

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Азотистые основания в нефтях и липидах современных осадков // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 2. – С. 81–86.
2. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А. Гетероорганические соединения гидролизованных липидов и керогена современных осадков // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 3. – С. 72–79.
3. Яновская С.С., Сагаченко Т.А., Шикалин А.В., Серебренникова О.В. Азот в рассеянном органическом веществе и нефтях верхней юры Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 40–46.
4. Конторович А.Э., Евтушенко В.М., Ивлев Н.Ф., Ларичев А.И. Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. – М.: Наука, 1981. – 227 с.
5. Maowen Li., Huanxin Yao., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada // Org. Geochem. – 1997. – V. 26. – № 11–12. – P. 731–744.
6. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Распределение и состав гетероорганических соединений в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 4. – С. 243–251.
7. Туров Ю.П., Сагаченко Т.А., Унгер Ф.Г. Возможности количественного масс-спектрометрического анализа многокомпонентных смесей при прямом вводе образца в камеру ионизации // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 8. – С. 1406–1409.
8. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 243 с.
9. Антипенко В.Р., Ершова О.А., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Распределение гетероатомных компонентов в дисперсной системе нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – Вып. 6. – С. 27–33.
10. Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum // Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem. – N.Y., 1980. – Ser. 185. – P. 219–232.

Поступила 19.02.2009 г.

УДК 541.182+665.6

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

В.Р. Антипенко, О.А. Ершова

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

С использованием предложенного авторами подхода, предусматривающего сопоставление результатов взаимодействия нефтяных остатков при 20 и 197 °С с раствором хлорного железа в этиленгликоле, получены сравнительные данные о влиянии термообработки на реакционную способность компонентов мазутов и гудронов нефтей различных типов. Выявлена ее прямая связь с отношением содержания в нефтяных остатках смол и асфальтенов. Для мазутов, имеющих близкое значение отношения смолы/асфальтены, эффект термообработки выше у остатка битуминозной нефти с более высоким содержанием гетероатомов, смол, свободных стабильных радикалов и хелатов четырехвалентного ванадия. В случае гудронов с температурой выкипания более 410 и 480 °С он, наоборот, выше для остаточных фракций нефтей средней плотности несмотря на более низкое содержание в них перечисленных компонентов.

Ключевые слова:

Битуминозные нефти, нефти средней плотности, мазуты, гудроны, реакционная способность компонентов, термообработка, влияние

Введение

Коллоидно-дисперсная природа нефтей и их остаточных фракций в настоящее время не вызывает сомнений [1–4]. Одним из важнейших факторов влияния внешних условий на структурную организацию нефтяных дисперсных систем (НДС), состояние и реакционную способность компонентов дисперсионной среды и дисперсной фазы является температура. Приток в НДС дополнительной энергии при нагревании будет приводить к преобразованию НДС за счет следующих процессов: 1) размывание сольватных оболочек сложных структурных единиц (ССЕ), то есть частичный переход входящих в них компонентов в дисперсионную среду [1–4]; 2) изменение парамагнетизма НДС за счет генерации в ней дополнительного ко-

личества свободных стабильных радикалов (ССР), бирадикалов, а также за счет процессов рекомбинации и/или ассоциации радикалов и других парамагнитных центров (ПМЦ) [1–4].

Перечисленные процессы будут приводить к изменению реакционной способности компонентов НДС за счет изменения их природы (нейтральная молекула ↔ радикал), а также снижения влияния стерических и диффузионных факторов. Информация об изменении состояния и реакционной способности компонентов мазутов и гудронов нефтей различного типа при их нагревании могла бы иметь значение для выбора вариантов и режимов облагораживания остаточных нефтяных фракций. Для оценки эффекта преобразования НДС, обусловленного их термообработкой, нами в работе

[5] был предложен подход, основанный на сравнении результатов взаимодействия нефтяного остатка на поверхности раздела фаз с раствором хлорного железа в этиленгликоле при 20 °С и температуре кипения этиленгликоля (197 °С). Хлорное железо в высококипящем растворителе выступает в качестве ловушек радикалов и других продуктов термического преобразования исходного объекта, образуя комплексы с доступными для взаимодействия нефтяными лигандами, которые затем осаждаются из нефтяной фракции избытком гексана.

