

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРФИРИНОВ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО ПЛАТО И
ТИМАНО-ПЕЧЕРСКОЙ ПРОВИНЦИИ**

Кривцова К.Б., Федорова Е.Н.

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В современной нефтеперерабатывающей промышленности наблюдается тенденция к утяжелению перерабатываемого сырья. Нефть называют тяжелой, когда в ней содержится большое количество высокомолекулярных соединений – смолисто-асфальтовых веществ (САВ). За счет содержания САВ увеличивается плотность, вязкость и молекулярная масса. САВ являются сложными компонентами, содержащимися в нефти. Они способны к образованию многокомпонентных, плотных отложений и осадков на этапе добычи, транспортировки и переработки нефти [3]. Основной трудностью использования тяжелого нефтяного сырья в нефтехимической промышленности является повышенное содержание асфальтенов и соединений металлов, приводящее к ускоренной дезактивации катализаторов глубокой переработки нефти [4].

В асфальтенах концентрируется большая часть редкоземельных металлов за счет металлпорфириновых включений. В нефтях обнаружены такие металлы, как V, Ni, Fe, Zn, Mn, Ag, Au и т.д. К наиболее распространенным металлам в нефтях относятся ванадий и никель (V: 10^{-5} - 10^{-2} % мас., Ni: 10^{-4} - 10^{-3} % мас.) [2]. Выделяют нефти ванадиевого типа (V > Ni) и никелевого типа (Ni > V). Ванадий в виде катиона ванадила (VO^{2+}) и никель в виде катиона (Ni^{2+}) входят в состав порфириновых комплексов, являясь их ядром [5]. Широкий спектр исследований в области химии нефти и вещественного состава руд показал, что содержание ванадия и никеля в тяжелом сырье (300-600 г/т) может быть сопоставимо с концентрацией этих металлов в рудах, а иногда может многократно превосходить это количество [2].

Порфирины оказывают большое влияние на нефтяную дисперсную систему. Обладая свойствами поверхностно-активных веществ, порфирины уменьшают поверхностное натяжение системы, тем самым уменьшая смачиваемость и повышая нефтеотдачу пласта. В связи с этим, изучение структуры и свойств порфиринов сырой нефти является важнейшей составляющей на этапе разработки малодебетовых скважин, так как полученные сведения сыграют большую роль в увеличении нефтеотдачи пласта [1].

В настоящее время существует необходимость разработки и введения в крупнотонажное производство процесса выделения металлопорфиринов с дальнейшим отделением металлов (V, Ni) из тяжелого сырья. На территории Тимано-Печорской провинции на сравнительно небольшой глубине имеются большие запасы тяжелой нефти (Усинское, Возейское, Ягерское месторождения). На территории Западно-Сибирского плато так же находятся месторождения тяжелых нефтей (Поселковое, Ясное, Снежное месторождения). Все эти месторождения характеризуются повышенными значениями плотности, вязкости и молекулярной массы за счет большого содержания смолисто-асфальто-порфириновых компонентов в них.

В качестве объекта исследования были выбраны порфирины различных месторождений тяжелых нефтей (Поселкового, Снежного, Ясного, Усинского). Физико-химические характеристики исходных нефтей представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Западно-Сибирское плато			Тимано-Печорская провинция
	Объект			
	Нефть Поселкового месторождения	Нефть Снежного месторождения	Нефть Ясного месторождения	Нефть Усинского месторождения
Плотность, кг/м ³ : при 20 °С	917,60	922,70	929,40	966,70
Кинематическая вязкость, мм ² /с: при 20 °С	326,27	331,94	339,76	-*
Массовая доля асфальтенов, % мас.	1,10	2,99	3,74	7,61
Массовая доля смол, % мас.	7,82	8,47	10,35	18,71
Массовая доля масел, % мас.	91,08	88,54	85,91	73,68

-* не имеет свободного истечения.

Асфальтены выделяли «холодным» методом Гольде. Для выделения порфиринов был выбран метод кислотного концентрирования (обработка сырья с помощью концентрированной серной кислоты) с последующей экстракцией бензолом. Выделение порфиринов методом кислотного концентрирования характеризуется большей степенью извлечения порфириновых комплексов. Полученные экстракты анализировали с помощью прибора «Agilent Cary 60 UV-Vis» (США) от 400 до 700 нм.

Бензольные экстракты порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии. Колонку заполняли силикагелем и пропитывали бензолом. На выходе из колонки отбирали небольшие аликвоты порфириновых экстрактов.

При облучении ультрафиолетовым излучением растворов порфиринов в органических растворителях они испускают интенсивное флуоресцентное свечение различных цветов, что свидетельствует о наличии в образце порфиринов различных серий (рисунок 1).

