

водорода наблюдается точка перегиба в области 5 % H_2O_2 данное явление связано с относительным исчерпанием двойных связей в НПС при окислении. Также из данного графика видно, что снижение величины бромного числа происходит с увеличением концентрации пероксида водорода, т.е. окисление НПС происходит по двойным связям. Данные титриметрического анализа хорошо согласуются с данными спектрального анализа.

Таким образом, следует отметить, что модификация дициклопентадиеновых НПС пероксидом водорода (до 5 %) приводит к эффективному образованию различных функциональных групп, благодаря чему в окисленной смоле появляются лиофильные и лиофобные центры. Такие смолы могут быть применимы в качестве адгезивов и стабилизаторов в получении стабильных водомасляных эмульсий.

Литература

1. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для вузов / Под ред. Н.Н. Лебедева. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
2. Прилежаева Е.Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 332 с.
3. Сухов В.Д., Краснобаева В.С., Демина Е.Н., Ермилова Т.А. и др. Окисление нефтеполимерных смол молекулярным кислородом // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 2. – С. 45 – 48.
4. Троян А.А. Модификация нефтеполимерных смол озоном и применение полученных продуктов: Автореф. Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 25 с.
5. Улитин И.В. Пленкообразующие композиции на основе полифункциональных кислородсодержащих олигомеров: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2003г. – 18 с.
6. Швед Я. З., Нікітшин Е. Ю., Чайківський Т. В., Піх З. Г. Окиснення нафтополімерних смол надцотовою кислотою // Вопр. химии и хим. технол. – 2006. – № 4. – С. 104 – 106.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. А. Халиков¹, В. П. Сергун²

Научный руководитель, доцент О. Е. Мойзес

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Одной из важнейших проблем, связанных с переработкой нефтяного сырья, является содержание в них высокомолекулярных соединений - смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Данные соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы [1].

Проблема химического строения смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) является важной, как с точки зрения, решения вопросов формирования состава нефтей, так и для разработки и совершенствования технологий переработки остаточных фракций тяжелых нефтей, а также природных битумов, в которых содержание САВ может превышать 50 % масс. [2]

В настоящее время остаются открытыми вопросы о химической природе, молекулярном строении и макроструктуре САВ. Причины слабой изученности этих компонентов кроются в трудности разделения их на узкие группы химически однородных веществ, в огромном разнообразии структурных особенностей и больших размерах молекул [3].

Целью данной работы является изучение состава и структуры соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения с использованием методов экстракции, термоллиза и химической деструкции.

Объектом исследования является нефть Усинского месторождения, Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Из нефти Усинского месторождения, согласно стандартной методике, были выделены асфальтены. Полученный образец подвергли экстракционному фракционированию горячим ацетоном. Данная методика фракционирования позволяет дифференцировать асфальтены по молекулярным массам, отделить низкомолекулярные асфальтены, от высокомолекулярных асфальтенов [4].

В результате фракционирования были выделены три фракции асфальтенов: высокомолекулярные асфальтены, низкомолекулярные асфальтены и мальтены.

Методика проведения эксперимента.

Высокомолекулярные асфальтены подвергали химической деструкции по связи сера-углерод в присутствии $NiCl_2$ при постоянном перемешивании на ледяной бане в течение 10 минут в растворе тетрагидрофуран: метанол в соотношении 3:1. Затем добавляли небольшими порциями $NaBH_4$ в течение 16 часов. После проведения реакции, смесь центрифугировали и отделяли верхнюю органическую часть. Осадок, экстрагировали не мене 3-х раз смесью хлороформ: н-гексан в соотношении 2:1. Экстракт и верхний органический слой соединяли, промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия, и органический слой сушили над сульфатом натрия. Асфальтены из органического слоя выделялись н-гептаном, а деасфальтанализат отгоняли и доводили до постоянной массы. В результате были получены 2 фракции продуктов деструкции асфальтенов: фракция №1 (нерастворимая в гексане) и фракции №2 (растворимая в гексане) (рис.).



Рис. Общая схема получения исследуемых компонентов из исходных асфальтенов

Для оценки исходных асфальтенов, а так же продуктов их фракционирования, был проведен элементный анализ (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа

| Образец | Содержание, % масс. | Содержание, % масс. | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|------|------|------|-------|
| | | С | Н | N | S | O |
| Исходные асфальтены | 11,20 | 78,99 | 6,33 | 1,13 | 3,95 | 13,55 |

Согласно полученным результатам (табл. 1), содержание асфальтенов, в исследованном образце нефти составило 11,2 %. По результатам элементного анализа установлено, что выделенные асфальтены характеризуются очень высоким содержанием гетероатомных элементов, их содержание составляет около 19% масс. Среди гетероатомов максимальное содержание элемента кислорода – 13,55% масс. То есть, асфальтены характеризуются повышенным содержанием кислородосодержащих структур. Содержание элементов серы и азота составляет 3,95% и 1,13% масс соответственно.

Результаты фракционирования показывают (табл. 2), что основную массу исходных асфальтенов составляют высокомолекулярные компоненты – 92,2 % отн. Низкомолекулярные асфальтены и мальтены содержатся практически в равных количествах: 3,7 и 3,4 % отн. соответственно. По данным элементного анализа особенностью низкомолекулярных асфальтенов и мальтенов является высокая концентрация кислорода, которая показывает, что экстракция ацетоном приводит к дифференциации асфальтенов не только по молекулярной массе, но к концентрированию кислородсодержащих соединений в «низкомолекулярных асфальтенах». Также «низкомолекулярные асфальтены» и мальтены характеризуются более низким содержанием серы и азота по сравнению с высокомолекулярными компонентами.