В работах [6–8] показано, что хлорид железа (III) образует комплексы с полициклическими ароматическими углеводородами и с гетероатомными компонентами нефтей, в том числе с ССР и парамагнитными хелатами ванадия. В работе [6] также продемонстрирована возможность простой регенерации органических лигандов из комплекса путем вымывания хлорного железа из хлороформного раствора осадка водой. Полученные комплексы могут быть выявлены и охарактеризованы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а особенности состава органических лигандов после разложения комплексов в мягких условиях – соответствующими методами анализа состава. В работе [5] исследования были проведены лишь на двух нефтяных остатках, различающихся глубиной отбора дистилятных фракций и типом исходных нефтей.

Исходя из этого, целью настоящей работы является выявление характеристик состава остаточных фракций нефтей различного типа, определяющих эффект изменения реакционной способности их компонентов при термическом воздействии.

Экспериментальная часть

Исследования были проведены на мазутах и гудронах с температурами начала кипения ($T_{н.к.}$) 350, 410 и 480 °С, полученных из нефтей различных классов и типов по классификации [9]. А именно, из сернистых нефтей средней плотности (850...890 кг/м³) Арчинского, Самотлорского, Советского месторождений (Западная Сибирь), а также из высокосернистых битуминозных нефтей (плотность более 895 кг/м³) Ашальчинского месторождения (Татарстан), товарной смеси нефтей Южного Узбекистана, товарной смеси нефтей Ульяновской области. Разгонка нефтей осуществлялась с использованием аппарата для ректификации АРН-2. Как видно из табл. 1, выбранные объекты сгруппированы по глубине отбора дистилятных фракций. Внутри каждой пары объектов, имеющих одинаковую температуру начала кипения, образцы существенно отличаются по содержанию асфальтенов (А), смол (С), масел (М), азота (N), серы (S), ванадилпорфиринов (ВП).

Методика выделения продуктов взаимодействия компонентов нефтяных остатков с раствором хлорного железа в этиленгликоле при 20 °С (K_n) и температуре кипения этиленгликоля 197 °С (K_k) описана в [5]. В настоящей работе количество

хлорного железа в этиленгликоле соответствовало мольному соотношению соль/азот исходного объекта, равному 1,0. Контрольные опыты показали, что при длительном кипячении раствора хлорного железа в этиленгликоле не отмечается образования побочных продуктов. Этиленгликоль легко может быть вымыт из осадка водой. Он не обладает растворяющей способностью по отношению к нефтям и их остаточным фракциям. Последнее обстоятельство позволяет свести до минимума вероятность проявления хлорным железом хлорирующих функций, а также каталитических свойств в реакциях дегидрирования, дегидроконденсации и окисления [10–13].

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Наименование объекта	$T_{н.к.}$, °С	Содержание, мас. %						С А	
		А	С	М	N	S	О		ВП
Мазут арчинской нефти	350	3,2	16,3	80,5	0,16	1,21	2,91	0,003	5,07
Мазут товарной смеси нефтей Южного Узбекистана		9,5	43,4	47,1	0,72	4,62	2,78	0,140	4,55
Гудрон самотлорской нефти	410	2,5	19,9	77,6	0,33	1,92	2,83	0,019	8,04
Гудрон ашальчинской нефти		8,8	28,8	62,4	0,37	4,40	2,39	0,061	3,26
Гудрон советской нефти	480	3,5	28,9	67,6	0,50	2,09	2,78	0,029	8,25
Гудрон товарной смеси нефтей Ульяновской области		20,4	30,8	48,8	0,70	5,14	2,79	0,284	1,57

Процессы термического преобразования НДС происходят в нефтяной фазе, а реакция взаимодействия хлорного железа с образующимися комплексами нефтяными компонентами – на поверхности раздела фаз этиленгликоля и нефтяного остатка. Образовавшиеся комплексы остаются в нефтяной системе. Влияние различий в вязкости нефтяных остатков на конечный результат при проведении процесса при 20 °С нивелировалось путем их растворения в бензоле и перемешивания смеси. При проведении процесса при 197 °С вязкость нефтяных остатков резко снижается и становится практически одинаковой. В полученных продуктах методом ЭПР было определено содержание различных парамагнитных центров (ПМЦ), а после вымывания координационно-связанного хлорного железа водой из хлороформных растворов продуктов – выход последних, содержание в них серы и азота. Результаты анализа сведены в табл. 2 и 3.

