

УДК 665.66:620.22–419.8

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕФТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Коваленко Елена Юрьевна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений
нефти Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна,

д-р хим. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических
соединений нефти Института химии нефти СО РАН,
634021, г. Томск, проспект Академический, 4. E-mail: dissovets@ipc.tsc.ru

Голушкова Евгения Борисовна,

канд. хим. наук, доцент каф. общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: egol74@mail.ru

Мельников Ярослав Юрьевич,

магистрант ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых данных о высокомолекулярных гетероатомных компонентах нефтяного сырья, поступающего на нефтепереработку. Накопление и обобщение информации о составе и структуре смол и асфальтенов имеют большое значение для создания и совершенствования технологий высокоэффективной глубокой переработки углеводородного сырья, и разработки мероприятий по экологической безопасности нефтеперерабатывающих производств.

Цель работы: изучение структурно-групповых характеристик компонентов нефти, обработанной различными металлосодержащими порошками.

Методы исследования: элементный анализ, криоскопия в бензоле, ПМР-спектроскопия, структурно-групповой анализ.

Результаты: Установлено, что введение порошков на основе меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта, в нефтяную систему приводит к изменению структурно-групповых характеристик молекул асфальтенов и смол. Основное влияние на изменение структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых соединений нефти оказывает совместное присутствие в составе обрабатывающего реагента ионов двухвалентного никеля и кобальта. После обработки указанным порошком для асфальтенов нефтей характерно снижение средней молекулярной массы, содержания серы и азота, общего количества атомов углерода в средней молекуле, общей цикличности структурных блоков, за счет уменьшения числа нафтеновых циклов, и увеличение количества атомов углерода в алкильном замещении. По сравнению со смолисто-асфальтеновыми веществами исходной нефти, для смол нефтей после обработки металлическими порошками характерно увеличение средней молекулярной массы, снижение содержания серы, увеличение общего количества атомов углерода в средней молекуле и общей цикличности структурных блоков, за счет роста числа нафтеновых циклов, уменьшение количества атомов углерода в алкильном замещении.

Ключевые слова:

Нефть, высокомолекулярные соединения, гетероатомные соединения, структурно-групповой состав, порошки металлов.

Введение

Получение новых знаний о химической природе высокомолекулярных соединений (ВМС) нефтей, к которым относят асфальтены и смолы и в которых сосредоточена основная часть присутствующих в нефтях гетероатомных соединений (ГАС), имеет большое значение для объяснения их поведения при добыче, транспорте и поиске вариантов углубленной переработки углеводородного сырья. Существующие сегодня регламенты по содержанию ГАС в исходном сырье, поступающем на переработку, стимулируют изыскание новых подходов

для его предварительной подготовки [1–4]. Одним из таких подходов можно рассматривать обработку нефти материалами, содержащими металлические порошки [5, 6].

Ранее нами [7] было изучено влияние металлических порошков меди и железа и материалов на их основе на качественный состав нефтей. Было установлено, что введение порошков в нефтяную систему приводит к изменению состава масляных компонентов, которые составляют основную часть нефтей (79,6–85,2 мас. %). Наиболее существенно это сказывается на изменении содержания дибен-

зотиофенов, представленных, по данным хромато-масс-спектрометрии, первым членом гомологического ряда и его C_1 – C_4 гомологами, с преобладанием C_2 -гомологов. Обработка нефти металлическим порошком на основе железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта, приводит к двукратному снижению как голоядерного дибензотиофена, так и всех его гомологов. В тоже время после обработки в нефтях увеличивается суммарное содержание смолисто-асфальтеновых соединений (САВ), в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол.

В данной работе проведено сравнительное изучение химической природы САВ исходной нефти и нефтей, обработанных различными металлосодержащими порошками. Для получения информации о строении или структуре макромолекул нативных ВМС нефти и других родственных природных объектов применяют метод структурно-группового анализа (СГА) [8–12], позволяющий рассчитать среднее распределение атомов углерода между структурными элементами молекул САВ. Данное распределение дает информацию о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на смолах и асфальтенах, выделенных из сборной западно-сибирской нефти, которую обрабатывали промышленными порошками железа ПЖ и меди ПМС. Характеристики порошков приведены в [13]. Их модифицирование ионами Ni^{2+} и Co^{2+} осуществляли из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта.

