

УДК 6265.637:66.09

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

© 2017 г. М. А. Копытов*, А. К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, Томск

*E-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 07.02.2016 г.

Исследованы превращения смол и асфальтенов различных по химическому составу тяжелых нефтей при первичной переработке на примере нефтей Усинского (Республика Коми, РФ) и Зуунбаянского (Монголия) месторождений. С использованием данных элементного состава, молекулярной массы, ПМР-спектроскопии определены структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов исходных нефтей и нефтяных остатков (мазутов), полученных атмосферной перегонкой с отбором фракций НК-350°. Выявлены изменения усредненных структур молекул в процессе первичной переработки нефтей и установлено, что эти изменения зависят от химического состава исходных нефтей.

Ключевые слова: тяжелые нефти, процесс первичной переработки, смолы, асфальтены, структурно-групповые характеристики.

DOI: 10.7868/S0028242116060137

Постепенное снижение запасов легких нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость добычи тяжелых нефтей и битумов [1]. Для крупномасштабного вовлечения в переработку тяжелого углеводородного сырья требуется проведение глубоких исследований состава тяжелых нефтей различного типа и поведения ее компонентов в различных процессах нефтепереработки.

Одной из причин трудности переработки тяжелого нефтяного сырья является высокое содержание (суммарно до 45 мас. %) смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть металлов и гетероатомов, присутствующих в исходном сырье [2, 3]. Эти соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к “уплотнению” и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы, что усложняет переработку тяжелого сырья. Показано [4], что уже при температурах 160–200°C начинаются процессы преобразования структур смол и асфальтенов, что создает трудности даже на первичных стадиях переработки тяжелых нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов.

Недостаточная изученность смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей различного типа затрудняет дальнейший поиск способов ее глубокой переработки. Целью работы являлось исследование структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов как исходных тяжелых нефтей различного типа, так и полученных в остатках их первичной переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение физико-химических характеристик исходных нефтей и мазутов выполнены в аккредитованной лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510476).

Первичные процессы нефтепереработки имитировали фракционированием на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85, отбирая фракции, выкипающие до 350°C. Максимальная температура куба аппарата АРН-2 в процессе разгонки, достигала 280°C при отборе фракции 170–180°C и атмосферном давлении, последующие фракции (в соответствии с ГОСТ 11011) отбирали под вакуумом и более низких температурах куба. Фракции, выкипающие от 180 до 320°C, отбирали при остаточном давлении 1.6×10^3 Па, что соответствует фактической температуре 65–180°C и температуре куба 145–260°C. Фракции 320–350°C отбирали при остаточном давлении 2.7×10^2 Па, что соответствует фактической температуре 143–176°C и температуре куба 203–236°C соответственно.

Общее содержание *n*-алканов в исходных нефтях и мазуте определяли прямым газохроматографическим анализом (хроматограф Кристалл-2000, кварцевая капиллярная колонка 25 м × 0.22 мм, стационарная фаза SE-52, линейное повышение температуры в ходе анализа от 50 до 290°C со скоростью 3 град/мин, внутренний стандарт – *n*-гексадекан).

Содержание твердых парафинов исследовалось по ГОСТ 11851-85.

Содержание смол и асфальтенов в исходных нефтях и мазуте анализировали по стандартной методике [5]. Асфальтены выделяли разбавлением образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40. После разбавления образца полученный раствор выдерживали в течение суток в темноте, выпавший осадок отфильтровывали. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном для удаления масел и смол (мальтенов), затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

После отгонки растворителя из объединенного гексанового раствора (после осаждения и промывки асфальтенов) получали мальтены, которые наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 15), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в аппарат Сокслета и последовательно вымывали масла *n*-гексаном, а затем смолы — смесью этанола и бензола (1 : 1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей устанавливали содержание масел и смол в образце.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол и асфальтенов, выделенных из исходной нефти и мазута, проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [5, 6].

Анализ содержания углерода, водорода, азота и кислорода проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube (Германия). Количество серы определяли методом сжигания с последующим поглощением образовавшихся оксидов серы раствором углекислого натрия и титрованием соляной кислотой [7].

Молекулярные массы веществ измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе “Крион” с электротермическим измерением температурной депрессии. Ошибка в определяемых величинах молекулярных масс не превышает 2% для веществ с молекулярной массой 500–1000 а.е.м. и не более 5% для соединений с молекулярной массой 1000–1500 а.е.м. при концентрации исследуемых веществ не более 0.5 мас. %. Данный метод является достаточно точным и наиболее распространенным и доступным. Другие методы (вискозиметрия, осмометрия, ультрацентрифугирование, метод молекулярной пленки, эбуллиоскопия, светорассеяние и др.) дают завышенные значения молекулярных масс из-за протекающих процессов ассоциации смол и асфальтенов [8–10].

