

УДК 553.982:544.03

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ, СМОЛ И ПАРАФИНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ НЕФТЕЙ (ОБЗОР)

© 2017 г. С. О. Ильин*, О. А. Пахманова, А. В. Костюк, С. В. Антонов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: s.o.ilyin@gmail.com

Поступила в редакцию 27.11.2017 г.

На основании справочной информации по нефтям, взятым более чем из трехсот месторождений России, проведен анализ влияния содержания парафинов, смол и асфальтенов на их свойства. Наблюдается корреляция значений плотности и вязкости нефти с содержанием смол, тогда как содержание асфальтенов (наравне со смолами) больше сказывается на качественных показателях нефти, таких как содержание серы, коксумость и выход светлых фракций. Кристаллизующиеся парафины не оказывают существенного влияния на свойства ряда нефтей, температура застывания которых не зависит очевидным образом от состава.

Ключевые слова: природные нефти, физико-химические свойства нефтей, асфальтены, смолы, парафины.

DOI: 10.7868/S0028242117060235

Асфальтены, смолы и парафины — наиболее нелетучие, тяжелые и высокомолекулярные компоненты нефти, оказывающие влияние на ее качество и физико-химические свойства. В данной работе проведен анализ справочных данных о нефтях России [1] с целью выявления корреляции между содержанием перечисленных компонентов и такими характеристиками нефти как плотность, вязкость, температура застывания, содержание серы, выход фракций и коксумость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокая плотность нефтей обусловлена наличием в их составе смол и асфальтенов. Оказалось, плотность нефти в значительной мере коррелирует (коэффициент детерминации $R^2 = 0.608$) с содержанием смол даже без учета других составляющих (рис. 1). При этом с содержанием парафинов или асфальтенов (без учета смол) корреляция отсутствовала ($R^2 = 0.297$ и 0.386 соответственно).

Объяснение может заключаться в существовании определенной взаимосвязи между содержанием смол и асфальтенов. Иными словами, учет смол может включать в себя автоматический учет асфальтенов. Согласно классической модели Йена молекул и наноагрегатов асфальтенов, это может быть действительно так, поскольку асфальтены со смолами совместно формируют мицеллы [2]. Напротив, более современная модель Йена—

Мюллинса не предусматривает роли смол в формировании и стабилизации наноагрегатов асфальтенов [3]. Однако свидетельством в пользу наличия связи между асфальтенами и смолами является, например, известное влияние смол на агрегативную устойчивость асфальтенов [4, 5]. Большее содержание смол в нефти обеспечивает меньшую

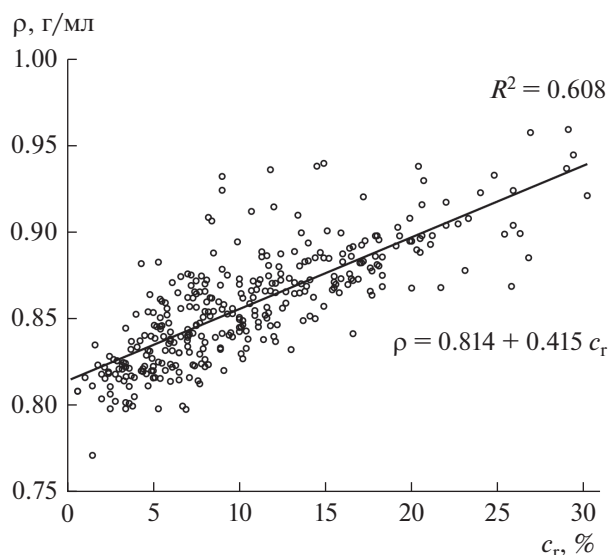


Рис. 1. Взаимосвязь плотности нефтей и содержания смол.

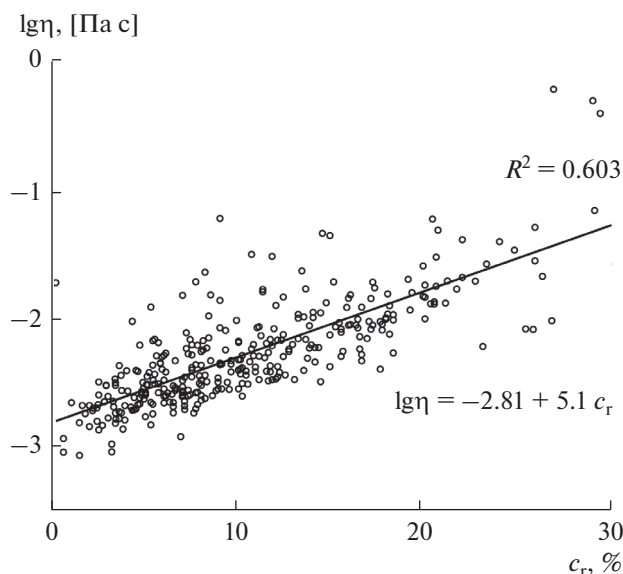


Рис. 2. Взаимосвязь вязкости нефтей при 50°C и содержания смол.