Обработку нефтей указанными порошками проводили при температуре $35^\circ C$ и постоянном перемешивании. Затем полученную смесь разделяли фильтрованием. В результате получили нефтяные образцы, обработанные:

- порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 1);
- порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 2);
- порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 3);
- порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 4).

Для разделения исследуемых образцов на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, соответствующую ГОСТ 11858–66.

Экспериментальные данные получены на оборудовании центра коллективного пользования Томского научного центра.

Элементный состав образцов определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube».

Молекулярные массы компонентов измеряли методом криоскопии в бензоле по методике, описанной в [14].

Для описания молекулярной структуры выделенных асфальтенов и смол использовали метод СГА, разработанный в ИХН СО РАН [15, 16].

На основе данных о молекулярных массах, элементном составе САВ и распределении протонов между различными фрагментами их молекул, установленном с помощью ЯМР 1H -спектроскопии, и принимая во внимание допущение, что в их структуре содержится единый центральный полициклический ароматический блок, рассчитывали средние структурные характеристики макромолекул нативных ВМС нефти. В ходе расчетов определены следующие параметры: 1) число углеродных атомов разного типа в средней молекуле: C_a , C_n , C_h – количество атомов С в ароматических, парафиновых и нафтеновых структурах, соответственно; C_α – количество атомов С, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах C_γ ; 2) кольцевой состав: K_o , K_a , K_n – число общее, ароматических, нафтеновых циклов в средней молекуле; 3) m_a – число ароматических блоков в средней молекуле.

ЯМР-спектры получали с использованием ЯМР-Фурье-спектрометра «AVANCE AV 300» фирмы Bruker в растворах $CDCl_3$. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах проведен исходя из площадей пиков в соответствующих областях спектра: H_{ar} (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6,6...8,5 м.д.; H_α (доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2,2...4,0 м.д.; H_β и H_γ (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1,1...2,1 и 0,3...1,1 м.д. [17].

Результаты и их обсуждение

Измеренные значения молекулярной массы асфальтенов, выделенных из исходной нефти, почти в два раза превышают значения молекулярной массы смол (табл. 1). Обработка нефти металлосодержащими порошками приводит к изменению средних молекулярных масс САВ. Так, для смол, выделенных из обработанных образцов, наблюдается увеличение средних молекулярных масс. В случае асфальтенов, выделенных из нефтей, обработанных порошками меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля (образцы 1 и 2, соответственно), значения средних молекулярных масс практически не отличаются от молекулярных масс для исходных асфальтенов. Для асфальтенов же, выделенных из нефтей, обработанных порошками меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта (образцы 3 и 4, соответственно), значения молекулярных масс несколько ниже, чем для асфальтенов необработанной нефти.

По данным элементного анализа, содержание азота в асфальтенах исходной нефти выше, а содержание серы ниже, чем в смолах. Введение в систему металлосодержащих порошков приводит к

перераспределению гетероатомов в изучаемых компонентах. Так, содержание серы снижается в смолах всех обработанных образцов, а в случае асфальтенов – только в образцах 3 и 4. Для этих образцов асфальтенов наблюдается и снижение содержания азота. Асфальтены образцов 1 и 2 по содержанию азота и серы близки к асфальтенам исходной нефти.

Повышенным содержанием азота, по сравнению с исходными смолами, характеризуются смолы образца 2, а смолы образцов 1, 3 и 4 по содержанию этого гетероатома практически не отличаются от исходных смол.

Хотя прямого определения содержания кислорода в САВ не проводилось, стоит отметить, что его распределение в асфальтенах и смолах обработанных нефтей имеет сходный характер. Наибольшее содержание кислорода в смолисто-асфальтеновых компонентах отмечено в образцах 1 и 2. Содержание кислорода в САВ образцов 3 и 4 близко к таковому в исходных образцах.