Спектры протонного магнитного резонанса снимали на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1 мас. % концентрации исследуемых веществ, используя в качестве растворителя дей-

терохлороформ, в качестве внутреннего стандарта — гексаметилдисилоксан.

Для представления данных СГА использованы такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в прежних работах [5, 6], а именно:

$C_a, C_n, C_p, C_\alpha, C_\gamma$ — количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул, в α -положениях к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах (C_γ) соответственно; f_a, f_n и f_p — доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; K_o — общее число колец, K_a и K_n — количества ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле; m_a — среднее число структурных блоков в молекуле;

Средние параметры структурных блоков помечены надстрочными звездочками, где C^* — общее число атомов С в структурном блоке, остальные обозначения аналогичны выше указанным

($C_a^*, C_n^*, C_p^*, C_\alpha^*, C_\gamma^*, K_o^*, K_a^*$ и K_n^*).

Термический анализ выполняли на дериватографе “Q-1000”. Навеску вещества брали в количестве 100 мг, испытания проводили в инертной атмосфере (гелий) со скоростью нагрева печи 10°С/мин от комнатной температуры до 800°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выполнения исследований в качестве объектов взяты две тяжелые нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, физико-химические характеристики исходных образцов и полученных из них мазутов представлены в табл. 1.

Выбор этих нефтей обусловлен тем, что они существенно отличаются по составу и ряду физико-химических характеристик. Условно их можно рассматривать как две крайние модели из ряда тяжелых нефтей. Нефти значительно различаются по содержанию смол, асфальтенов, твердых парафинов, гетероатомов, дистиллятных фракций и углеводородному составу. Существенные различия химического состава определяют и их физические характеристики, такие как плотность, вязкость, температура застывания и др.

Нефть месторождения Зуунбаян (ЗН) добывается на территории южной Монголии и залегает на глубине 1120–1130 м [11]. Нефть Усинского месторождения (УН) находится в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (Республика Коми РФ), средняя глубина залегания 1406 м [12]. Объекты исследования относятся к тяжелым ($\rho^{20} > 0.887$), высоковязким ($v_{50} > 31$) нефтям и характеризуются низким содержанием фракций, выкипающих до 350°С. Образцы имеют близкие значения средней молекулярной массы, ЗН — 397 а.е.м. и УН — 365 а.е.м.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных нефтей и полученных из них мазутов

Показатели	Зуунбаянская нефть		Усинская нефть		Метод анализа
	исходная	мазут	исходная	мазут	
Плотность, кг/м ³	887.5	895.2	966.7	976.5	ГОСТ 3900-85
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	31.4	— *	827.0	— *	ГОСТ 33-2000
Температура застывания, °С	29.0	63.0	–14.0	82.0	ГОСТ 20287-91
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	397	550	365	620	СТО 1239-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10351
Элементный состав, мас. %:					Анализатор CHNOS VARIO EL CUBE
С	86.32	86.91	84.94	85.42	
Н	12.25	11.12	11.98	10.28	
S	0.06	0.10	1.98	2.41	
N	0.47	0.72	0.63	0.71	
O	0.90	1.15	0.47	1.18	
Н/С	1.69	1.52	1.68	1.43	
Содержание, мас. %:					
н-алканов	18.01	26.40	1.27	1.72	СТО 1247-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10346
твердых парафинов	11.12	15.71	1.24	1.62	ГОСТ 11851-85
Компонентный состав, мас. %:					
масел	85.1	74.1	73.9	54.5	СТО 1246-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10353
смола силикагелевых	14.7	25.5	18.0	37.0	
асфальтенов	0.2	0.4	8.1	8.5	
Начало кипения, °С	90	350	140	350	ГОСТ 11011-85
Фракционный состав, мас. %:					
Нк-120°С	2.0	—	—	—	
120-150°С	4.0	—	1.0	—	
150-200°С	5.0	—	4.0	—	
Нк-200°С	11.0	—	5.0	—	
200-250°С	6.0	—	5.0	—	
250-300°С	8.0	—	7.0	—	
300-350°С	13.0	—	16.0	—	
200-350°С	27.0	—	28.0	—	
Нк-350°С	38.0	—	33.0	—	

* — вязкость не определяли, т.к. при данной температуре нет свободного истечения.