относительную ошибку при определении их содержания и, соответственно, более высокую корреляцию.

Плотность смеси должна являться взвешенным средним гармоническим плотностей компонентов. Усложнение аппроксимирующего выражения введением дополнительных подгоночных параметров для учета вклада в плотность асфальтенов или же парафинов повышает R^2 до 0.622 и 0.652 соответственно. Таким образом, парафины оказывают чуть большее влияние на плотность нефти, видимо в силу соизмеримых плотностей у

асфальтенов и смол. Общее уравнение ($R^2 = 0.667$), учитывающее все три компонента можно записать следующим образом (здесь и далее концентрации в уравнениях даны в относительных долях):

$$\rho = \left(\frac{c_w}{0.656} + \frac{c_r}{1.275} + \frac{c_a}{1.067} + \frac{1 - c_w - c_r - c_a}{0.833} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь c_w – содержание в нефти парафинов, c_r – смол, c_a – асфальтенов.

Средняя плотность парафинов составляет около 0.9 г/см³. Таким образом, полученная в уравнении (1) величина 0.656 сильно занижена, вероятно, вследствие учета вместе с парафинами низкоплотных алканов из-за естественной взаимосвязи между концентрацией кристаллизующихся алканов и их суммарным содержанием. Смолы и асфальтены имеют плотности порядка 1.1 и 1.24 г/см³ соответственно [6]. Возможный, полученный в уравнении (1) внешне противоположный результат (смолы – 1.275, асфальтены – 1.067) вызван той же причиной – наличием внутренних взаимосвязей между содержанием асфальтенов, смол и других более легких ароматических компонентов. Иными словами, если в среде нефти растворено некоторое количество асфальтенов, то в нефти всегда есть и некоторое пропорциональное количество ароматических соединений, которое эту растворимость обеспечивает.

Вязкость нефтей также лучше всего коррелирует именно с содержанием смол (рис. 2). Коэффициент R^2 , равный 0.603, слегка возрастает при включении в расчет асфальтенов (0.623) и, затем, парафинов (0.628): $\lg \eta = -2.74 - 0.836c_w + 4.06c_r + 3.11c_a$.

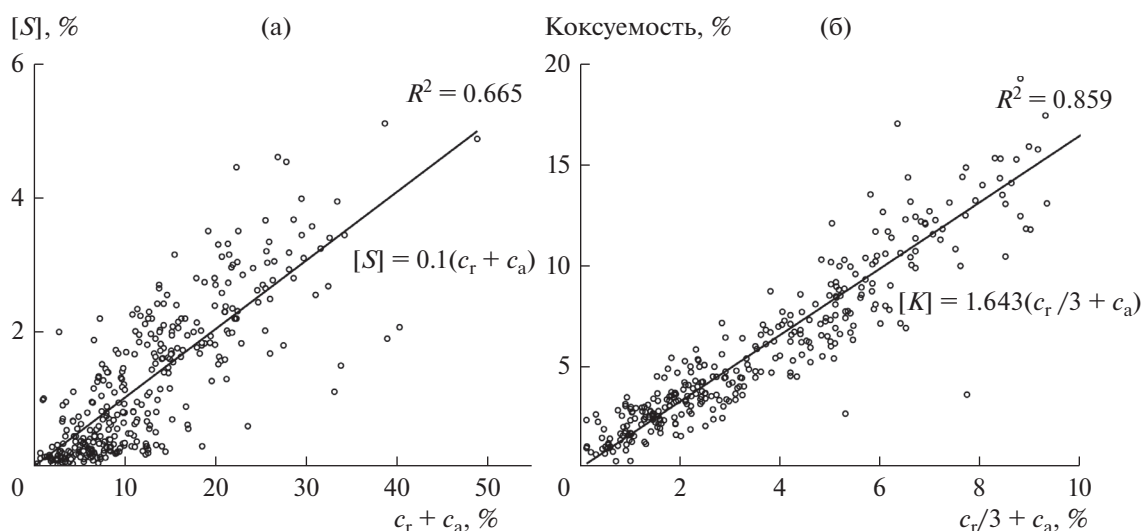


Рис. 3. Зависимости содержания серы в нефтях (а) и их коксуемости (б) от суммарной концентрации смол и асфальтенов.