Таблица 1. Элементный состав компонентов нефти

Table 1. Ultimate composition of oil componenets

Образец Sample	Средняя молекулярная масса Average molecular weight	Содержание, мас. % Content, wt. %				
		C	H	S	N	Op.i
Асфальтены/Asphaltenes						
Исходная нефть Source oil	619	83,03	7,87	3,14	0,92	5,04
1	616	82,76	7,34	3,13	0,98	5,79
2	623	81,92	7,85	3,21	0,85	6,17
3	559	82,57	8,66	2,98	0,70	5,09
4	600	82,36	9,17	2,91	0,60	4,96
Смолы/Resins						
Исходная нефть Source oil	340	76,95	10,28	5,34	0,57	6,86
1	354	73,99	9,74	4,77	0,56	10,94
2	381	71,87	9,51	4,49	0,90	13,23
3	360	78,67	10,27	4,93	0,52	5,61
4	382	80,35	10,08	4,34	0,61	4,62

*кислород определен по разнице содержания элементов.

*oxygen was determined by the difference in element content.

В тех случаях, когда невозможно получить точную информацию о строении или структуре химического соединения или когда существует множество вариантов структур какого-либо класса соединений, как например молекулы САВ, применяют метод СГА. По данным СГА (табл. 2, 3), средние молекулы асфальтенов, выделенных из необработанной нефти, содержат больше углеродных атомов (С), чем смолы, за счет большего количества этих атомов в ароматических (С_а) и нафтеновых (С_н) циклах. В средних молекулах асфальтенов они образуют почти два (m_а=1,58), а в средних молекулах смол один структурный блок (m_а=0,89). Блоки представляют собой полициклические системы, в которых ароматические кольца сконденсированы

с насыщенными [15, 16]. Структурные блоки в молекулах асфальтенов крупнее (С*=27 углеродных атомов), чем в смолах (С*=24 углеродных атомов). Повышенные габариты структурных блоков асфальтенов обусловлены их большей общей цикличностью (K_о*=7,5). В структурный блок асфальтенов входит два ареновых (K_а*=2,1) и пять насыщенных (K_н*=5,4) колец. Структурный блок смол состоит из трех или четырех циклов (K_о*=3,4), из которых два или три приходится на насыщенные кольца (K_н*=2,4) и один – на ароматические (K_а*=1,0). Вследствие больших размеров полиареновых ядер асфальтены характеризуются и более высокой, чем смолы, долей ароматического углерода (f_а=33,86 против 18,26 %).

Таблица 2. Структурные параметры асфальтенов исходной и обработанных нефтей (образцы 1–4)

Table 2. Structural parameters of asphaltenes of source and treated oil (samples 1–4)

Расчетные параметры Design parameters	Образцы/Samples					
	Исходная нефть Source oil	1	2	3	4	
Число атомов в средней молекуле Quantity of atoms in a medium molecule	C	42,8	42,5	42,5	38,5	41,2
	C _а	14,5	16,5	14,7	11,9	13,5
	C _н	26,1	24,1	25,6	24,4	18,5
	C _п	2,2	1,9	2,2	2,3	9,2
	C _α	6,4	6,6	6,3	5,4	5,7
	C _γ	2,2	1,9	2,2	2,3	2,8
	H	48,3	44,9	48,5	48,0	54,6
	N	0,41	0,43	0,38	0,28	0,26
	S	0,61	0,60	0,62	0,52	0,55
	O	1,95	2,23	2,40	1,78	1,86
Число блоков в молекуле Quantity of blocks in a molecule	m _а	1,58	1,68	1,59	1,42	1,51
Кольцевой состав Ring composition	K _о	11,9	12,2	11,2	9,0	7,6
	K _а	3,4	3,8	3,4	2,7	3,1
	K _{нас}	8,5	8,3	7,8	6,3	4,5
Фактор ароматичности Aromatic factor	f _а	33,86	38,88	34,56	30,80	32,87
Параметры средних структурных блоков* Parameters of medium structural blocks*	K _о *	7,5	7,2	7,0	6,3	5,0
	K _а *	2,1	2,3	2,2	1,9	2,0
	K _{нас} *	5,4	4,9	4,9	4,5	3,0
	C*	27,1	25,2	26,7	27,1	27,3
	C _п *	1,4	1,1	1,4	1,6	6,1
	C _α *	4,0	3,9	3,9	3,8	3,8
	C _γ *	1,4	1,1	1,4	1,6	1,9

* – относится к структурной единице.

