

- 1 – Проектное сырье состава;
- 2 – Сырье с высоким содержанием бензола и бензол-образующих компонентов;
- 3 – Сырье с высоким содержанием углеводородов C_{7+} .

Таким образом, учет стадий производства компонентов смешения товарных бензинов позволяет корректировать оптимальные соотношения потоков в процессе производства товарной продукции в условиях изменения их показателей качества. Предложенное техническое решение отбора бокового погона и его дальнейшая переработка в процессе изомеризации C_7 – фракции с рециркуляцией неразветвленных гептанов позволяет на 4,5 % объемных увеличить использование низкооктановых фракций за счет повышения их эксплуатационных свойств.

Литература

1. Ivanchina E.D., Dolganov I.M., Chuzlov V.A., Belinskaya N.S. Intensification of flow blending technology in the production of motor fuels by method of mathematical modelling // Chemical Engineering and Processing: Process intensification. – 2017 – Vol. 122. – p. 415–424.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРФИРИНОВ НА НЕФТЯНУЮ ДИСПЕРСНУЮ СИСТЕМУ

Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В течение длительного времени черное золото по ряду причин привлекает к себе особое внимание исследователей всего мира. Во-первых, нефть нужна для получения различных видов топлива, в том числе и автомобильных. Во-вторых, нефть – это важнейшее химическое сырье для создания органических материалов, необходимых человеку в повседневной жизни. В-третьих, нефть – это сырье для нефтехимического синтеза полимерных материалов. Известно, что запасы легкой нефти истощаются и актуальным является вопрос извлечения и изучения в полной мере тяжелого нефтяного сырья, а также взаимодействие его с другими веществами.

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 тяжелых остатках. Азотистые соединения содержатся в нефти в виде низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений. Так, в бензиновой фракции содержатся низкомолекулярные соединения. Они представлены соединениями анилина, аминов и амидов. Тяжелые остатки нефти представлены высокомолекулярными соединениями: смолисто-асфатовой частью и порфиринами. В дизельной фракции находятся как низкомолекулярные соединения, так и высокомолекулярные азотсодержащие соединения. Азотистые соединения являются поверхностно-активными веществами, отрицательно влияют на стабильность нефтепродуктов, склонны к образованию продуктов осмоления (ухудшают эксплуатационные свойства дизельных и реактивных топлив).

Среднее содержание азота в нефти колеблется в пределах от 0,001 масс. % до 1,8 масс. %, достигая 10 масс. % в высокосмолистых нефтях. В легких фракциях нефти азотистые соединения вовсе отсутствуют или находятся в малых количествах. На данный момент азотистые соединения в нефти изучены не в полной мере для наглядного представления их свойств, а также до сих пор не известны механизмы взаимодействия с другими группами углеводородов. Основными и главными представителями азотсодержащих соединений являются порфирины. Порфирины — это тетрапиррольные соединения, производные порфина, образованного четырьмя пиррольными ядрами. При помощи порфиринов происходят важнейшие функции в живой природе (транспорт электронов, фотосинтез). 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. Металлпорфирины в нефтях образуют ассоциаты с асфальтенами, характерным свойством которых является их способность к осаждению при определенных условиях в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти. Таким образом, чем больше концентрация порфиринов в нефти, тем легче и менее затратно будет извлечение нефти из коллектора. В связи с этим, изучение содержания порфиринов в сырой нефти является важной составляющей на этапе нефтедобычи, так как полученные сведения сыграют большую роль в увеличении нефтеотдачи.

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.

Порфирины могут обладать слабоосновными или кислотными свойствами. Свойствами слабых оснований порфирины обладают, если присутствует третичный азот в двух пирроловых кольцах. Порфирины могут быть и кислотами, если в их составе содержатся карбоксильные группы в одной или нескольких боковых цепях. Одним из наиболее важных свойств порфиринов является их способность образовывать комплексы с ионами металлов [2].

Уникальные свойства соединений порфиринового ряда делают их одним из интереснейших классов находящихся в нефти веществ. На сегодняшний день, это единственные идентифицированные металлсодержащие нефтяные компоненты. Единственными изученными на сегодняшний момент представителями металлпорфиринов являются ванадиевые и никелевые структуры. Выделяют нефти ванадиевого типа ($V > Ni$) и никелевого типа ($Ni >$

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

V). В форме порфириновых комплексов может содержаться от 5 до 50% присутствующих в нефтях ванадия и никеля. Так, известно, что ванадиевые порфирины в нефти содержатся в количестве 10^{-5} - 10^{-2} масс.%, никелевые 10^{-4} - 10^{-3} масс.%.

