов из ВНЭ.

Известно, что оксимы состоят из углерода, дважды связанного с азотом, который, в свою очередь, присоединен к гидроксильной группе. В случае оксима 2-гидроксибензальдегида оксимная группа расположена в одной плоскости и обычно расположена в форме E (транс), как показано на рисунке 4.

Наличие в структуре оксима 2-гидроксибензальдегида фенольной группы способствует образованию ярко окрашенных комплексов с металлами, обладающих очень высокими константами устойчивости.

В качестве предполагаемого механизма, влияющего на деметаллизацию нефти, можно предположить изомеризацию. Считается, что изомеризация и гидролиз происходят через образование тетраэдрического карбонильного амино-промежуточного продукта. В ходе внесения оксима 2-гидроксибензальдегида в водонефтяную эмульсию вода ведет себя как нуклеофильный катализатор и способствует образованию связи углерод (оксим) — кислород (вода), которая стабилизирует систему, обеспечивая вращение вокруг оксимной связи C-N. Взаимопревращение изомеров E/Z на поверхностях металлов может быть важным для процесса образования поверхностных комплексов, и возможен механизм, аналогичный тому, при котором катион металла, а не протон, связан с атомом азота (рис. 5, 6).

В рамках работы было замечено, что оксимы обладают способностью связываться с различными металлами. В зависимости от конкретных условий процесс связывания может происходить с участием одного из атомов кислорода и азота или обоих атомов.

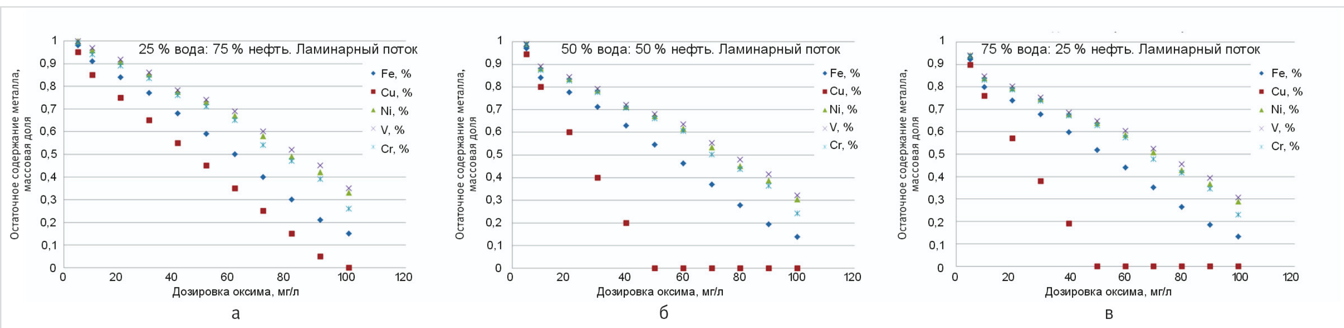

Рис. 1. Среднее значение остаточного содержания металлов после обработки оксимом 2-гидроксибензальдегида в ВНЭ: а — ВНЭ (вода:нефть в соотношении 25:75); б — ВНЭ (вода:нефть в соотношении 50:50); в — ВНЭ (вода:нефть в соотношении 75:25)
Fig. 1. The average value of the residual metal content after treatment with 2-hydroxybenzaldehyde oxime in VNE: a – VNE (water:oil in the ratio of 25:75); б – VNE (water:oil in a ratio of 50:50); в – VNE (water:oil in the ratio of 75:25)