* refers to a structural unit.

На долю алифатических фрагментов в структурных блоках асфальтенов приходится от одного до двух углеродных атомов (C_п*=1,4), в то время как в смолах – десять (C_п*=10,2). Алкильные заместители в структурном блоке асфальтенов представлены

только метильными группами ($C_n^*=C_\gamma^*=1,4$). Относительное количество метильных групп в структурном блоке смол не превышает 23 % ($C_\gamma^*/C_n^* \cdot 100$). Большая часть парафиновых атомов углерода в структурном блоке смолистых веществ находится в длинных алкильных заместителях. Незначительная разница в значениях C_α^* (4,0 – для асфальтенов и 3,2 – для смол) может свидетельствовать о том, что в структурных блоках смол и асфальтенов практически равное количество алкильных (метильных) заместителей связано с ароматическими циклами.

Обработка нефти металлсодержащими порошками приводит к изменению структурно-групповых характеристик САВ (табл. 2, 3). Наиболее ярко это видно на образцах смол и асфальтенов, выделенных из нефтей после обработки металлическими порошками на основе меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта (образцы 3 и 4, соответственно). Для образцов САВ, выделенных из нефтей, обработанных металлическими порошками на основе меди и железа, модифицированных только ионом двухвалентного никеля (образцы 1 и 2, соответственно), существенных отличий в численных значениях расчетных показателей не отмечено.

Сравнительный анализ показал, что средние молекулы асфальтенов образцов 3 и 4 содержат меньше углеродных атомов, чем средние молекулы асфальтенов исходной нефти (табл. 2). Для образца 3 это связано с падением содержания атомов углерода в ароматических циклах (с 14,5 до 11,9), а для образца 4 – в нафтеновых циклах (с 26,1 до 18,5). Снижение общего числа атомов С в средней молекуле асфальтенов не влияет на число m_a . Значения этого показателя для асфальтенов, выделенных из обработанных нефтей, практически не отличаются от численных значений для асфальтенов исходной нефти. Во всех образцах средние молекулы асфальтенов двублочные ($m_a=1,58, 1,42$ и $1,51$). При этом общая цикличность (K_0^*) структурного блока асфальтенов исходной нефти выше (7,5), чем в асфальтенах образцов 3 и 4 (6,3 и 5,0, соответственно). Это обусловлено различием в содержании насыщенных колец (K_n^*). Для исходной нефти оно составляет 5,4, для обработанных – 4,5–3,0. По количеству ароматических циклов (K_a^*) структурные блоки асфальтенов исходной и обработанных нефтей практически не различаются (2,1; 1,9 и 2,0, соответственно).

Алкильные заместители в структурном блоке асфальтенов исходной нефти содержат 1,4 углеродных атомов, в структурных блоках асфальтенов обработанных нефтей – 1,6 и 6,1 для образцов 3 и 4, соответственно. При этом во всех образцах содержится практически равное количество алкильных заместителей у ароматического цикла ($C_\alpha^*=3,8$ –4,0), которые различаются по числу атомов углерода. В структурном блоке асфальтенов исходной нефти и образца 3 алкильные заместители представлены только метильными группами ($C_n^*=C_\gamma^*$). В структурном блоке асфальтенов образ-

ца 4 присутствуют длинные ($C_n^*=6,1$) и слаборазветвленные ($C_\gamma^*=1,9$) парафиновые цепи.