В настоящее время наиболее интересным и актуальным является вопрос выделения металлпорфириновых компонентов из тяжёлого нефтяного сырья. Это связано с тем, что концентрация металлов, содержащихся в порфириновых компонентах нефти отдельных месторождений настолько высока, что может быть сравнима с содержанием этих же металлов в рудах, а иногда и превышать его [4]. Существует несколько методов выделения порфиринов:

1. Метод кислотного концентрирования. К испытуемому образцу добавляют сильную кислоту. В результате происходит демеетализация металлпорфириновых компонентов и переход их в кислотную фазу. Наибольшим преимуществом демеетализации в ряду неорганических кислот обладает серная кислота, обработка образцов которой приводит к максимальной конверсии металлокомплексов.

2. Метод селективной экстракции. Этот метод позволяет экстрагировать металлпорфирины несмешивающимися с нефтью растворителями. Метод предполагает дальнейшую очистку экстракта. Отсутствие химических превращений гарантируется за счёт того, что селективные растворители выполняют свою роль при очень мягких условиях. Например, лучшим растворителем является диметилформамид, так как с ним в полном объеме экстрагируются все металлпорфирины.

3. Метод обработки кислотами Льюиса (кислотное комплексообразование). Основой метода является выделение металлпорфиринов, нерасворяющихся в углеводородных растворителях. Далее, комплексы ванадила и никеля разделяются с помощью жидкостной хроматографии. Метод комплексообразования необходим в том случае, если металлпорфирины находятся даже в незначительной концентрации [1].

Если растворы порфиринов в органических растворителях облучать ультрафиолетовым светом, они испускают интенсивное флуоресцентное свечение. Эта флуоресценция очень характерна для металлпорфиринов. Поглощение и флуоресценция порфиринов обусловлены наличием ненасыщенной части, а также гетероатомных включений.

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Поселковского, Ясного и Снежного месторождений. Асфальтены получали «холодным» методом Гольде. Для выделения порфиринов был выбран метод кислотного концентрирования. В качестве сильной неорганической кислоты использовали концентрированную серную. Бензольный раствор асфальтенов перемешивали с концентрированной серной кислотой. Демеетализация проводилась при температуре не выше 10°C. Полученный бензольный экстракт порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии [3]. Колонку 30×1,5 см заполняли силикагелем марки АСКГ и пропитывали бензолом. Смесь изопропилового спирта в бензоле добавляли после того, как в колонку впитается бензольный раствор порфиринов. Разделение порфиринов на фракции по колонке хорошо заметно благодаря их разной окраске (от ярко-малинового до оранжевого). На выходе из колонки отбирали аликваты. Далее полученные фракции анализировали на спектрофотометре «Sprecord UV-VIS» от 400 до 650 нм.

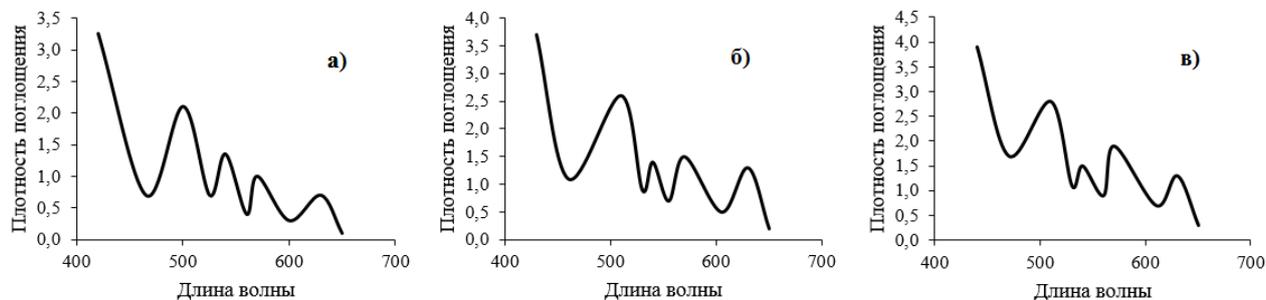


Рис. Экстракты порфиринов: а) Поселковского месторождения, б) Ясного месторождения, в) Снежного месторождения.

По результатам спектрального анализа видно, что присутствуют полосы, которые характерны для свободных порфириновых оснований (Рис.), содержащихся, в основном, в лёгких нефтях. Таким образом, метод кислотного концентрирования является весьма эффективным и позволяет достичь практически полной демеетализации сырья.

Литература

1. Милордов Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: Автореферат. Дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Казань, 2016г. – 16 с.
2. Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дробкина. – Санкт Петербург: Химия, 1995 – 285-289 с.
3. Геохимия порфиринов / Серебрянникова О.В., Т. В. Белоконов. / Под ред. Г. Л. Рыжова – Новосибирск: Наука, 1984 г. – 22-23 с.
4. Симонян Г.С. Эндогенное образование ванадиевых руд и нафтидов// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – Москва, 2015. – №5 – С. 270–277.