Результаты и их обсуждение

Анализ табл. 2 и сопоставление её с данными табл. 1 позволяет утверждать, что изученные нами нефтяные остаточные фракции содержат компоненты (соединения, структурные фрагменты), проявляющие при комнатной температуре реакционную способность по отношению к хлорному железу с образованием нерастворимых в гексане комплексов. Для всех изученных объектов за исключением гудрона товарной смеси нефтей Ульяновской области выход продуктов выше содержания в них асфальтенов, по-видимому, за счет вовлечения части смол в процесс образования комплексов. Коэффициент прироста относительно содержания асфальтенов $\{k_0=(K_n-A)/A\}$ варьирует от 1,08 (мазут товарной смеси нефтей Южного Узбекистана) до 1,71 (гудрон советской нефти).

Таблица 2. Характеристика продуктов, полученных из нефтяных остатков при различных температурах

Исходный объект	Продукт	Выход мас. %	Содержание в продукте, мас. %		Выделено в продукт, отн. %	
			N	S	N	S
Мазут арчинской нефти	*K _n	5,0	1,21	2,64	37,7	10,9
	*K _b	7,1	1,13	2,12	50,0	12,4
Мазут товарной смеси нефтей Южного Узбекистана	K _n	10,3	1,21	5,18	17,2	10,4
	K _b	21,6	1,14	4,76	34,2	20,2
Гудрон самотлорской нефти	K _n	3,3	1,79	1,94	17,9	3,3
	K _b	7,9	1,73	1,83	41,5	7,5
Гудрон ашальчинской нефти	K _n	11,0	1,72	6,60	51,2	16,5
	K _b	15,3	1,17	5,77	48,3	20,0
Гудрон советской нефти	K _n	6,0	1,86	2,07	22,3	5,9
	K _b	12,3	1,48	1,52	36,5	9,0
Гудрон товарной смеси нефтей Ульяновской области	K _n	19,0	2,24	6,57	60,8	24,3
	K _b	26,1	1,93	5,96	71,9	30,3

*K_n, K_b – продукты, полученные при 20 и 197 °С, соответственно

Нагревание нефтяных остатков до 197 °С в присутствии раствора хлорного железа в этиленгликоле во всех без исключения случаях приводит к увеличению выхода нерастворимых в гексане продуктов по сравнению с результатами, полученными при 20 °С. Как K_n, так и K_b обогащены по сравнению с исходными мазутами и гудронами азотом и в большинстве случаев серой (табл. 1 и 2).

Исходные остаточные фракции всех нефтей по данным ЭПР-спектроскопии (табл. 3) содержат

только такие ПМЦ, как свободные стабильные радикалы (ССР) и хелаты V(IV). В K_n и K_b, наряду с вышеназванными, дополнительно появляются два типа комплексов Fe(III), отличающиеся g-фактором (Φ1 и Φ2). Для Φ1 g=4,2 и для Φ2 g=2,0. Во всех случаях подтвержден сделанный в [5] вывод, что содержание обоих типов комплексов трехвалентного железа в K_b выше, а содержание ССР и хелатов V(IV) ниже, чем в K_n.

Таблица 3. Содержание ПМЦ в нефтяных остатках и продуктах их взаимодействия с хлорным железом в этиленгликоле