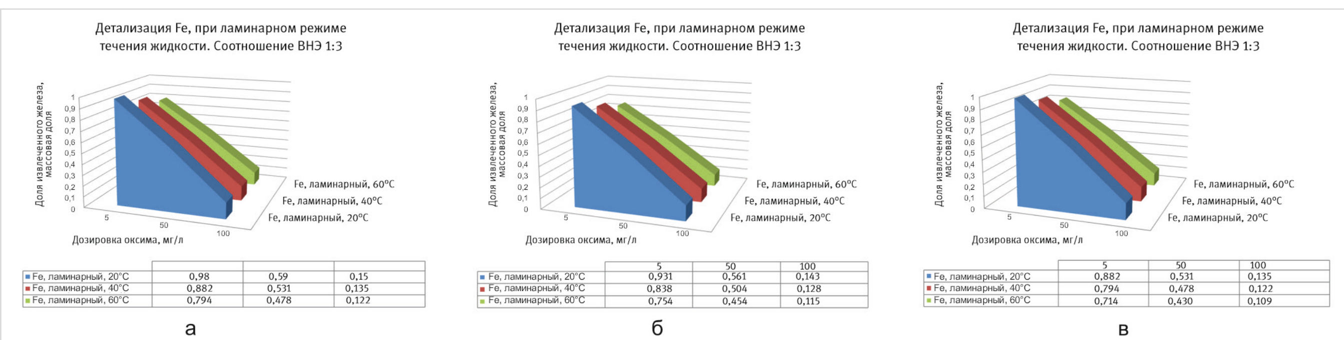

Рис. 2. Среднее значение остаточного содержания железа после обработки оксимом 2-гидроксибензальдегида в ВНЭ: а — ВНЭ (вода:нефть в соотношении 25:75) при ламинарном режиме течения среды; б — ВНЭ (вода:нефть в соотношении 50:50) при переходном режиме течения среды; в — ВНЭ (вода:нефть в соотношении 75:25) при турбулентном режиме течения среды
Fig. 2. The average value of the residual iron content after treatment with 2-hydroxybenzaldehyde oxime in VNE: a – VNE (water:oil in a ratio of 25:75) in the laminar flow regime of the medium; б – VNE (water:oil in the ratio of 50:50) in the transient mode of the medium flow; в – VNE (water:oil in a ratio of 75:25) in a turbulent flow regime of the medium

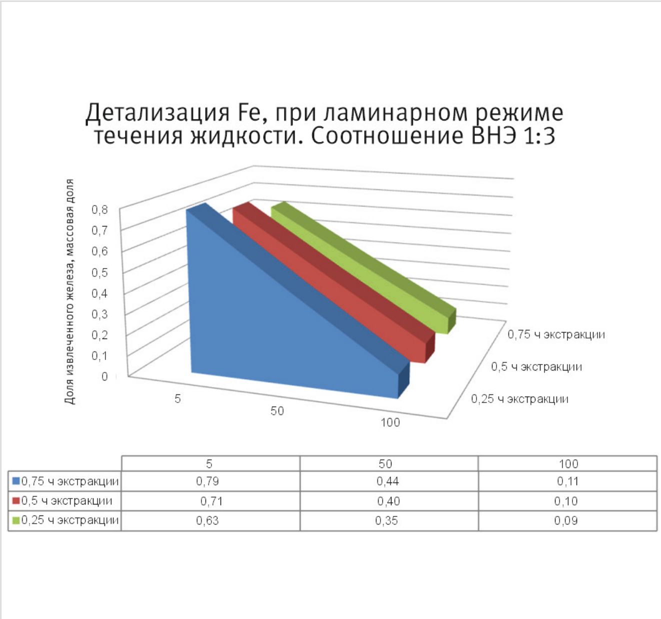

Рис. 3. Влияние времени экспозиции на эффективность выделения металлов после обработки оксимом 2-гидроксибензальдегида
Fig. 3. The effect of exposure time on the efficiency of metal separation after treatment with 2-hydroxybenzaldehyde oxime

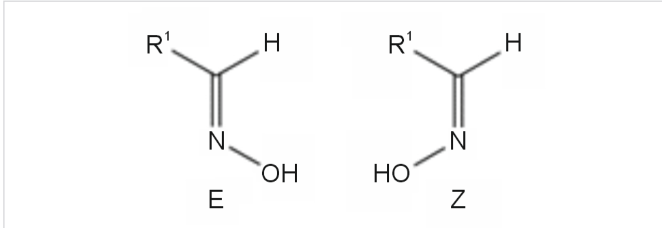

Рис. 4. Структура и конфигурация оксима
Fig. 4. Oxime structure and configuration