Вязкость УН ($v_{50} = 827.0$ мм²/с) существенно выше вязкости ЗН ($v_{50} = 31.4$ мм²/с), что объясняется более высоким содержанием в ней смол и асфальтенов. По содержанию асфальтенов – 8.1 мас. % УН можно отнести к высокоасфальтенистой нефти. Асфальтены склонны образовывать коллоидную систему и при большой концентрации так же, как и смолы определяют вязкость нефти [13, 14].

ЗН относится к метановому углеводородному типу (т.к. в ней преобладают углеводороды метанового ряда) [11], а УН – к метано-нафтеновому [15].

Выбор образцов по углеводородному составу обусловлен тем, что многие добываемые нефти относятся к метановому типу, значительно реже встречаются нафтеновые и очень редко – ароматические [16], поэтому нефти ароматического типа в данной статье не рассматривались.

Особенность ЗН – низкое содержание асфальтенов (0.2 мас. %) и серы (0.06 мас. %), но при этом в ней отмечается высокое содержание смол (14.7 мас. %) и твердых парафинов (11.12 мас. %). Высокое содержание твердых парафинов (н-ала-

ны от C_{18} и выше) определяет высокую температуру застывания данной нефти – плюс 29.0°C .

УН – высокосернистая (содержание серы – 1.98 мас. %) с закономерным высоким содержанием смол (18.0 мас. %) и асфальтенов (8.1 мас. %), но с низким содержанием твердых парафинов (1.24 мас. %), что определяет высокую вязкость и низкую температуру застывания – минус 14.0°C .

Проведя фракционирование, установлено, что начало кипения исходной ЗН 90°C , содержание бензиновых фракций (НК- 200°C) составляет 11.0 мас. %, а общее содержание фракций, выкипающих до 350°C , не превышает 38.0 мас. %. УН начинает кипеть при 140°C , бензиновых фракций содержится лишь 5.0 мас. %, общее содержание фракций НК- 350°C составляет 33.0 мас. %.

Из табл. 1 видно, что в остатках вакуумной разгонки происходит закономерное увеличение доли гетероатомов и снижается соотношение Н/С, что обусловлено удалением светлых фракций с более высоким соотношением Н/С и более низким содержанием серы, азота и кислорода. При этом происходит непропорциональное увеличение доли смол и асфальтенов в полученных мазутах. В мазуте ЗН доля асфальтенов увеличивается в 2 раза – с 0.2 до 0.4 мас. % (при удалении 38.0 мас. % дистиллятных фракций). В мазуте УН доля асфальтенов возрастает всего на 0.4% – с 8.1 до 8.5 мас. % (при выходе дистиллятных фракций 33.0 мас. %). Доля смол в мазуте ЗН увеличивается в 1.7 раза, в мазуте УН – в 2 раза (с 18.0 до 37.0 мас. %).

В табл. 2 приведены структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов исходных нефтей и полученных мазутов. Смолы исходной ЗН имеют среднюю молекулярную массу 1360 а.е.м., среднее число структурных блоков в молекуле $m_a = 2.2$. В усредненной молекуле смол содержится 96 атомов углерода, из которых около 25 входят в ароматические фрагменты ($C_a = 24.7$), около 27 в насыщенные циклы ($C_n = 26.6$) и 45 в алифатические фрагменты ($C_n = 45.4$). Из алифатических атомов углерода $C_{\gamma} = 4.4$ являются метильными заместителями при нафтеновых кольцах и в концевые метильных группах алифатических цепей, что указывает на наличие в структурных блоках усредненной молекулы довольно длинных слабо-разветвленных алкильных заместителей до C_{21} ($C_n^* = 20.6$). Из 17.7 колец (K_o) усредненной молекулы смол 10.8 приходится на ароматические (K_a) и 6.9 на насыщенные (K_n).

Средняя молекулярная масса асфальтенов ЗН выше, чему у смол и составляет 2365 а.е.м., среднее число структурных блоков в молекуле (m_a) = 3.9. Из 24.2 колец (K_o) усредненной молекулы асфальтенов нефти 13.4 приходится на ароматические (K_a) и 10.8 – на насыщенные (K_n). Атомы углерода в усредненных молекулах асфальтенов исходной нефти распределены следующим образом: 33.0% – в

ароматических (f_a), 25.8% – в нафтеновых (f_n) и 41.2% – в алифатических структурах (f_n).