Исходный объект	Продукт	Содержание ПМЦ, n·10 ⁻¹⁸ , сп/г			
		ССР	V(IV)	Φ1	Φ2
Мазут арчинской нефти	исх.	3,2	0,8	–	–
	K _n	39,7	2,3	0,86	9,80
	K _b	27,3	0,6	2,16	10,09
Мазут товарной смеси нефтей Южного Узбекистана	исх.	5,0	19,1	–	–
	K _n	20,0	57,5	0,12	5,01
	K _b	3,1	32,4	2,84	27,34
Гудрон самотлорской нефти	исх.	3,6	6,3	–	–
	K _n	12,5	5,2	0,54	4,04
	K _b	3,5	3,7	2,30	19,30
Гудрон ашальчинской нефти	исх.	10,2	32,5	–	–
	K _n	17,4	24,8	0,29	20,38
	K _b	15,2	23,2	1,59	22,24
Гудрон советской нефти	исх.	5,6	9,2	–	–
	K _n	58,7	9,4	1,32	14,41
K _b	37,5	5,9	2,79	18,33	
Гудрон товарной смеси нефтей Ульяновской области	исх.	18,4	49,7	–	–
	K _n	27,5	106,1	0,83	53,42
	K _b	24,2	100,7	1,13	97,00

В табл. 4 сведены некоторые показатели, отражающие эффект термического воздействия на изменение реакционной способности компонентов изученных нефтяных остатков по отношению к хлорному железу. Показатель k₁ рассчитывался как отношение выхода продуктов при различных температурах (K_b, K_n). Показатели k_N, k_S, k_{ССР}, k_{V(IV)}, k_{Φ1}, k_{Φ2} – это отношение произведения выхода упомянутых продуктов на содержание в них азота, серы, каждого из четырех типов ПМЦ, приведенных в табл. 2 и 3.

Из табл. 2 и 3 следует, что термообработка нефтяных остатков приводит к генерации в них дополнительного количества веществ, способных взаимодействовать с хлорным железом с образованием нерастворимых в гексане комплексов. Коэффициент k₁=K_b/K_n (табл. 4), характеризующий этот процесс, варьирует от 1,37 (гудрон товарной смеси нефтей Ульяновской области) до 2,39 (гудрон самотлорской нефти). Если опираясь на [14] считать смолы единственным источником, генерирующим при термообработке дополнительное количество соединений, способных образовывать с хлорным железом нерастворимые в гексане комплексы, то можно оценить долю смол, переходящих в высокотемпературный продукт. Эту долю (k₂) мы оценива-

ли (табл. 4), разделив разность между выходом K_b и содержанием асфальтенов в исходном нефтяном остатке на содержание в нем смол. Доказано [5], что асфальтены исходного объекта полностью переходят в K_b , а масла в условиях эксперимента не образуют с хлорным железом нерастворимых в гексане продуктов. По данным таблицы 4, k_2 варьирует от 0,19 до 0,31. Это означает, что одна из 3–5 молекул нефтяных смол образует нерастворимый в гексане комплекс с хлорным железом при 197 °С. Аналогичный коэффициент ($k_3=(K_n-A)/C$) при проведении процесса при 20 °С варьирует от 0,04 до 0,11. Это означает, что в нерастворимый в гексане комплекс при 20 °С переходит гораздо меньше смол, а именно, лишь одна из 9–25 молекул.

Таблица 4. Некоторые показатели изменения реакционной способности компонентов нефтяных остатков при их термообработке

Исходный объект	$T_{н.к.}$ °С	Значение показателя *							
		k_1	k_2	k_N	k_S	$k_{ССР}$	$k_{V(IV)}$	$k_{Ф1}$	$k_{Ф2}$
Мазут арчинской нефти		1,42	0,24	1,33	1,14	0,98	0,38	3,6	1,5
Мазут товарной смеси нефтей Южного Узбекистана	350	2,11	0,28	1,99	1,94	0,33	1,18	51,0	11,4
Гудрон самотлорской нефти		2,39	0,27	2,32	2,27	0,68	1,70	10,1	11,5
Гудрон ашальчинской нефти	410	1,39	0,22	0,94	1,21	1,22	1,30	7,6	1,5
Гудрон советской нефти		2,06	0,31	1,64	1,53	1,31	1,30	4,3	2,6
Гудрон товарной смеси нефтей Ульяновской области	480	1,37	0,19	1,18	1,25	1,21	1,30	1,9	2,5

* $k_1=K_b/K_n$; $k_2=(K_b-A)/C$; k_N, K_b – выход продукта при 20 и 197 °С соответственно

Практически всегда степень выделения азота и серы в K_b выше, чем в K_n (табл. 2). Коэффициент прироста степени выделения азота (k_N) варьирует в пределах 0,94...2,32, а серы (k_S), соответственно, от 1,14 до 2,27.

