

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: научный сотрудник, инженер ОХИ ИШПР К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: artyom.strelyaev@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF FRACTIONS OF RESISTANT-ASPHALTIC SUBSTANCES

A.D. Strelyaev, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: researcher, engineer DCE ESNR K.B. Krivtsova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: artyom.strelyaev@gmail.com

Abstract. *Asphaltenes were precipitated from heavy oil and straight-run fuel oil using the “cold” Golde method using various solvents. The dependence of the rate of formation of asphaltene aggregates on the nature of the solvent is noted, the processes of formation and self-structuring of aggregates are considered. The possibility of fractionation of high-molecular components of oil is shown, and the dependence of the mass yield of resins and asphaltenes on the molecular weight of the solvent is revealed.*

Введение. Образование асфальтеновых отложений является одной из основных проблем нефтехимической промышленности, которая возникает на всех стадиях технологического процесса, включая добычу, транспортировку и переработку. В связи с истощением запасов традиционных источников углеводородов, наблюдается тенденция к разработке месторождений тяжёлого нефтяного сырья, которое в свою очередь содержит большое количество смолисто-асфальтеновых веществ. Добыча и переработка данного типа сырья требует модернизацию уже имеющихся технологий, а также разработку новых технологических схем процессов облагораживания тяжёлой нефти [1].

Смолисто-асфальтеновые вещества вносят большой вклад в стабильность нефтяных дисперсных систем (НДС), влияют на устойчивость сырья, находящегося в нефтяном коллекторе, и на смачиваемость пласта. Ввиду своих физико-химических свойств асфальтены более склонны к межмолекулярным взаимодействиям, и как следствие, к образованию агрегатов. Смолы являются природными ингибиторами агрегирования, так как они образуют барьер между асфальтеновым агрегатом и неполярными компонентами дисперсионной среды [2].

Цель работы – исследование поведения асфальтеновых агрегатов при воздействии на стабильность НДС лёгкими растворителями разной природы.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были выбраны сырая нефть и прямогонный мазут, физико-химические характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Объект	
	Сырая нефть	Прямогонный мазут

Плотность, кг/м ³	837,80	934,20
Кинематическая вязкость, мм ² /с: при 20 °С	4,66	384,70
при 50 °С	2,89	69,50
Содержание серы, % мас.	0,397	0,542
Массовая доля асфальтенов, % мас.	2,57	2,76
Массовая доля смол, % мас.	3,84	9,85

Осаждение асфальтенов проводили в 40-кратном избытке лёгкого растворителя, в качестве которого использовались н-пентан, н-гексан и н-гептан. Измерение массы колбы с раствором производили на протяжении 24 часов. Значение фиксировали в первые секунды образования агрегатов асфальтенов, затем по истечении 5 минут, 30 минут, 60 минут, 24 часов. Отмечена скорость осаждения агрегатов, размер частиц, образующихся в первые секунды взаимодействия растворителя и образца, и размер частиц асфальтеновых агрегатов по истечении суток.

Результаты. Взаимодействие пентана с образцом приводит к образованию крупных, хлопьевидных структур, которые равномерно распределяются по всему объёму исходного раствора. Образование агрегатов происходит в первые секунды. Масса колбы с раствором изменялась с течением времени, что является результатом самоструктурирования асфальтеновых агрегатов. Спустя полчаса частицы постепенно осаждались и равномерно заполняли дно колбы. Агрегаты преобразовались из больших хлопьев в мелкодисперсные частицы.

При взаимодействии гексана с навеской образца образование агрегатов происходило медленнее, чем при взаимодействии с н-пентаном. Агрегаты образовывались в течении первых 30 секунд. Размер сформировавшихся агрегатов меньше, чем размер агрегатов, образованных в пентане. За 30 минут эксперимента часть частиц опустилась на дно колбы, а часть оставалась во взвешенном состоянии в маточном растворе. После 60 минут эксперимента агрегаты укрупнились, их большая часть которых находилась на дне колбы, а часть оставалась в растворе. Спустя 24 часа частицы в растворе, имели больший размер, чем частицы в осадке.