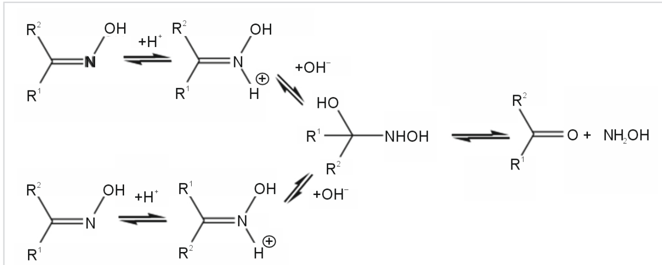

Рис. 5. Механизм изомеризации и гидролиза при pH < 3 через образование тетраэдрического протонированного карбиноламинового промежуточного продукта
Fig. 5. The mechanism of isomerization and hydrolysis at pH < 3 through the formation of a tetrahedral protonated carbinolamine intermediate

На способ координации влияет химическая твердость или мягкость катиона металла, причем твердые металлы предпочитают связываться с жестким атомом кислорода, в то время как мягкие металлы отдают предпочтение более гибкому атому азота.

Присутствие как гидроксильных, так и оксимных функциональных групп в фенольных оксимах, особенно в оксиме 2-гидроксибензальдегида, приводит к образованию прочных металлокомплексов. Эти лиганды в их несвязанной форме проявляют исключительное сродство к ионам металлов, а также обладают значительным количеством доноров и акцепторов водородных связей. В стандартных условиях они часто подвергаются димеризации в твердой фазе, как показано на рисунке 7. В димерной конфигурации два лиганда вступают в водородную связь, образуя 14-членное псевдомакроциклическое кольцо.

На предпочтительную конформацию, по-видимому, влияет присутствие более объемных групп, которые могут препятствовать связыванию, что приводит ко второй конфигурации, в которой лиганд образует полимерные ассоциированные структуры (б). Эти цепи также содержат оксим-фенольные водородные связи. Исследования под высоким давлением показали, что салицилальдоксим существует в третьей конформации, где внутримолекулярная связь между фенолом и азотом оксима заменяется межмолекулярной связью между молекулами фенола. Оксимные группы также вступают в межмолекулярные водородные связи через свои шестичленные кольца, образуя полимерные цепи, как показано на рисунке 5в. В случае димера оксима (рис. 5а) ионы металлов, такие как Cu^{2+}, которые могут принимать квадратную плоскостную конфигурацию, могут замещать две протонированные фенольные группы, сохраняя целостность псевдомакроцикла с водородной связью, как показано на рисунке 8.

Такая предварительная организация набора доноров в сочетании с быстрой кинетикой связывания металла характерна для всего класса оксимов и способствует быстрому извлечению металлов из среды.

Важно отметить, что полученные результаты образованных комплексов подтверждены микрофотографиями, представленными на рисунке 9.

Итоги

В ходе работы проведена оценка свойств оксима 2-гидроксибензальдегида как реагента для извлечения металлов из органической фазы водонефтяной эмульсии. Установлено влияние термодинамических показателей на характер процесса деметаллизации.

Выводы

- Оксим 2-гидроксибензальдегида может использоваться в качестве реагента для деметаллизации органической фазы ВНЭ. При определенных условиях эксперимента показана возможность извлечения 75 % и более меди, железа, никеля, ванадия и хрома из водонефтяной эмульсии. При этом существует зависимость

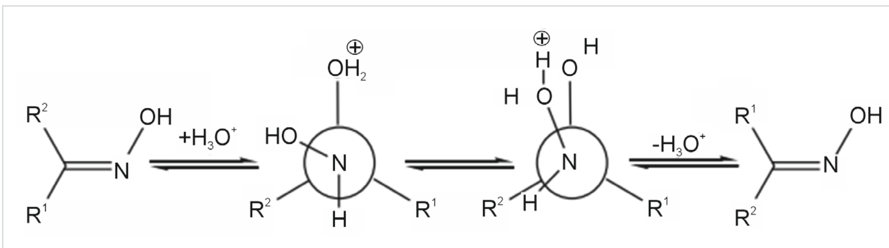

Рис. 6. Согласованный механизм реакции изомеризации оксима, предложенный Дикабарканом и его коллегами
Fig. 6. The coordinated mechanism of the oxime isomerization reaction proposed by Dicabarcan and his colleagues