Из табл. 4 следует, что коэффициенты прироста степени выделения ССР и хелатов четырехвалентного ванадия ($k_{ССР}, k_{V(IV)}$) ниже, чем коэффициенты прироста выхода нерастворимых в гексане продуктов (k_1). В ряде случаев они даже меньше единицы. Совершенно другая картина наблюдается в случае комплексов железа. Минимальный коэффициент прироста по количеству Ф1 ($k_{Ф1}$) отмечается у гудрона товарной смеси нефтей Ульяновской области (1,9), максимальный (51,0) – у мазута товарной смеси нефтей Южного Узбекистана. Минимальный коэффициент прироста по количеству Ф2 ($k_{Ф2}$) характерен для мазута арчинской нефти (1,5), максимальный – для мазута товарной смеси нефтей Южного Узбекистана (11,4) и для гудрона самотлорской нефти (11,5).

Таким образом, нагревание изученных нефтяных остатков сопровождается заметным увеличением способности содержащихся в них компонентов образовывать комплексы с хлорным железом, что проявляется в увеличении выхода нерастворимых в гексане продуктов (максимум в 2,39 раза), сосредоточенных в этих продуктах комплексов трехвалентного железа (максимум в 51,0 и 11,5 раз для различных типов комплексов соответственно), азота и серы (максимум в 2,32 и 2,27 раза соответственно). Наблюдаемое в ряде случаев снижение количества ССР и хелатов V(IV) (табл. 4) может быть обусловлено тем, что некоторая их часть не выявляется при ЭПР-анализе из-за образования их диамагнитных комплексов [15] или парамагнитных комплексов с хлорным железом [5].

Полученные результаты позволили сопоставить показатели, характеризующие процесс термического преобразования для остаточных фракций нефтей средней плотности и битуминозных нефтей, выявить тенденции изменения этих показателей в ряду мазуты с температурой выкипания >350 °С, гудроны >410 °С, гудроны >480 °С, установить связь между эффектом изменения реакционной способности нефтяных остатков и их составом.

В самом деле, из табл. 4 следует, что практически все коэффициенты прироста степени выделения кроме $k_{ССР}$, а, следовательно, эффект влияния термообработки на реакционную способность компонентов по отношению к хлорному железу, выше у мазута битуминозной нефти. В случае гудронов картина существенно меняется в пользу остаточных фракций нефтей средней плотности. Для остатков различных типов нефтей характер изменения большинства упомянутых коэффициентов при увеличении $T_{н.к.}$ антибатов.

По-видимому, можно рассматривать приведенные в табл. 4 показатели (за исключением $k_{ССР}$) в качестве меры изменения реакционной способности компонентов в изученных нефтяных остатках при их термообработке. Для мазутов она выше в случае битуминозной нефти, что легко объяснить, т. к. мазут этой нефти по сравнению с мазутом нефти средней плотности содержит явно больше азота, серы, ВП, смол (табл. 1), то есть структурных фрагментов и компонентов, с наличием которых связывается [5] способность генерировать при термообработке дополнительное количество веществ, образующих комплексы с хлорным железом.

Логично было ожидать, что и для гудронов битуминозных нефтей эффект, обусловленный их термообработкой, будет выражен в большей степени, чем у соответствующих гудронов нефтей средней плотности. Однако, как уже указывалось, мы получили прямо противоположную картину. Пытаясь найти объяснение этому неожиданному на первый взгляд факту, мы обнаружили, что существует связь между коэффициентами, характеризующими эффект изменения реакционной способности компонентов нефтяных остатков (табл. 4) и отношением содержания в них смол и асфальтенов (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что в остатках битуминозных нефтей содержание смол всегда выше, чем в соответствующих остатках нефтей средней плотности. Однако, отношение смолы/асфальтены для всех трех пар нефтяных остатков выше у мазутов и гудронов нефтей средней плотности. Если для мазутов это различие не столь велико (5,07 и 4,55), то для гудронов оно нарастает по мере увеличения температуры начала кипения (8,04 и 3,26; 8,25 и 1,57). При этом, в ряду мазут >350 °С, гудрон >410 °С, гудрон >480 °С отношение смолы/асфальтены для остатков нефтей средней плотности возрастает (5,07→8,04→8,25), а для остатков битуминозных нефтей – уменьшается (4,55→3,26→1,57). Антибатно в этом ряду меняются и другие характеристики остатков, полученных из нефтей различного типа. В частности, для остатков нефтей средней плотности растёт содержание смол (16,3→19,9→28,9 мас. %), а для остатков битуминозных нефтей она скорее падает (43,4→28,8→30,8 мас. %).