Таблица 2

Результаты фракционирования исходных асфальтенов

| Образец | Содержание, % масс. | Содержание, % масс. | | | | |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|------|------|------|-------|
| | | С | Н | N | S | O |
| Высокомолекулярные компоненты | 92,2 | 78,92 | 6,86 | 1,14 | 3,42 | 9,66 |
| Низкомолекулярные асфальтены | 3,7 | 73,27 | 7,42 | 0,75 | 2,82 | 15,74 |
| Мальтены | 3,4 | 77,02 | 7,15 | 0,84 | 2,75 | 12,24 |

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что асфальтены нефти Усинского месторождения, представлены низко и высокомолекулярными компонентами. Основную массу исходных асфальтенов, составляют высокомолекулярные компоненты. Особенностью низкомолекулярных компонентов асфальтенов является более высокая концентрация кислородсодержащих структур. В составе кислородсодержащих структур низкомолекулярных компонентов асфальтенов присутствуют функциональные группы амидов, кислот, сульфоксидов. Установлено, что в составе и структуре асфальтенов присутствуют относительно низкомолекулярные соединения, представленные n-алканами, нафтенами, ароматическими углеводородами и гетероароматическими соединениями. Присутствие идентифицированных соединений, вероятнее всего, обусловлено их участием в образовании макромолекул асфальтенов, за счет слабых межмолекулярных связей.

В составе макромолекул асфальтенов Усинской нефти присутствуют структурные фрагменты, связанные с ним связями сера-углерод. Основную массу этих структурных фрагментов составляют нормальные алканы, изоалканы присутствуют в следовых количествах. Ароматические структурные фрагменты, представлены би и трициклическими ароматическими УВ.

Полученные результаты расширяют представление о составе асфальтенов Усинской нефти и вносят вклад в накопление научных данных, являющихся основой, для создания эффективных способов переработки высокомолекулярных соединений.

Литература

1. Гарушев А.Р. Тяжелые нефти и бутуминозные пески – гарантированный источник обеспечения энергоресурсами в будущем. // Нефтепромысловое дело. – 1993. – С. 3 – 6.
2. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты – СПб: Мир и Семья, 2003. – 904с.
3. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
4. Хаджиев С.Н. Будущее глубокой переработки нефти. // The Chemical Journal. Сентябрь, 2009. – С. 34 -37.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ СУЛЬФИДА МЕДИ (I) НА КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ

И. С. Хомяков, Фан Куок Хань

Научный руководитель, старший преподаватель И. С. Хомяков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи, с интенсивным освоением нефтяных и газоконденсатных месторождений, в настоящее время является актуальным создание и разработка высокоэффективных процессов глубокой переработки сырья. Значительного увеличения антидетонационных свойств, прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов, можно достичь, в результате применения термокаталитических процессов.

Перспективным направлением рационального природопользования является переработка легкого углеводородного сырья, в высокооктановые компоненты моторных топлив на цеолитсодержащих катализаторах. Наиболее распространенным представителем семейства цеолитов, применяемых в каталитических процессах, считается цеолит MF1. Установлено, что цеолиты могут служить катализаторами для многих процессов превращения углеводородов, протекающих по кислотно-основному механизму. Все это делает цеолиты незаменимыми для использования во многих нефтехимических процессах, в которых они проявляют большую активность, чем применяемые в настоящий момент традиционные каталитические системы [1-10].

В данной работе приведены результаты исследований кислотных свойств и каталитической активности исходного высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа MF1 и цеолитов, модифицированных сульфидом меди.

Исследования по превращению прямогонных бензиновых фракций газового конденсата Мыльджинского месторождения проводили на цеолитных нанокompозитных катализаторах на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350 - 550 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1, с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляет ±2,5 % отн.

По групповому углеводородному составу исходная прямогонная бензиновая фракция газового конденсата Мыльджинского месторождения с началом и концом кипения 70 °С – 170 °С состоит из: 35 % н-алканов, 40 % - изоалканов, 20 % - нафтенов и 4 % - аренов. Октановое число составляет 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). За меру каталитической активности катализатора берется содержание ароматических углеводородов, в получаемом катализате.

Кислотные свойства катализаторов измеряли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Для всех катализаторов характерно наличие двух пиков на ТПД профиле. Низкотемпературный пик соответствует преимущественно слабым кислотным центрам, а высокотемпературный – сильным кислотным центрам. Из данных видно (таблица 1), что исходный катализатор ВКЦ имеет 382 мкмоль/г слабых кислотных центров и 128 мкмоль/г сильных кислотных центров. При модифицировании ВКЦ сульфидом меди во всех случаях наблюдается увеличение общей концентрации кислотных центров за счет увеличения концентрации слабых кислотных центров. А концентрация сильных кислотных центров остается практически неизменной. При этом отметим, что образцы, модифицированные нанопорошком меди (I) в количестве 0,5 и 1 % обладают наибольшей концентрацией кислотных центров (концентрация слабых кислотных центров для них составляет 415 и 410 мкмоль/г, соответственно).

Таблица 1

Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов

| катализатор | T _{max} , °С | | к.к.ц., мкмоль/г | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-----|------------------|-----|-------|
| | I | II | I | II | общее |
| ВКЦ | 185 | 400 | 382 | 128 | 510 |
| 0,5 % Cu ₂ S / 99,5 % ВКЦ | 197 | 425 | 415 | 130 | 545 |
| 1 % Cu ₂ S / 99 % ВКЦ | 196 | 420 | 410 | 130 | 540 |
| 3 % Cu ₂ S / 97 % ВКЦ | 190 | 410 | 390 | 130 | 520 |