Смолы УН имеют среднюю молекулярную массу 830 а.е.м. (что ниже, чем у смол ЗН), при этом среднее число структурных блоков в молекуле (m_a) отличается незначительно и составляет 1.9. Смолы УН отличаются от смол ЗН меньшим содержанием парафиновых и нафтеновых фрагментов. В усредненной молекуле смол УН содержится 58 атомов углерода, из которых 21 находится в ароматических фрагментах ($C_a = 20.9$), 10 в насыщенных ($C_n = 10.3$) и 25 в алифатических ($C_n = 24.8$). Молекулы смол имеют алкильные заместители, содержащие до 13 атомов углерода ($C_n^* = 12.6$). Из 7.8 колец (K_o) усредненной молекулы 5.1 – ароматические (K_a) и 2.6 – насыщенные (K_n).

Молекулярная масса асфальтенов УН ниже, чем у асфальтенов ЗН и составляет 1405 а.е.м., среднее число структурных блоков в молекуле $m_a = 3.1$. В отличие от асфальтенов ЗН в асфальтенах УН преобладают атомы С в ароматических структурах ($f_a = 45.6\%$), доля атомов в нафтеновых и парафиновых структурах ниже и составляет 22.2 и 32.2% соответственно. Основа структурного блока асфальтенов в УН представлена три- и четырехареновыми ядрами ($K_a^* = 3.5$), с этими ядрами сконденсировано по одному–два нафтеновых циклов ($K_n^* = 1.7$), их обрамляют алкильные заместители с длинной цепи до 10 углеродных атомов ($C_n^* = 9.7$).

В смолах, выделенных из мазута ЗН, отмечается снижение средней молекулярной массы с 1360 (в исходных) до 850 а.е.м. Среднее число структурных блоков в молекуле (m_a) снижается с 2.2 до 1.6. Число атомов углерода в усредненной молекуле снижается с 96 (для исходных) до 60, кислорода – с 3.99 до 2.12, а число атомов азота возрастает с 0.87 до 1.12. Значительно меняется состав среднего структурного блока: уменьшается общее число колец (K_o^*) с 8.1 до 4.6, ароматических (K_a^*) – с 4.9 до 2.2, насыщенных (K_n^*) – с 3.1 до 2.4.

Молекулярная масса асфальтенов, выделенных из мазута ЗН, существенно меньше (1800 а.е.м.) по сравнению с асфальтенами нефти (2365 а.е.м.), среднее число структурных блоков в молекуле уменьшается с 3.9 до 3.2. Заметно падает число атомов углерода в усредненной молекуле асфальтенов с 172 (в исходной нефти) до 129 (в асфальтенах из мазута), атомов азота с 2.03 до 1.53, серы с 0.15 до 0.06, а количество атомов кислорода увеличивается с 1.48 до 2.72. При этом в средних структурных блоках молекул асфальтенов мазута общее число атомов углерода (C^*) меняется не существенно с 44–45 ($C^* = 44.5$ в асфальтенах ЗН) до 40 (в асфальтенах мазута) за счет доли в насыщенных циклах (C_n^*) с 11.4 до 8.1 и алкильных фрагментов (C_n^*) с 18.4 до 17.4, при этом количе-

Таблица 2. Средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов нефтей и мазутов