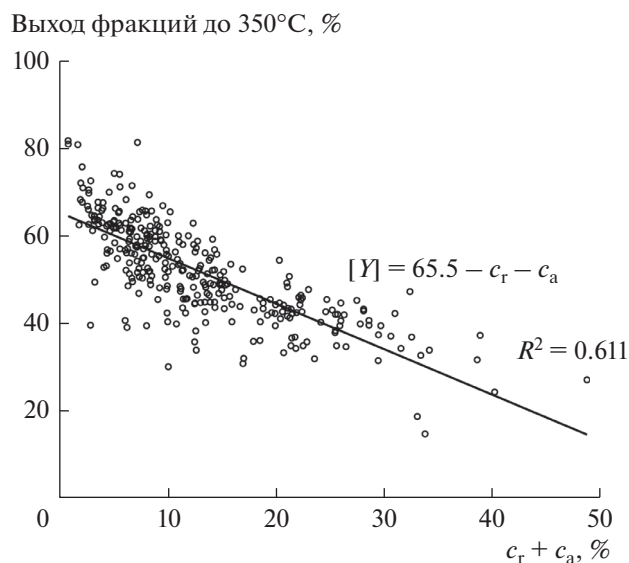


Рис. 4. Зависимость выхода светлых фракций от содержания смол и асфальтенов.

Ожидается парафины снижают вязкость нефти, тогда как смолы и асфальтены ее повышают. Причем влияние асфальтенов не столь выражено, как влияние смол, возможно из-за их неполной растворимости и макроагрегирования.

Температура застывания с составом нефти никак не коррелирует (R^2 не превышал 0.289). По всей видимости, это обусловлено тем, что застывание более тяжелых нефтей вызвано стеклованием вследствие высокого содержания асфальтенов [7], а застывание более легких нефтей — появлением у них предела текучести из-за кристаллизации парафинов [8]. Помимо разной природы застывания, ее температура во втором случае сильно зависит от температурной и сдвиговой предыстории образцов [9, 10], которая, очевидно, была разной.

Содержание серы в нефти очевидным образом никак не коррелирует с содержанием парафинов, а пропорционально суммарному содержанию смол и асфальтенов (рис. 3а). Коксуемость нефти от наличия парафинов не зависит, а определяется главным образом (на три четверти) содержанием асфальтенов и во вторую очередь (на четверть) — содержанием смол (рис. 3б).

Выход легких фракций (выкипающих до 200°C) не зависит от содержания нелетучих компонентов нефти (R^2 не превышал 0.371), тогда как выход светлых фракций (выкипающих до 350°C) снижается с повышением доли смол и асфальтенов (рис. 4).

Все рассмотренные зависимости характеризуются существенным разбросом точек и коэффициент детерминации для большинства из них ~ 0.61 .

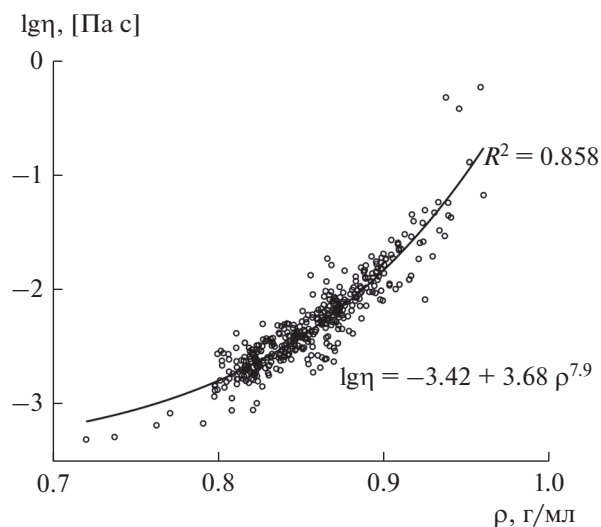


Рис. 5. Зависимость вязкости нефтей при 50°C от их плотности.

В некоторой мере это обусловлено использованием одного набора данных, состоящих из результатов разных авторов, и служит свидетельством недостаточной точности справочных величин. При этом основная ошибка, по всей вероятности, вызвана неточностью определения фракционного состава нефтей, так как при рассмотрении взаимосвязи двух физико-химических характеристик — например, вязкости и плотности (рис. 5) — разброс точек существенно ниже.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.613.21.0069, уникальный код проекта RFMEFI61317X0069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дриацкая З.В., Жмыхова Н.М., Мхчиян М.А. Нефти СССР. Справочник. Дополнительный том. М.: Химия, 1975. 87 с.
2. Dickie J.P., Yen T.F. // Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 1847.
3. Mullins O.C. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2179.
4. Andersen S.I., Speight J.G. // Petrol. Sci. Technol. 2001. V. 19. № 1–2. P. 1.
5. Wiehe I.A. // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 4004.
6. Elsharkawy A.M., Al-Sahhaf T.A., Fahim M.A. // Petrol. Sci. Technol. 2008. V. 26. № 2. P. 153.
7. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., Malkin A. // J. Petrol. Sci. Eng. 2016. V. 147. P. 211.
8. Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // Fuel. 2016. V. 186. P. 157.
9. Malkin A.Y., Khadzhiyev S.N. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 7. P. 541.
10. Mendes R., Vinay G., Ovarlez G., Coussot P. // J. Rheol. 2015. V. 59. P. 703.