С увеличением температуры начала кипения остатков нефтей средней плотности доля смол, образовавшихся с хлорным железом при 197 °С нерастворимый в гексане продукт, растёт (0,24→0,27→0,31), а в случае остатков битуминозных нефтей она падает (0,28→0,22→0,19). Тем не менее, для остатков, полученных из нефтей обоих типов, эта доля тем выше, чем выше отношение смолы/асфальтены. По нашему мнению, влияние последнего параметра на реакционную способность смолистых веществ по отношению к хлорному железу обусловлено особенностями строения ССЕ в дисперсной системе остаточных фракций нефтей различного типа.

В самом деле, во многих моделях строения частиц дисперсной фазы нефтей и нефтяных остатков смолы и асфальтены рассматриваются как главные фазообразующие компоненты [1, 3, 4], причем асфальтены, обогащенные ПМЦ, сосредоточены в ядре ССЕ, а смолы – в сольватной оболочке. В рамках такой центрально-сферической модели более высокое отношение смолы/асфальтены, а, следовательно, более высокое отношение размера сольватной оболочки и ядра, означает, что соответствующая ССЕ имеет более «рыхлое» строение, а при снижении этого параметра она становится более «прочной». Следуя этой логике можно утверждать, что ССЕ остатков нефтей средней плотности имеют более «рыхлое» строение по срав-

нению с ССЕ остатков битуминозных нефтей. При этом, с ростом $T_{н.к}$ структура ССЕ остаточных фракций нефтей средней плотности становится более «рыхлой», а структура ССЕ остаточных фракций битуминозных нефтей – более «прочной».

К такому же выводу мы пришли в работе [16], опираясь на результаты разделения нефтяных остатков на составные части их дисперсной системы методами гель-хроматографии и экстракции. Более «рыхлое» строение сольватной оболочки ССЕ остатков нефтей средней плотности способствует более легкому ее размыванию в процессе их термообработки, а, следовательно, уменьшению влияния стерических и диффузионных факторов на реакционную способность входивших в ее состав лигандов радикальной и нерадикальной природы по отношению к хлорному железу. В случае мазутов, имеющих близкое значение отношения смолы/асфальтены, а, следовательно, близкую прочность ССЕ, больший эффект изменения реакционной способности компонентов у мазута битуминозной нефти обеспечивается, по-видимому, за счет гораздо большего содержания в нем смол, гетероатомных соединений, ССР, хелатов V(IV), т. е. веществ, способных образовывать комплексы с хлорным железом.

Выводы

1. Предложен подход к оценке влияния термообработки на реакционную способность компонентов нефтяных остатков, основанный на сопоставлении выхода нерастворимых в гексане продуктов, образующихся при взаимодействии нефтяных остатков с раствором хлорного железа в этиленгликоле при 20 °С и температуре кипения этиленгликоля, а также степени выделения в эти продукты смол, гетероатомов, хелатов V(IV), комплексов трехвалентного железа.
2. Для остаточных фракций нефтей средней плотности и битуминозных нефтей эффект влияния термообработки на реакционную способность компонентов возрастает при увеличении отношения содержания в нефтяных остатках смол и асфальтенов. При близких значениях отношения смолы/асфальтены эффект термообработки выше у остатков с более высоким содержанием в них смол, гетероатомов, свободных стабильных радикалов, хелатов V(IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
2. Апостолов С.А. Научные основы производства битумов. – Л.: ЛГУ, 1988. – 166 с.
3. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
4. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
5. Ершова О.А., Антипенко В.Р. Выделение продуктов термического преобразования компонентов нефтяных дисперсных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – Вып. 9. – С. 29–34.
6. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах // В сб.: Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181–197.
7. Соколова В.И., Колбин М.А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. – М.: Химия, 1984. – 144 с.