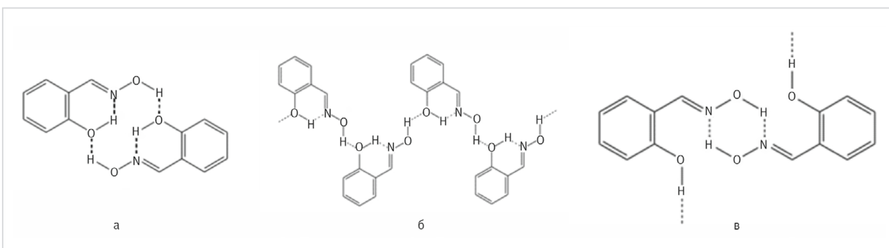

Рис. 7. Структуры оксима 2-гидроксибензальдегида: а — псевдомакроциклический димер; б — полимерная структура, включающая оксим-фенольную Н-связь; в — комбинация оксим-оксимной и фенол-фенольной Н-связи
Fig. 7. Structures of 2-hydroxybenzaldehyde oxime: a – a pseudomacrocyclic dimer; б – a polymer structure including an oxime-phenolic H-bond; в – a combination of an oxime-oxime and phenol-phenolic H-bond

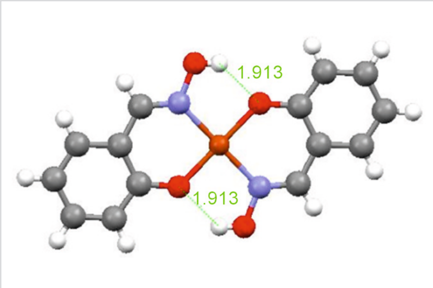

Рис. 8. Структура образованного димера оксима 2-гидроксибензальдегида с медью
Fig. 8. The structure of the formed dimer of 2-hydroxybenzaldehyde oxime with copper

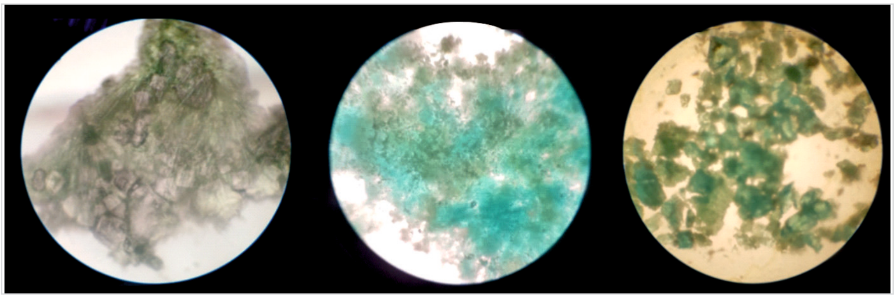

Рис. 9. Микрофотографии кристаллов, полученных после взаимодействия с оксимом
Fig. 9. Micrographs of crystals obtained after interaction with oxime

от условий проведения процесса. Значительное влияние имеет доля водной фазы в составе эмульсии.

На процесс извлечения металлов в меньшей степени влияют:

- температура процесса — повышение температуры позволяет увеличить количество извлеченных металлов из среды при схожих условиях. При этом важно отметить, что увеличение температуры выше 40 °С повышает эффективность процесса экстракции не столь значительно;
- режим течения — изменение режима течения среды до турбулентного повышает эффективность экстракции.

Дополнительно проведена оценка вероятного механизма действия оксимов. Установлено, что оксимы работают как комплексообразующие агенты, что подтверждено литературными данными и микрофотографиями металлокомплексов.