Порфирины, полученные в ходе эксперимента, представляют собой смесь гомологов из нескольких гомологических рядов. Основным отличием гомологов в каждом ряду является наличие CH_2 групп, находящихся на месте алкильных заместителей. Тем не менее, свойства и влияние, оказываемое порфиринами различных гомологических рядов на нефтяную дисперсную систему, в корне разное. На рисунке 1 представлены отдельные фракции и структурные формулы свободных порфиринов.

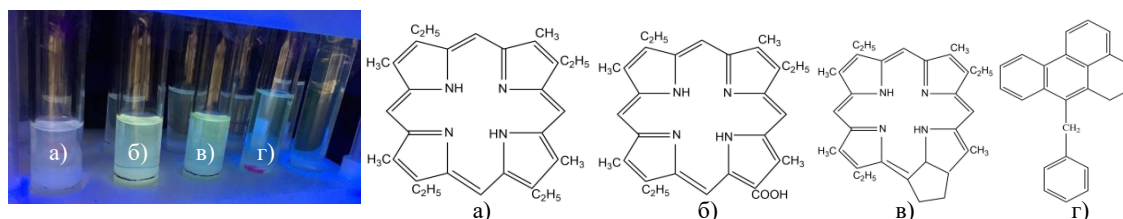


Рис. 1. Экстракты выделенных свободных порфиринов различных серий (слева – вид под облучением УФ-излучением, справа – молекулярная структура): а) этио - серии; б) родо - серии; в) ДФЭП - серии; г) смолообразные примеси.

Как видно из рисунка 2, для каждого экстракта нефти зарегистрировано наличие двух полос поглощения разной степени интенсивности при 530 и 570 нм, что подтверждает наличие V и Ni в избыточной концентрации.

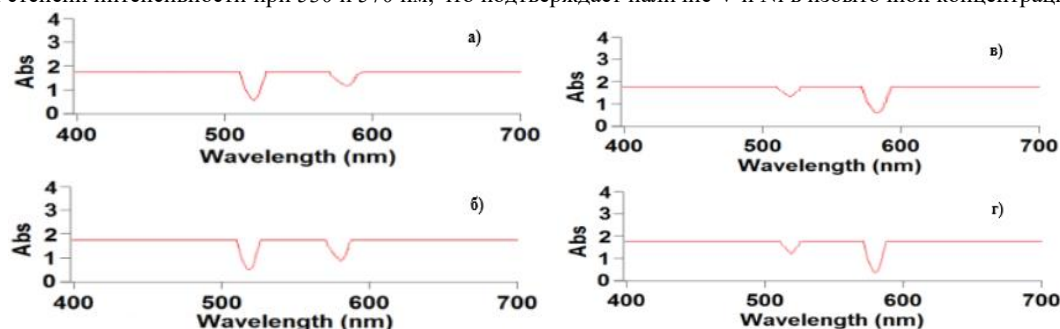


Рис. 2. УФ-спектры порфиринов: а) Поселковского месторождения; б) Снежного месторождения; в) Ясного месторождения; г) Усинского месторождения

По данным УФ-анализа видно, что на Западно-Сибирском плато преобладают тяжелые нефти никелевого типа (Поселковое, Снежное месторождения), в то время, как в Тимано-Печорской провинции преобладают тяжелые нефти ванадиевого типа (Усинское месторождение).

При облучении ультрафиолетовым излучением растворов порфиринов в органических растворителях они испускают интенсивное флуоресцентное свечение различных цветов, что свидетельствует о наличии в образце порфиринов различных серий в избыточной концентрации.

Металлопорфирины, обладая плоской ароматической структурой, и, имея в своем составе гетероатомы, оказывают значительное влияние на процессы флокуляции асфальтенов.

Процесс выделения металлопорфиринов из тяжёлого сырья и нефтяных остатков позволит оптимизировать процессы переработки нефти, а также получать металлопорфириновые концентраты, что в свою очередь делает этот этап не только эффективным, но и экономически выгодным.

Литература

1. Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М., Молдабаева Г.Ж. Инновационный способ извлечения ванадия из нефти и нефтепродуктов // Научно-техническое обеспечение горного производства. – Алматы-2011. Т. 80. – С. 185–189.
2. Герасимова Н.Н., Нестеренко В.И., Сагаченко Т.А., Алешин Г.Н., Глухов Г.Г. Состав и особенности распределения гетероатомов и микроэлементов в нефти и нефтяных остатках // Нефтехимия-1979. – Т. 19. – С. 768–773.
3. Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов. – Владивосток: Дальнаука-2011. – 288 с.
4. Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Иванов В.Т., Синяшко К.О. Содержание и соотношение ванадия и никеля в асфальтенах тяжелых нефтей // Нефтехимия-2016. – Т.56. – С. 19.
5. Якубов М.Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия: дис. на соиск. уч. ст. док.хим. наук / Якубов М.Р. – Казань, 2019. – 32 с.