Таблица 3. Структурные параметры смол исходной и обработанных нефтей (образцы 1–4)

Table 3. Structural parameters of resins in source and treated oil (samples 1–4)

Расчетные параметры Design parameters	Образцы/Samples					
	Исходная нефть Source oil	1	2	3	4	
Число атомов в средней молекуле Quantity of atoms in a medium molecule	C	21,8	21,9	22,8	23,6	25,6
	C _a	4,0	3,9	4,2	4,3	5,1
	C _n	8,8	8,5	6,6	11,7	14,8
	C _n	9,1	9,5	12,0	7,6	5,6
	C _α	2,8	2,6	2,9	3,0	3,5
	C _γ	2,1	1,9	2,1	2,3	2,4
	H	34,7	34,2	35,9	36,7	38,2
	N	0,14	0,14	0,24	0,13	0,17
	S	0,57	0,53	0,43	0,46	0,52
	O	1,46	2,42	3,15	1,26	1,10
Число блоков в молекуле Quantity of blocks in a molecule	m _a	0,89	0,92	1,02	0,92	1,02
Кольцевой состав Ring composition	K ₀	3,0	3,0	2,7	3,7	4,6
	K _a	0,9	0,9	1,1	0,9	1,1
	K _{нас}	2,1	2,1	1,7	2,8	3,5
Фактор ароматичности Aromatic factor	f _a	18,26	17,82	18,51	18,16	19,91
Параметры средних структурных блоков* Parameters of medium structural blocks	K ₀ *	3,4	3,3	2,7	4,1	4,5
	K _a *	1,0	1,0	1,1	1,0	1,1
	K _{нас} *	2,	2,3	1,6	3,1	3,5
	C*	24,6	23,8	22,4	25,6	25,1
	C _n *	10,2	10,3	11,8	8,3	5,5
	C _α *	3,2	2,9	2,8	3,3	3,5
	C _γ *	2,4	2,1	2,1	2,5	2,4

Для смолистых компонентов наблюдаются несколько иные закономерности изменения структурно-групповых характеристик средних молекул (табл. 3). В средних молекулах смол образцов 3 и 4, наоборот, содержится больше углеродных атомов (23,6 и 25,6), чем в средних молекулах смол исходной нефти (21,8). Причиной увеличения общего количества атомов С является их рост, как в ароматических, так и в нафтеновых циклах, при этом более резкое увеличение содержания атомов углерода отмечено в нафтеновых циклах (с 8,7 до 14,8). Так же как и для асфальтенов, изменение общего числа атомов С в средней молекуле смол не влияет на число блоков в молекуле (m_a). Численные значения этого показателя свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах средние молекулы смол состоят из одного структурного блока ($m_a=0,89; 0,92$ и $1,02$). При этом общая цикличность (K_0^*) структурного блока молекул смол образцов 3 и 4 выше (4,1 и 4,5, соответственно), чем для смол исходной нефти (3,4). Это происходит за

счет увеличения в структурном блоке смолистых компонентов образцов 3 и 4 числа нафтеновых колец (K_n^* 3,1–3,5 против 2,4), при неизменном содержании ароматических циклов (K_a^* 1,0).

Количество углеродных атомов, связанных с алифатическими заместителями (C_n^*) в структурном блоке смол обработанных нефтей, в 1,2 и 1,9 раз меньше, чем в структурном блоке смол исходной нефти. Это влечет за собой увеличение количества метильных групп в структурном блоке смол с 23 % для исходной нефти до 30 и 43 % для образцов 3 и 4, соответственно. Практически не меняется число алкильных заместителей, связанных с ароматическими циклами (C_a^* 3,2–3,5).

Из анализа полученных результатов следует, что основное влияние на изменение структурно-групповых характеристик САВ нефти оказывает совместное присутствие в составе обрабатывающего реагента ионов двухвалентного никеля и кобальта.