Литература

1. Zhu H., Xiao X., Guo Z., Han X., Liang Y., Zhang Y., Zhou C. Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite: Characteristics and mechanism. Applied clay science, 2018, Vol. 161, P. 310–316. (In Eng).
2. Мингазов А.Н., Миннуллин А.Г., Хисамутдинов Н.И., Шарифгалеев А.Р. Перспективы развития технологий разработки трудноизвлекаемых запасов нефти // Нефтепромысловое дело. 2023. № 5. С. 38–43.
3. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Ivanov V.T., Sinyashin K.O. Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes. Neftekhimiya, 2016, Vol. 56, issue 1, P. 19–23. (In Eng).
4. Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Миронов Н.А. Ресурсы и возможности концентрирования ванадия и никеля в промысловых условиях в процессах облагораживания тяжелых нефтей для их транспортировки // Нефтяное хозяйство. 2015. № 12. С. 132–135.
5. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Абушаева В.В., Романов Г.В. Экстракционное извлечение ванадилпорфиринов из асфальтенов // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 6. С. 539–543.
6. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 267–290.
7. Плюснин А.Н. Состояние исследований в области выделения и разделения гетероатомных компонентов нефти // Совершенствование методов анализа нефтей. Труды ИХН СО АН СССР. Томск ТФ СО АН СССР, 1983. С. 5–49.
8. Dean R.A., Girdler R.B. Reaction of metal etioporphyrins on dissolution in sulphuric acid // Chemistry industry, 1960, Vol. 14, P. 100–101. (In Eng).
9. United States Patent US4116820A. Process for demetallizing of heavy hydrocarbons. Inventor: George C. Blytas, Assignee: Shell Oil Company, Houston, Tex., 1977. (In Eng).
10. United States Patent US6007705A Method for demetallating petroleum streams (LAW772). Inventors: Mark Alan Greaney, Upper Black, Eddy Pa, Paul James Polini, Rahway N.J. Assignee: Exxon Research and Engineering Co, Florham Park, N.J., 1999, 4 p. (In Eng).
11. Patent JP 6361.087 Japanese, 901344 USA. Demetalation of heavy hydrocarbon oils. Chevron Research Co., USA. 1986. (In Eng).
12. Patent CN 1054261 China. Removal of metals from hydrocarbon raw material with chelating agent / Fu Pei, Zhang T.; China Petrochemical corp. Peop. Rep. China. 1991. (In Eng).
13. United States Patent 5529684 USA. Method for demetallating refinery feedstreams. Inventor: Mark A. Greaney Michael C. Kerby, Jr.William N. OlmsteadIrwin A. Wiehe. Assignee: Exxon Research and Engineering Company, Florham Park, N.J. 1996, 5 p. (In Eng).
14. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов. М.: Металлургия, 1997. С. 289–321.
15. Wright C.C., Davies D.W. The disposal of oil field waste water. New York: American Petroleum Institute, 1966, P. 66–191. (In Eng).
16. Yang Ch., Zhang G., Serhan M., Koivu G., Yang Z., Hollebone B., Lambert P., Brown C.E. Characterization of naphthenic acids in crude oils and refined petroleum products. Fuel. 2019, Vol. 255, P. 833–838.
17. United States Patent US4522702A. Demetallization of heavy oils with phosphorous acid. Inventors: Simon G. Kukes; David R. Battiste, both of Bartlesville, Okla. Assignee: Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. 1985, 5 p. (In Eng).
18. United States Patent US3664802A. On-site purification of problem petrolic liquid fuels. Inventor: Eric P Garwood. Assignee: Eric P Garwood. 1972, 6 p. (In Eng).
19. Арзямова Е.М., Ибрагимова Д.Н., Федотова О.В., Пчелинцева Н.В. 5-(R) бензилиден-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионы в синтезе ароматических оксимов, тиосемикарбазонов и гидразонов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 6. С. 20–24.
20. Clemente J.S., Fedorak P.M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. Chemosphere, 2005, Vol. 60, issue 5, P. 585–600. (In Eng).
21. Wood P.A., Forgan R.S., Parsons S., Pidcock E., Tasker P.A. Salicylaldoxime-III at 150 K // Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 2006, Vol. 62, P. o3944–o3946. (In Eng).
22. Курчи Г.А., Зимина Л.М. Самоассоциация оксимов и структура полосы ν(OH…) в ИК спектрах // ЖСХ. 1988. Т. 29. № 4. С. 70–74.
23. ГОСТ Р 51858-2002 Государственные стандарты, стандарты отраслей не являются объектом авторского права (р.1, ст.6, п.4 «Закона о стандартизации N 5154-1»).