Взаимодействие н-гептана с навеской образца не приводило к образованию агрегатов в первые секунды, как в случаях, описанных выше. Структурообразование при взаимодействии мазута и растворителя происходило в течении первых пяти минут, а при взаимодействии с навеской нефти – в течении 30 минут. Структуры, образованные из нефти, были крупного размера и равномерно распределялись по всему объёму раствора. Асфальтеновые агрегаты, сформированные из мазута, представляли собой мелкодисперсные частицы.

После 24 часов осадок асфальтенов отфильтровали. Экстракцию смол проводили на аппарате Сокслета. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные выделения смолисто-асфальтеновых веществ

	Сырая нефть			Прямогонный мазут		
	Гептан	Гексан	Гептан	Пентан	Гексан	Гептан
Масса навески, г	2,03	2,03	2,02	2,02	2,02	2,03
Объём растворителя, мл	160	160	160	160	160	160
	Асфальтены					

Масса асфальтенов, г	0,0351	0,0408	0,0311	0,0507	0,0527	0,0365
Содержание асфальтенов, % мас.	1,74	2,01	1,54	2,51	2,61	1,80
	Смолы					
Масса смол, г	0,1112	0,1358	0,1393	0,1273	0,1861	0,2274
Содержание смол, % мас.	5,50	6,69	6,90	6,30	9,21	11,20

Выделенные образцы асфальтенов, осаждённые н-пентаном, имеют нативную, игольчатую структуру, характерный металлический блеск на изломе и не имеют запаха. Особенностью асфальтенов, полученных их мазута является образование игольчатой структуры над поверхностью в центре бюкса высотой 2-3 мм.

Смолы по физическим свойствам представляют собой вязкие тягучие жидкости с характерным специфическим запахом. Поверхность глянцевая, цвет варьируется от коричневого до чёрного.

Асфальтены, осаждённые с помощью н-гексана, так же имели игольчатую структуру и металлический блеск. Образец, выделенный из мазута, имеет тёмно-коричневый цвет и глянцевый блеск поверхности, что не совсем характерно для данной группы веществ. Асфальтены, выделенные из сырой нефти имеют особенность, которая заключалась в образовании слоя вещества на боковых стенках бюкса, которое так же имеет игольчатую структуру.

Выделенные смолы, представляющие собой вязкие, тягучие жидкости, имеют характерный специфический запах. Цвет образцов варьируется от тёмно-оранжевого до чёрного.

Образцы асфальтенов, осаждённые н-гептаном, имеют металлический блеск и нативную структуру, чёрный цвета и матовую поверхность. Асфальтены, выделенные из мазута представляют собой крупные кристаллические структуры, тогда как выделенные из сырой нефти – мелкие частицы.

Смолы – вязкие, тягучие жидкости, имеющие специфический запах. Цвет образцов варьируется от оранжевого до чёрного. Поверхность глянцевая, блестящая.

Заключение. Рассматривая процесс образования надмолекулярных структур, стоит отметить, что помимо формирования асфальтеновых агрегатов, имеется возможность совместного осаждения смол и асфальтенов. Также существует гипотеза об адсорбции смол на поверхности асфальтенов, о чём свидетельствует внешний вид фракции, осаждённой н-гексаном.

При сравнении САВ, отмечено, что для каждой коллоидной системы растворитель/нефть и растворитель/мазут происходит формирование характерных для неё асфальтеновых агрегатов, которые отличаются от тех, что существуют в исходном углеводородном сырье. Следовательно, количество надмолекулярных структур и их молекулярное строение будут зависеть не только от природы растворителя, но и от свойств конкретной нефтяной дисперсной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Современное состояние и потенциал переработки тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17., № 21. – С. 312–315.
2. Punase A., Hascakir B. Influence of resins and asphaltenes on the structural and rheological properties of petroleum disperse systems // Energy and Fuels. – 2017. Т. 31., № 1. – С. 65-72.