Параметры	Значение для зуунбаянской нефти				Значение для усинской нефти			
	смолы		асфальтены		смолы		асфальтены	
	нефть	мазут	нефть	мазут	нефть	мазут	нефть	мазут
Средняя молекулярная масса, а.е.м.								
	1360	850	2365	1800	830	585	1405	2280
Число атомов в средней молекуле:								
C	95.77	59.65	172.05	129.45	58.09	41.57	92.48	162.28
H	129.52	80.19	241.66	178.39	76.58	49.91	109.14	189.77
N	0.87	1.12	2.03	1.53	0.95	0.64	1.13	2.08
S	0.13	0.12	0.15	0.06	0.75	0.51	1.73	2.44
O	3.99	2.12	1.48	2.72	1.14	0.66	7.11	2.14
H/C	1.35	1.34	1.40	1.38	1.32	1.20	1.18	1.17
Кольцевой состав:								
K _o	17.7	7.5	24.2	17.4	7.8	11.4	15.7	31.7
K _a	10.8	3.6	13.4	11.0	5.1	2.9	10.6	17.7
K _n	6.9	3.9	10.8	6.4	2.6	8.5	5.2	14.0
Распределение атомов C, %:								
f _a	25.5	25.6	33.0	36.0	37.4	29.8	45.6	45.0
f _n	27.5	29.1	25.8	20.4	18.3	63.9	22.2	38.8
f _n	47.0	45.3	41.2	43.6	44.3	6.3	32.2	16.1
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:								
C _a	24.7	14.2	56.7	46.6	20.9	12.4	42.1	73.1
C _n	26.6	16.2	44.5	26.4	10.3	26.6	20.5	63.0
C _n	45.4	25.2	70.9	56.5	24.8	2.7	29.8	26.2
C _α	13.6	6.2	20.8	13.8	8.0	6.3	13.6	21.9
C _γ	4.4	4.3	11.9	8.3	5.4	2.6	5.6	8.0
Среднее число блоков в молекуле								
m _a	2.2	1.6	3.9	3.2	1.9	1.5	3.1	4.9
Параметры средних структурных блоков:								
K _o [*]	8.1	4.6	6.3	5.4	3.9	7.7	5.1	6.5
K _a [*]	4.9	2.2	3.5	3.4	2.6	1.9	3.5	3.6
K _n [*]	3.1	2.4	2.8	2.0	1.3	5.8	1.7	2.9
C [*]	43.9	33.9	44.5	39.9	28.5	28.3	30.1	33.1
C _a [*]	11.2	8.7	14.5	14.4	10.7	8.2	13.7	14.9
C _n [*]	12.1	9.9	11.4	8.1	5.2	17.2	6.7	12.9
C _n [*]	20.6	15.4	18.4	17.4	12.6	1.8	9.7	5.3
C _α [*]	6.2	3.8	5.4	4.3	4.1	4.3	4.4	4.5
C _γ [*]	2.0	2.6	3.1	2.6	2.8	1.7	1.8	1.6

ство ароматических атомов углерода (C_a^{*}) остается практически неизменным.

В процессе атмосферно-вакуумной перегонки УН также происходят изменения структуры

усредненных молекул смол. Молекулярная масса смол мазута УН снижается с 830 до 585 а.е.м., уменьшается среднее число структурных блоков с 1.9 до 1.5, число атомов углерода с 58 до 42, атомов

кислорода с 1.14 до 0.66. Более глубокие изменения по сравнению с ЗН происходят в составе структурного блока: в отличие от смол мазута ЗН в молекулах смол мазута УН общее число колец в блоке (K_o^*) увеличивается с 3.9 до 7.7 за счет насыщенных циклов (K_n^*) с 1.3 до 5.8, а число ароматических колец (K_a^*) снижается с 2.6 до 1.9, при этом общее число атомов углерода (C^*) меняется несущественно.

Следует отметить, что в процессе термического воздействия при фракционировании ЗН происходит снижение молекулярной массы как асфальтенов, так и смол, выделенных из мазута, а молекулярная масса асфальтенов, выделенных из мазута УН, увеличивается с 1405 (в исходной УН) до 2280 а.е.м. Число атомов углерода в усредненной молекуле асфальтенов возрастает с 92 (для исходной нефти) до 162 (для асфальтенов из мазута), число атомов серы — с 1.73 до 2.44, азота — с 1.13 до 2.08. Число атомов кислорода, наоборот, снижается в 3.3 раза с 7.11 до 2.14, среднее количество блоков увеличивается с 3.1 до 4.9, при этом число ароматических колец в структурном блоке остается фактически прежним ($K_a^* = 3.5$), а насыщенных циклов (K_n^*) увеличивается с 1.7 до 2.9. Доля парафиновых фрагментов (C_n^*) в структурном блоке снижается с 9.7 до 5.3.

Непропорциональное увеличение доли смол и асфальтенов в мазутах (в сравнении с долей отогнанных дистиллятных фракций из нефтей) и изменение структурно-групповых характеристик объясняется протеканием двух процессов — дополнительным образованием их количества из гетероатомных компонентов масел и преобразованием самих смол и асфальтенов в ходе термического воздействия при фракционировании.

В работах [17–20] было показано, что компоненты масел и смолисто-асфальтеновых веществ усинской и других тяжелых нефтей и битумов могут содержать структурные фрагменты, связанные эфирными и сульфидными мостиками. Эти компоненты могут деструктурировать уже при температуре 160°C, а образовавшиеся радикалы в дальнейшем могут вступать в реакции рекомбинации или радикального замещения с образованием новых соединений [4, 21]. Данное предположение подтверждается увеличением суммарного количества гетероатомов в смолисто-асфальтеновых веществах (табл. 2), при этом само содержание смол в объектах возрастает (табл. 1).