ENGLISH

Results

In the course of the work, the properties of oxime 2-hydroxybenzaldehyde as a reagent for the extraction of metals from the organic phase of an oil-water emulsion were evaluated. The influence of thermodynamic parameters on the nature of the demetallization process has been established.

Conclusions

- 2-hydroxybenzaldehyde oxime can be used as a reagent for the demetallization of the organic phase of the VNE. Under certain experimental conditions, the possibility of extracting 75 % or more of copper, iron, nickel, vanadium and chromium from an oil-water emulsion has been shown. At the same time, there is a dependence on the conditions of the process. The proportion of the aqueous

phase in the composition of the emulsion has a significant effect.
The metal extraction process is less affected:

- process temperature – increasing the temperature allows you to increase the amount of extracted metals from the medium under similar conditions. It is important to note that an increase in temperature above 40 °C does not significantly increase the efficiency of the extraction process;
- flow mode — changing the flow mode of the medium to turbulent increases the extraction efficiency.

Additionally, an assessment of the probable mechanism of action of oxymes was carried out. It has been established that oximes work as complexing agents, which is confirmed by literature data and micrographs of metal complexes.

References

1. Zhu H., Xiao X., Guo Z., Han X., Liang Y., Zhang Y., Zhou C. Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite: Characteristics and mechanism. Applied clay science, 2018, Vol. 161, P. 310–316. (In Eng).
2. Mingazov A.N., Minnullin A.G. , Khisamutdinov N.I., Sharifgaleev A.R. Prospects for the development of technologies for the development of hard-to-recover oil reserves. Oilfield business, 2023, issue 5, P. 38–43. (In Russ).
3. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Ivanov V.T., Sinyashin K.O. Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes. Neftekhimiya, 2016, Vol. 56, issue 1, P. 19–23. (In Eng).
4. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Mironov N.A. Resources and opportunities of vanadium and nickel concentration in field conditions during heavy oil partial upgrading processes before transportation. Oil industry, 2015, issue 12, P. 132–135. (In Russ).
5. Galimov R.A., Krivonozhkina L.B., Abushaeva V.V., Romanov G.V. Extraction of vanadyl porphyrins from petroleum asphaltenes. Petrochemistry, 1993, Vol. 33, issue 12, P. 539–543. (In Russ).
6. Magomedov R.N., Popova A.Z., Maryutina T.A., Kadiev H.M., Khadzhiev S.N. Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock (review). Petrochemistry, 2015, Vol. 55, issue 4, P. 267–290. (In Russ)
7. Plyusnin A.N. The state of research in the field of isolation and separation of heteroatomic components of oil. Improvement of oil analysis methods. Proceedings of the Institute of Economics of the USSR Academy of Sciences. Tomsk TF SB of the USSR Academy of Sciences, 1983, P. 5–49. (In Russ).
8. Dean R.A., Girdler R.B. Reaction of metal etioporphyrins on dissolution in sulphuric acid // Chemistry industry, 1960, Vol. 14, P. 100–101. (In Eng).
9. United States Patent US4116820A. Process for demetallizing of heavy hydrocarbons. Inventor: George C. Blytas, Assignee: Shell Oil Company, Houston, Tex., 1977. (In Eng).
10. United States Patent US6007705A Method for demetallating petroleum streams (LAW772). Inventors: Mark Alan Greaney, Upper Black, Eddy Pa, Paul James Polini, Rahway N.J. Assignee: Exxon Research and Engineering Co, Florham Park, N.J., 1999, 4 p. (In Eng).
11. Patent JP 6361.087 Japanese, 901344 USA. Demetalation of heavy hydrocarbon oils. Chevron Research Co., USA. 1986. (In Eng).