Выводы

Введение в нефтяную систему металлических порошков на основе меди и железа, модифициро-

ванных ионами двухвалентного никеля и кобальта, приводит к изменению структурно-групповых характеристик молекул асфальтенов и смол. Наиболее существенные отличия наблюдаются при обработке нефти системой, в которой в качестве модификатора выступают оба иона. По сравнению с САВ исходной нефти:

- для асфальтенов таких нефтей характерно снижение средней молекулярной массы, содержания серы и азота, общего количества атомов углерода в средней молекуле, общей цикличности структурных блоков, за счет уменьшения числа нафтеновых циклов, и увеличение количества атомов углерода в алкильном замещении.
- для смол таких нефтей характерно увеличение средней молекулярной массы, снижение содержания серы, увеличение общего количества атомов углерода в средней молекуле и общей цикличности структурных блоков, за счет роста числа нафтеновых циклов, уменьшение количества атомов углерода в алкильном замещении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 6. – С. 3–7.
- ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. – М.: Стандартинформ, 2002. – 10 с.
- О некоторых проблемах российского нефтегазового комплекса / М.И. Левинбук, Е.А. Козюков, А.А. Лебедев, А.В. Бородачева, Е.В. Сизова // Катализ в промышленности. – 2005. – № 6. – С. 3–18.
- Глаголева О.Ф. Актуальные проблемы нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 3. – С. 51–53.
- Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмерилов, А.К. Головкин, В.В. Козлов, Т.А. Федущак // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 4. – С. 11–13.
- Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья / Л.А. Зекель, Н.В. Краснобаева, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 22–30.
- Голушкова Е.Б., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Влияние металлических порошков на компонентный состав нефти // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 112–118.
- Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components // Russian Geology and Geophysics. – 2010. – V. 51. – № 3. – P. 286–295.
- A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles / O.V. Zaytseva, E.E. Magomadov, Kh.M. Kadiev, E.A. Chernysheva, V.M. Kapustin, S.N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 5. – P. 309–322.
- Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling / D.M. Trauth, S.M. Stark, T.F. Petti, M. Neurock, M.T. Klein // Energy Fuels. – 1994. – V. 8. – № 3. – P. 576–580.
- Савельев В.В., Головкин А.К. Структурно-групповые характеристики жидких продуктов термолитиза витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 7–11.
- Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues / M.A. Kopytov, A.K. Golovko, N.P. Kirik, A.G. Anshits // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 1. – P. 14–19.
- Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520 с.
- Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при СГА-анализе компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 460–468.
- Бейко О.А., Головкин А.К., Горбунова Л.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 288 с.
- Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.

Поступила 08.07.2014 г.

UDC 665.66:620.22-419.8

CHANGES IN STRUCTURAL-GROUP COMPOSITION OF RESINS AND ASPHALTENES IN OIL UNDER THE INFLUENCE OF METAL POWDERS

Elena Yu. Kovalenko,

Cand. Sc., Institute of petroleum chemistry, Siberian branch
of the Russian Academy of science, 4, Akademicheskoy Avenue,
Tomsk, 634021, Russia. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko,

Dr. Sc., Institute of petroleum chemistry, Siberian branch
of the Russian Academy of science, 4, Akademicheskoy Avenue,
Tomsk, 634021, Russia. E-mail: dissovets@ipc.tsc.ru

Evgeniya B. Golushkova,

Cand. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: egol74@mail.ru

Yaroslav Yu. Melnikov,

National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

The relevance of the research is caused by the need to obtain new data on the high-molecular heteroatomic components of oil feedstock supplied to the refineries. Accumulation and generalization of information on composition and structure of resins and asphaltenes are important for the development of advanced technologies of deep processing of hydrocarbon raw materials and measures for environmental safety of oil refineries.

The main aim of the research is to study structural-group characteristics of components of oil treated with different metal-containing powders.

The methods used in the study: elemental analysis, cryoscopy in benzene, PMR-spectroscopy, structural-group analysis.

The results: It was found out that introduction of copper- and iron-based powders, modified with the ions of bivalent nickel and cobalt, into the oil system results in changes in structural-group characteristics of asphaltene and resin molecules. Joint presence of bivalent nickel and cobalt ions in the treating reagent has the main influence on the changes in the structural-group characteristics in resin-asphaltene substances occurring in oil. After the treatment with the given powder one can observe in asphaltenes typical decrease in average molecular weight, sulfur and nitrogen contents, total number of carbon atoms in a middle molecule, total cyclicity of structural units, due to reduced number of naphthenic cycles, and increased number of carbon atoms in the alkyl substitution. As compared with the resin-asphaltene substances of the initial oil, the resins after the treatment with the metal powders are characterized by increased average molecular weight, reduced sulfur content, increased total number of carbon atoms in the middle molecule and total cyclicity of structural units due to increased number of naphthenic cycles, and reduced number of carbon atoms in the alkyl substitution.