О включении в состав смол и асфальтенов структурных фрагментов масляных компонентов свидетельствует увеличение числа атомов в нефтяных структурах молекул смол и асфальтенов мазута УН, что является следствием преобладания нефтяных структур в маслах исходной нефти [15]. Доля атомов углерода, включенных в нефтяные фрагменты (f_n) молекул смол, увеличива-

ется более чем в 3 раза — с 18.3 (в смолах исходной нефти) до 63.9% (в смолах мазута), а доля в парафиновых фрагментах (f_n) снижается в 7 раз — с 44.3 до 6.3%. В молекулах асфальтенов доля атомов в нефтяных фрагментах (f_n) увеличивается с 22.2 до 38.8%, а доля в парафиновых (f_n) снижается в 2 раза — с 32.2 до 16.1%.

Кроме включения в состав структурных фрагментов молекул гетероатомных соединений масел происходит преобразование исходных молекул смол и асфальтенов. Мостиковые серосодержащие фрагменты молекул смол могут разрушаться при температуре разгонки нефти [21], что приводит к снижению доли алкильных атомов углерода (C_n), концевых метильных групп C_γ и числа атомов серы в усредненной молекуле смол (табл. 2).

Для смол сернистой (содержание серы 1.98 мас. %) УН метано-нафтяного типа и полученного из него мазута эти параметры меняются более заметно, чем для малосернистой (содержание серы 0.06 мас. %) ЗН метанового типа. В смолах ЗН число атомов серы в усредненной молекуле составляет 0.13, а в смолах мазута 0.12 (снижается лишь на 7.7%), для УН нефти и мазута — 0.75 и 0.51 соответственно (снижается на 32.0%). Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) в усредненной молекуле смол ЗН составляет 45.4, а в смолах мазута 25.2 (снижается на 44.5%), для УН и мазута — 24.8 и 2.6 соответственно (снижается на 89.5%). Число концевых метильных групп (C_γ) в усредненной молекуле смол ЗН (4.4) и смол мазута из нее (4.3) остается практически неизменным, в то время как для смол УН и мазута их количество падает почти на 52% с 5.4 до 2.6.

Таким образом, в ходе термического воздействия при первичной переработке происходит увеличение доли нефтяных структур в усредненной молекуле смол и асфальтенов УН. При этом в смолах УН в процессе термического воздействия снижается количество длинных линейных и слаборазветвленных алкильных заместителей с длиной цепочки от C_{11} до C_{22} (табл. 2, см.

C_n^* и C_n соответственно). Полученные данные согласуются с данными, приведенными в работе [20], где на основе селективных химических реакций показано, что часть алкильных заместителей в молекулах смол УН связаны сульфидными и эфирными мостиками, представлены, в основном, фрагментами от C_{10} до C_{30} для линейных и от C_{12} до C_{23} для изоалкановых. Основная часть изоалкановых заместителей содержит от C_{15} до C_{18} и представлена 2,6,10-триметилалканами [20]. Особенностью смол и асфальтенов ЗН в сравнении с УН, является снижение доли нефтяных фрагментов в среднем структурном блоке (C_n^*).

В отличие от серы, число атомов которой в молекулах смол мазута УН и ЗН снижается, содержание атомов кислорода и азота в средней молекуле