8. Антипенко В.Р., Певнева Г.С., Земцева Л.И. Состав продуктов взаимодействия компонентов остаточных нефтяных фракций с хлорным железом // Нефтехимия. – 1994. – Т. 34. – № 1. – С. 82–94.
9. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
10. Розенталь Д.А., Жданова С.Г., Кузнецов А.С. Каталитическое окисление нефтяного битума // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1964. – Вып. 12. – С. 26–28.
11. Жданова С.Г., Розенталь Д.А. Влияние хлорного железа на свойства окисленных нефтяных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1966. – Вып. 9. – С. 21–23.
12. Speight J.G. Reactions of Athabasca asphaltenes and heavy oil with metal chlorides // Fuel. – 1971. – V. 50. – № 2. – P. 175–186.
13. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
14. Антипенко В.Р., Ершова О.А. Характеристика продуктов термического преобразования компонентов нефтяных дисперсных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – Вып. 7. – С. 18–24.
15. Гальцев В.Е., Гринберг О.Я., Ратов А.Н., Немировская Г.Б., Емельянова А.С. Образование в нефтях диамагнитных ассоциатов парамагнитных центров полиароматических структур с ванадилловыми комплексами // Нефтехимия. – 1995. – Т. 35. – № 1. – С. 35–40.
16. Антипенко В.Р., Ершова О.А., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Распределение гетероатомных компонентов в дисперсной системе нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – Вып. 6. – С. 27–33.

Поступила 25.02.2009 г.

УДК 622.276.7

СЕРНИСТЫЕ И АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОСМОЛИСТЫХ НЕФТЕЙ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Изучены распределение и состав серо- и азоторганических соединений в тяжелых высокосмолистых нефтях Усинского месторождения (Республика Коми). Показано, что исследованные нефти относятся к высокосернистым и характеризуются повышенным содержанием азота. Низкомолекулярные сернистые соединения представлены, главным образом, сульфидами и тиофенами, с преобладанием последних. Среди гетероциклических ароматических сернистых соединений преобладают C_2 - C_4 дибензотиофены. Особенностью усинских нефтей является высокое содержание низкомолекулярных азотсодержащих оснований, среди которых значительную долю составляют азоткислородсодержащие компоненты. В составе низкомолекулярных азотистых оснований повышено относительное содержание полициклоароматических структур.

Ключевые слова:

Азоторганические соединения, сероорганические соединения, нефть, содержание, состав, структура.

Введение

Залежи тяжелых нефтей широко распространены по территории России. Наиболее значительные их геологические запасы сосредоточены в Западно-Сибирской, Волго-Уральской, Тимано-Печорской нефтегазоносных провинциях. На долю последней приходится более 11 % разведанных запасов тяжелых нефтей [1]. При этом основная их часть приурочена к нескольким крупным залежам, среди которых можно выделить пермо-карбонную залежь Усинского месторождения. Существующие технологии добычи и переработки углеводородного сырья малоэффективны по отношению к тяжелым нефтяным системам. Совершенствование существующих и разработка новых технологических решений сдерживается недостатком информации о

природе компонентов тяжелых нефтей, в частности, серосодержащих (СС) и азотсодержащих соединений (АС), негативно влияющих на процессы добычи и переработки углеводородного сырья [2].

В работе обобщены данные о распределении и составе СС и АС в тяжелых нефтях пермо-карбонной залежи Усинского месторождения (Республика Коми).

Экспериментальная часть

Исследованные нефти отобраны из карбонатных коллекторов с глубин 1237,5...1422,8 м и характеризуются повышенными плотностью (932...1008 кг/м³), вязкостью (4274,9...8867,2 мм²/с при 20 °С*) и содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (САВ, 19,6...30,4 мас. %*).

* Данные получены ст. научн. сотр. ИХН СО РАН, к.х.н. Л.В. Горбуновой.