Key words:

Oil, high-molecular compounds, heteroatomic compounds, structural-group analysis, metal powders.

REFERENCES

1. Kapustin V.M. Innovatsionnoye razvitiye neftepererabotki i neftekhimii Rossii [Innovative development of oil processing and petrochemistry in Russia]. *Mir nefteproduktov. Vestnik nefteynykh company – World of oil products. The oil companies' bulletin*, 2011, no. 6, pp. 3–7.
2. GOST P 51858–2002. *Neft* [State standard P 51858–2002. Oil]. Moscow, Standartinform Publ., 2002. 10 p.
3. Levinbuk M.I., Kozyukov E.A., Lebedev A.A., Borodacheva A.V., Sizova E.V. O nekotorykh problemakh rossiyskogo neftegazovogo kompleksa [On some problems of Russian oil and gas complex]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in industry*, 2005, no. 6, pp. 3–18.
4. Glagoleva O.F. Aktualnye problemy neftepererabotki [Relevant problems of oil processing]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i opyt*, 2006, no. 3, pp. 51–53.
5. Murzagaliyev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Fedushchak T.A., Ogorodnikov V.D. Kreking tyazheley nefti v prisutstvii tseolita Y, modifitsirovannogo nanoporoshkom nikelya [Cracking of heavy oil with zeolite Y modified by nickel nanopowder]. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2012, no. 5, pp. 223–234.
6. Zekel L.A., Krasnobayeva N.V., Kadiyev Kh.M., Khadzhiyev S.N., Shpirt M.Ya. Primeneniye nanokataliticheskikh sistem dlya glubokoy pererabotki ugley i tyazheley neftyanogo syr'ya [Application of nanocatalytic systems for deep processing of coal and heavy petroleum feedstock]. *Khimiya tverdogo topliva*, 2010, no. 6, pp. 22–30.
7. Golushkova E.B., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Vliyaniye metallicheskikh poroshkov na komponentnyy sostav nefti [Influence of metal powders on oil component composition]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 112–118.
8. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 286–295.
9. Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Khadzhiyev S.N. A study of structural tran-

- sformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nano-sized molybdenum disulfide particles. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 5, pp. 309–322.
10. Trauth D.M., Stark S.M., Petti T.F., Neurock M., Klein M.T. Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling. *Energy Fuels*, 1994, vol. 8, no. 3, pp. 576–580.
 11. Savelev V.V., Golovko A.K. Strukturno-gruppovye kharakteristiki zhidkikh produktov termoliza vitrinitov razlichnoy stepeni metamorfizma [Group structure characteristics of the liquid thermolysis products of vitrinites of different ranks]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2013, vol. 47, no. 4, pp. 197–201.
 12. Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 1, pp. 14–19.
 13. *Metallicheskiye poroshki i poroshkovye materialy: spravochnik* [Metal powders and powder materials: directory]. Ed. by Yu.V. Levinsky. Moscow, Ekomet Publ., 2005. 520 p.
 14. *Sovremennye metody issledovaniya neftey* [Modern Oil Investigation Techniques]. Ed. by A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
 15. Kamyarov V.F., Bolshakov G.F. Opredelenie strukturnykh parametrov pri SGA-analize komponentov nefiti [Determination of structural parameters in SGA-analysis of oil components]. *Neftekhimiya*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 460–468.
 16. Beyko O.A., Golovko A.K., Gorbunova L.V. *Khimicheskiy sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of oils in Western Siberia]. Novosibirsk, Nauka publ., 1988. 288 p.
 17. Ogorodnikov V.D. YaMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR spectroscopy as the method of studying crude oil chemical composition]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefiti* [Instrumental methods of studying oil]. Ed. by G.V. Ivanova. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 49–67.

Received: 08 July 2014.