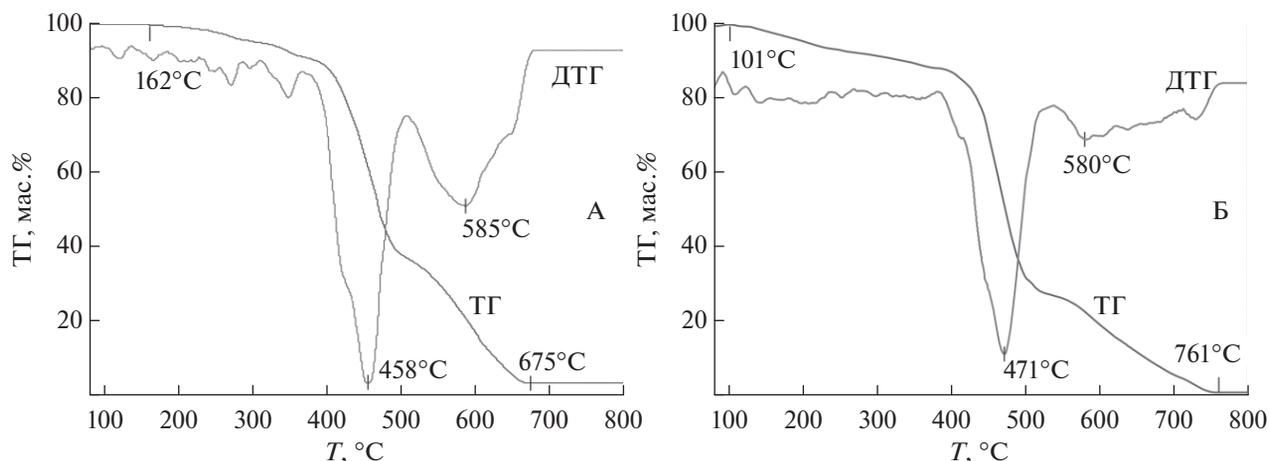


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа нефтяных смол. А – смолы нефти месторождения Усинское. Б – смолы нефти месторождения Зуунбаян

куле меняется не столь линейно. Содержание кислорода в смолах ЗН составляет 3.99 атома на усредненную молекулу (или примерно 1.81 на один структурный блок), а в мазуте 2.12 (1.33 на один блок). В смолах УН в усредненной молекуле атомов кислорода содержится 1.14 (0.60 на один блок), а в мазуте – 0.66 (0.44 на один блок). Таким образом, в молекулах смол УН и ЗН в процессе разгонки число атомов кислорода снижается. Также происходит и с асфальтенами мазута УН – наблюдается снижение количества атомов кислорода в усредненной молекуле с 7.11 в исходной нефти до 2.14 (с 2.29 до 0.44 атомов на один структурный блок), а в асфальтенах ЗН, наоборот, происходит увеличение с 1.48 до 2.72 атомов (с 0.38 до 0.85 атомов на один структурный блок). Наиболее заметно содержание атомов азота увеличивается в смолах ЗН с 0.87 в исходной нефти до 1.12 (с 0.40 до 0.70 на структурный блок) и в асфальтенах УН с 1.13 до 2.08 (с 0.36 до 0.57 атомов на один блок).

Кроме смол и асфальтенов изменения могут претерпевать и масляные компоненты, часть кислородсодержащих соединений из масляной части в первичном термическом процессе могут преобразовываться в компоненты смол, а часть, например содержащие кислотные группы, могут подвергаться декарбонизации.

Также для смол, выделенных из нефти и мазута, был проведен термогравиметрический анализ, данные представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Из представленных данных видно, что смолы ЗН и УН обладают разными характеристиками. Смолы УН (рис. 1а) имеют максимальную скорость разложения в интервале температур 378 – 509°C и 509–650°C. Процессы деструкции начинаются при температуре 162°C, полное разложение завершается при 675°C (поведение смол в исходных объектах в термических процессах может несколько отличаться).

Смолы ЗН (рис. 1б) в отличие от смол УН начинают разрушаться при более низкой температуре – 101°C, а полное разложение завершается при температуре 761°C. Максимальная скорость термической деструкции смол ЗН лежит в интервале 381–536°C, на диаграмме ДТГ максимум кривой приходится на 471°C.

Термодеструкция смол, выделенных из мазутов, отличается от термодеструкции смол исходных нефтей. Температура начала разложения смол, выделенных из мазута УН (рис. 2а), ниже, чем у исходной нефти, и составляет 110°C, полное разложение завершается при 620°C, что на 55°C ниже, чем у исходных смол нефти. Максимальная скорость разложения находится в интервале температур 363–505°C, максимум кривой ДТГ приходится на 465°C.

Начало разложения смол, выделенных из мазута ЗН (рис. 2б), на 36°C выше, чем смол мазута УН – 137°C, полностью смолы разлагаются при 784°C. Температурные интервалы максимальной скорости деструкции в сравнении со смолами исходной нефти фактически не меняются и составляют 377–534°C, на диаграмме максимум кривой ДТГ приходится на 465°C.

Из полученных по данным ТГ результатов можно сделать вывод, что термическая деструкция смол, выделенных из нефти и их остатков, наиболее активно протекает при температурах от 458 до 465°C. При температуре до 280°C (равной максимальной температуре куба, достигнутой при атмосферно-вакуумной перегонке нефти на АРН-2) потеря массы образцов смол составляет не более 5–10 мас. % (рис. 1 и 2). Незначительная потеря массы при данных условиях и снижение молекулярной массы этих смол (табл. 2) дополнительно указывают на то, что основной вклад в увеличении их количества объясняется участием гетероатомных компонентов масел.