12. Patent CN 1054261 China. Removal of metals from hydrocarbon raw material with chelating agent/Fu Pei, Zhang T.; China Petrochemical corp. Peop. Rep. China. 1991. (In Eng).
13. United States Patent 5529684 USA. Method for demetallating refinery feedstreams. Inventor: Mark A. GreaneyMichael C. Kerby, Jr.William N. OlmsteadIrwin A. Wiehe. Assignee: Exxon Research and Engineering Company, Florham Park, N.J. 1996, 5 p. (In Eng).
14. Isaev N.I. Theory of corrosion processes. M.: Metallurgy, 1997, P. 289–321. (In Russ).
15. Wright C.C., Davies D.W. The disposal of oil field waste water. New York: American Petroleum Institute, 1966, P. 66–191. (In Eng).
16. Yang Ch., Zhang G., Serhan M., Koivu G., Yang Z., Hollebone B., Lambert P., Brown C.E. Characterization of naphthenic acids in crude oils and refined petroleum products. Fuel, 2019, Vol. 255, P. 833–838. (In Eng).
17. United States Patent US4522702A. Demetallization of heavy oils with phosphorous acid. Inventors: Simon G. Kukes; David R. Battiste, both of Bartlesville, Okla. Assignee: Phillips Petroleum Company,Bartlesville, Okla. 1985, 5 p. (In Eng).
18. United States Patent US3664802A. On-site purification of problem petrolic liquid fuels. Inventor: Eric P Garwood. Assignee: Eric P Garwood. 1972, 6 p. (In Eng).
19. Arzyamova E.M., Ibragimova D.N., Fedotova O.V., Pchelintseva N.V. 5-(R) benzylidene-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-diones in the synthesis of aromatic oximes, thiosemicarbazones and hydrazones. Izv. universities. Chemistry and chemical technology, 2021, Vol. 64, issue 6, P. 20–24. (In Russ).
20. Clemente J.S., Fedorak P.M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. Chemosphere, 2005, Vol. 60, issue 5, P. 585–600. (In Eng).
21. Wood P.A., Forgan R.S., Parsons S., Pidcock E., Tasker P.A. Salicylaldoxime-III at 150 K. Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 2006, Vol. 62, P. o3944–o3946. (In Eng).
22. Kurchi G.A., Zimina L.M. Self-association of oxymes and the structure of the band v(OH...) in IR spectra. ZHSH, 1988, Vol. 29, issue 4, P. 70–74. (In Russ).
23. GOST R 51858-2002 State standards, industry standards are not subject to copyright (p.1, art.6, paragraph 4 of the “Law on Standardization N 5154-1”). (In Russ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ I INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Карачевский Даниил Юрьевич, аспирант, старший специалист отдела борьбы с осложнениями, ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия
Для контактов: dy_karachevskii@bnipi.rosneft.ru

Валекжанин Илья Владимирович, начальник отдела борьбы с осложнениями ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия

Ахметьянова Лилия Закирьяновна, специалист отдела экспертизы применения химических реагентов, ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия

Никонорова Арина Александровна, студент, 2-го курса, Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО «УГНТУ», Стерлитамак, Россия

Мальцева Екатерина Вячеславовна, аспирант, Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО «УГНТУ», Стерлитамак, Россия

Karachevsky Daniil Yuryevich, postgraduate student, senior specialist of the department for combating complications, “RN-BashNIPIneft” LLC (“Rosneft” PJSC Group Company), Ufa, Russia
Corresponding author: dy_karachevskii@bnipi.rosneft.ru

Valekzhanin Ilya Vladimirovich, head of the department for combating complications, “RN-BashNIPIneft” LLC (“Rosneft” PJSC Group Company), Ufa, Russia

Akhmetyanova Liliya Zakiryanovna, specialist of the department for the examination of the use of chemical reagents, “RN-BashNIPIneft” LLC (“Rosneft” PJSC Group Company), Ufa, Russia

Nikonorova Arina Aleksandrovna, student, 2nd year, IHTI UGNTU, Sterlitamak, Russia

Maltseva Ekaterina Vyacheslavovna, postgraduate, IHTI UGNTU, Sterlitamak, Russia