

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНОЙ
ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ**Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: н.с. К.Б. Кривцова

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет,

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

E-mail: ens14@tpu.tu

**RESEARCH OF THE EFFECT OF PORPHYRINS ON THE STABILITY OF THE OIL DISPERSION
SYSTEM**E.N. Shatova, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: researcher K.B. Krivtsova

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

E-mail: ens14@tpu.tu

Abstract. *In this study, we allocated asphaltenes from the oil of Poselkovoy, Yasnoye and Snezhnoye fields using the “cold” Golde method. Metalloporphyrins were isolated with concentrated sulfuric acid, followed by demetallization of porphyrins. Porphyrin extracts were analyzed. The spectra of porphyrin extracts were revealed.*

Введение. На протяжении длительного времени черное золото по ряду причин привлекает к себе особое внимание исследователей всего мира. Нефть содержит различные группы соединений: основу составляет смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, также присутствуют гетеропроизводные: кислород-, серо- и азотсодержащие соединения и некоторые другие вещества. Одной из наиболее важных групп являются азотистые соединения, которые в большей степени сосредотачиваются в тяжёлых остатках. Основными и главными представителями азотсодержащих соединений являются порфирины. Порфирины — это тетрапиррольные соединения, производные порфина, образованного четырьмя пиррольными ядрами. Они оказывают большое влияние на нефтяную дисперсную систему. Порфирины, обладая свойствами поверхностно-активных веществ, уменьшают поверхностное натяжение системы, тем самым уменьшая смачиваемость и повышая нефтеотдачу пласта. Таким образом, чем больше концентрация порфиринов в нефти, тем легче и менее затратно будет извлечение нефти из коллектора.

Природный источник металлпорфиринов – это тяжелая нефть, которая содержит большое количество асфальтенов и смол. Металлпорфирины можно экстрагировать из нефти, но в данном случае в экстракт попадет углеводородная и гетероатомная часть, которая в дальнейшем затруднит их исследование. По этой причине металлпорфирины выделяют из асфальтенов и смол, поскольку в них сконцентрирована основная масса порфиринов, что позволяет получить чистые экстракты порфиринов.

На сегодняшний день, порфирины – это единственные идентифицированные металлсодержащие нефтяные компоненты. Выделяют нефти ванадиевого типа ($V > Ni$) и никелевого типа ($Ni > V$). Ванадиевые порфирины в нефти содержатся в количестве 10^{-5} - 10^{-2} масс.%, никелевые 10^{-4} - 10^{-3} масс.%.

Наиболее интересным и актуальным является вопрос выделения металлпорфириновых компонентов. Так, концентрация металлов, содержащихся в порфириновых компонентах нефти отдельных месторождений, может быть настолько высока, что её сравнивают с содержанием этих же металлов в рудах [1].

Цель работы – исследовать влияние порфиринов на тяжёлое нефтяное сырьё.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Поселковского, Ясного и Снежного месторождений. Физико-химические характеристики нефтей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Объект		
	Нефть Поселковского месторождения	Нефть Снежного месторождения	Нефть Ясного месторождения
Плотность, кг/м ³ при 20 °С при 50 °С	917,60	922,70	929,40
	897,60	901,80	908,30
Кинематическая вязкость, мм ² /с: при 20 °С при 50 °С	326,27	331,94	339,76
	47,24	52,50	58,22
Массовая доля асфальтенов, % мас.	1,10	2,99	3,74
Массовая доля смол, % мас.	7,82	8,47	10,35
Массовая доля масел, % мас.	91,08	88,54	85,91

Для выделения порфиринов был выбран метод кислотного концентрирования (обработка сырья с помощью концентрированной серной кислоты).

При облучении ультрафиолетовым светом растворов порфиринов в органических растворителях они испускают интенсивное флуоресцентное свечение (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид порфиринов при облучении УФ-излучением

Полученные первичные бензольные экстракты порфиринов исследовали с помощью УФ – спектроскопии. Затем, бензольные экстракты порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии. Колонку 30×1,5 см заполняли силикагелем марки АСКГ и пропитывали бензолом. Разделение порфиринов на фракции по колонке хорошо заметно благодаря их разной окраске. На выходе из колонки отбирали аликвоты. Далее полученные фракции анализировали на спектрофотометре «Spgrecord UV-VIS» от 420 до 650 нм.

Результаты. Для всех экстрактов нефтей зарегистрировано наличие двух полос поглощения разной степени интенсивности при 530 и 570 нм металлпорфиринов (рис. 2).

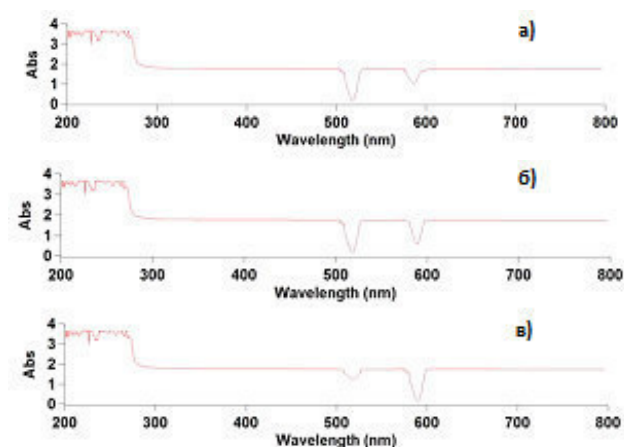


Рис. 2. УФ-спектры а) порфиринов Поселковского месторождения; б) порфиринов Снежного месторождения; в) порфиринов Ясного месторождения

Видно, что на каждом из спектров присутствуют характерные для никелевых и ванадиевых порфиринов полосы поглощения. Так, нефти Поселковского и Снежного месторождений являются нефтями никелевого типа, а нефть месторождения Ясного – ванадиевого.

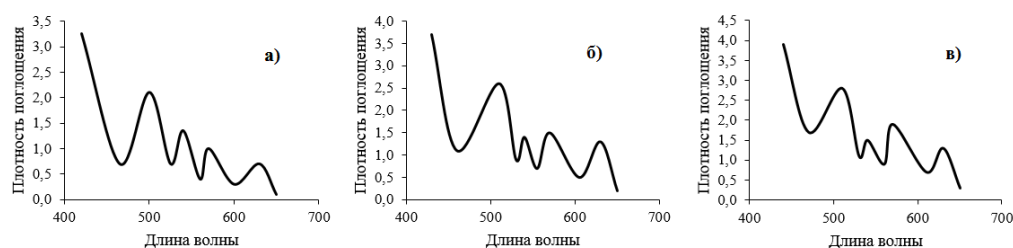


Рис. 3. Электронные спектры порфиринов: а) Поселковского месторождения, б) Снежного месторождения, в) Ясного месторождения

По результатам спектрального анализа видно, что присутствуют полосы, которые характерны для свободных порфириновых оснований (рис. 3). Таким образом, метод кислотного концентрирования является весьма эффективным и позволяет достичь практически полной деметаллизации сырья.

Закключение. Количество металлопорфиринов в тяжёлом нефтяном сырье и в их смолисто-асфальтовой части обычно выше по сравнению с лёгкой нефтью. Процесс выделения металлопорфиринов из тяжёлого сырья и нефтяных остатков позволит оптимизировать процессы переработки нефти, а также получать порфириновые концентраты, что в свою очередь делает этот этап не только эффективным, но и экономически выгодным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонян Г.С. Эндогенное образование ванадиевых руд и нафтидов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №5, ч.2 – С. 273–275.