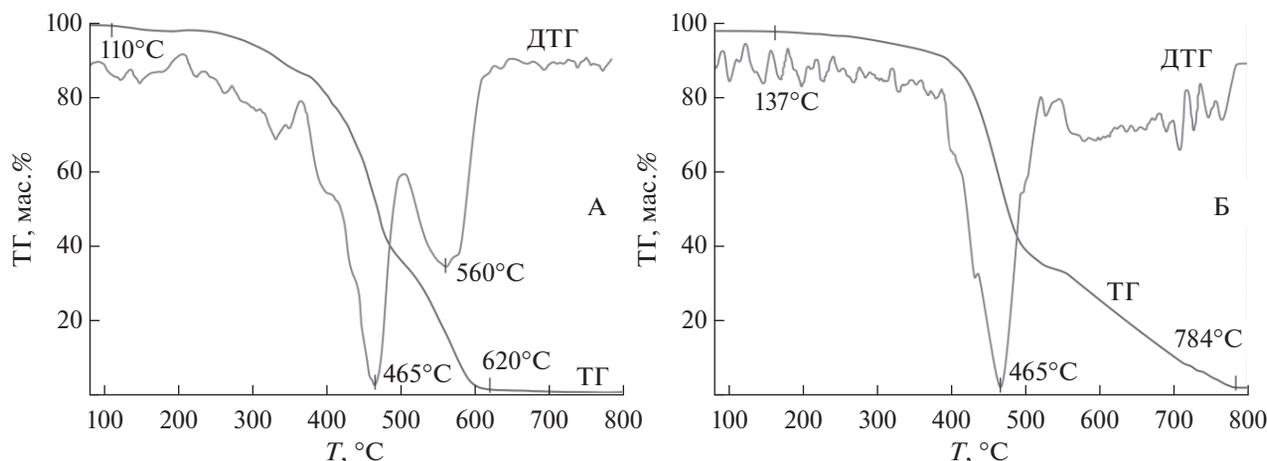


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа смол нефтяного остатка. А – смолы мазута, полученного из нефти месторождения Усинское; Б – смолы мазута, полученного из нефти месторождения Зуунбаян

ВЫВОДЫ

Показано, что в процессе первичной переработки тяжелых нефтей происходят, как количественные, так и качественные изменения структурных характеристик смол и асфальтенов, зависящие от природы исходного объекта. Непропорциональное увеличение доли смол и асфальтенов в мазутах обеих нефтей (в сравнении с долей отогнанных дистиллятных фракций) и изменения их структурно-групповых характеристик объясняется протеканием двух процессов – дополнительным образованием их количества из гетероатомных компонентов масел и преобразованием самих смол и асфальтенов. Наиболее заметные качественные и количественные изменения претерпевают смолы.

Изменение характеристик и свойств смолисто-асфальтеновых веществ зависит от состава и типа исходных нефтей. Для смол сернистой усинской нефти метано-нафтенового типа и полученного из него мазута структурно-групповые параметры смол и асфальтенов меняются более заметно, чем для малосернистой зуунбаянской нефти метанового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Мировой нефтегазовый комплекс. М.: Наука, 2004.
2. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979.
3. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
4. Гринько А.А. Серусодержащие структурные фрагменты смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти: дис. ... канд. хим. наук / Учреждение Российской академии наук ИХН СО РАН. Томск, 2011. 177 с.
5. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирлов П.П. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
6. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 443.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 288 с.
8. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 240 с.
9. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов. Л.: Ленинградский технол. Ин-т им. Ленсовета, 1977. 75 с.
10. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
11. Хонгорзул Б., Горбунова Л.В., Головка А.К., Камьянов В.Ф., Пурэвсүрэн Б. // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. 2007. http://www.ogbus.ru/authors/Khongorzul/Khongorzul_1.pdf 10 с.
12. Головка А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786.
13. Тетельмин В.В. Реология нефти. Учебное пособие. ИД Интеллект, 2015. 248 с.
14. Ghanavati M., Shojaei M.J., Ramazani S.A. // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 12. P. 7217.
15. Головка А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 11. С. 1580.
16. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
17. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 10.
18. Сагаченко Т.А., Сергун В.П., Чешкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С. // Химия твердого топлива. 2015. № 6. С. 12.
19. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Технологии нефти и газа. 2015. Т. 97. № 2. С. 18.
20. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. // Известия Томского политехн. ун-та. 2014. Т. 324. № 3. С. 16.
21. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головка А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 24.