

УДК 665.642: 547.9

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2023 г. Д. С. Корнеев^{1,*}, Е. М. Осницкий^{1,**}, Н. Г. Воронцовская^{2,***}, Г. С. Певнева^{2,****}, Л. С. Клименко^{2,*****}

¹ Югорский государственный университет, 628012 Ханты-Мансийск, Россия

² ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634021 Томск, Россия

*e-mail: korneevds90@mail.ru

**e-mail: evg.osn@gmail.com

***e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

****e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

*****e-mail: l_klimenko@ugrasu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучены процессы взаимодействия компонентов тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (республика Татарстан) и изопропилового спирта (ИПС) при температурах 25, 65 и 100°C. Установлено, что температурный режим влияет на плотность, состав и структурно-групповые характеристики продуктов взаимодействия нефти и ИПС. С увеличением температуры процесса до 100°C плотность образующихся продуктов возрастает на 4 мас. % (с 0.885 до 0.924 г/см³), при этом содержание смолисто-асфальтеновых веществ повышается также на 4 мас. %. Методом ИК-спектроскопии показано, что при обработке нефти изопропанолом при температурах 65–100°C в структуре асфальтенов существенно возрастает условное содержание парафиновых фрагментов, а коэффициент разветвленности увеличивается в 3 раза по сравнению с исходными асфальтенами. Наблюдаемые изменения обусловлены встраиванием изопропильных фрагментов в структуру асфальтеновых молекул при обработке тяжелой нефти ИПС.

Ключевые слова: асфальтены, тяжелая нефть, изопропиловый спирт, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S002311772302007X, EDN: BGMDVP

ВВЕДЕНИЕ

Высокое содержание асфальтенов в тяжелых нефтях затрудняет их добычу, транспортировку и переработку. Характерными особенностями макромолекул асфальтенов являются: преобладание конденсированных ароматических структур над алифатической периферией, наличие различных функциональных групп и гетероатомов [1]. Это приводит к агрегации и седиментации асфальтенов в нефтяных дисперсных системах при изменении внешних условий. Образование асфальтеновых частиц в технологическом оборудовании препятствует эффективной добыче и транспортировке нефтяных флюидов [2, 3].

Коллоидные частицы асфальтенов образуются за счет π - π -стэкинг-взаимодействий между ароматическими системами их молекул, кислотно-основными взаимодействиями, образования водородных связей, образования координационных комплексов металлов и т.п. [4]. Для ингибирования агрегации молекул асфальтенов в реальных

нефтяных системах принято использовать различные амфифильные химические агенты, механизм действия которых подобен механизму действия поверхностно-активных веществ [5, 6]. Также активно развивается альтернативный подход к предотвращению агрегации асфальтенов, основанный на химической модификации их макромолекул. В зависимости от способа преобразования асфальтенов и химической природы реагента предполагается изменять полярность асфальтеновых молекул, повышать их растворимость в низших алканах, увеличивать алкильное обременение для создания дополнительных стерических препятствий, что в совокупности позволит снизить влияние межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, склонность асфальтенов к агрегации. Например, для подавления седиментации асфальтены подвергались реакциям фосфорилирования и фосфопропоксилирования [7]. Установлено, что добавление модифицированных асфальтенов в нефтяную дисперсную

Таблица 1. Состав тяжелой нефти Зюзеевского месторождения

Вещественный состав, мас. %			Элементный состав, мас. %				
масла	смолы	асфальтены	С	Н	N	S	O
67.31	22.33	10.36	81.67	12.38	0.79	4.01	1.15

Таблица 2. Физико-химические параметры нефти Зюзеевского месторождения

Фракционный состав об. %			Плотность при 20°C, г/см ³	Вязкость при 20°C, мм ² /с
н. к.—200°C	200—360°C	>360°C		
11.9	17.3	70.8	0.943	742.9

систему улучшает ее агрегативную устойчивость и способствует повышению конверсии сырья на 9–10% в процессе каталитического гидрокрекинга. Изучаются реакции алкилирования асфальтенов [8, 9], основная цель которых заключается в превращении асфальтенов в мальтены (растворимые в *n*-алканах) в результате введения длинных алкильных заместителей и частичного разрушения ароматических и гетерофункциональных фрагментов. Полученные результаты показывают, что в силу сложной химической природы асфальтенов в алкилировании могут участвовать практически все компоненты реакционной смеси (катализаторы, растворители и т.д.), что часто вызывает хаотичные и нежелательные превращения асфальтенов. Таким образом, химическая трансформация нефтяных асфальтенов с изменением их состава, структуры и физико-химических свойств является перспективным, но недостаточным изученным направлением исследований.

Цель данной работы — изучение влияния обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом на ее состав и структурные параметры асфальтовых веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются: тяжелая высокосернистая нефть Зюзеевского месторождения (республика Татарстан), а также асфальтены, выделенные до и после обработки данной нефти изопропиловым спиртом (ИПС). Характеристики исходной нефти приведены в табл. 1, 2.

Обработка нефти изопропанолом проводилась при температурах 25, 65, 100°C с использованием масляной бани для термостатирования смеси. Масса навески нефти составляла 10 г. ИПС (ХЧ) добавлялся к нефти в количестве 20% от массы навески нефти. Продолжительность обработки нефти спиртом составляла 8 ч. Для учета влияния температуры на состав и свойства тяжелой нефти была проведена серия “холостых” экспериментов при температурах 25, 65, 100°C в течение 8 ч без

добавления в нефтяную систему ИПС. Также был проведен “нулевой” эксперимент, в рамках которого к навеске нефти добавлено 20 мас. % спирта, проведена гомогенизация смеси, после чего сразу же проводился анализ ее состава и свойств без выдерживания в течение 8 ч.

После гомогенизации смеси нефть-изопропанол извлечение спирта из системы методом вакуумной перегонки не представляется возможным.

Плотность исходной нефти и продуктов ее взаимодействия с ИПС определялась с использованием цифрового плотномера *METTLER TOLEDO Density meter Excellence D6* при температуре 20°C.

Определение вещественного состава исследуемых образцов проводилось по стандартной методике путем добавления к навеске нефтяной системы (3 г) *n*-гексана в массовом соотношении 40 : 1 для осаждения асфальтенов. Осаждение проводилось в течение 24 ч, после чего асфальтены отделялись от мальтенов фильтрованием (фильтр “Синяя лента”). Фильтр с асфальтовым осадком очищался *n*-гексаном от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 ч. После этого асфальтены извлекались с фильтра хлороформом в аппарате Сокслета, затем растворитель упаривался и асфальтены сушились до постоянного веса при температуре 50°C.

Мальтены после фильтрации и очистки асфальтенов объединялись и освобождались от растворителя (*n*-гексан) на ротационном испарителе. Мальтены наносились на силикагель (АСКГ фр. 0.2–0.5 мм) в аппарате Сокслета и методом жидкостной адсорбционной хроматографии разделялись на масла и смолы. Масла элюировались *n*-гексаном, смолы — смесью этанол-бензол в соотношении 1 : 1, после чего из образцов упаривался растворитель, и они сушились до постоянного веса. Масла сушились на воздухе, смолы — в сушильном шкафу при температуре 50°C.

Для “холостых” экспериментов по нагреванию исходной нефти без ИПС расчет процентного содержания асфальтенов и смол проводился относительно массы навески образца. Для про-

Таблица 3. Влияние температурной обработки на состав и плотность исходной нефти

Температура нагрева, °С	Плотность при 20°С, г/см ³	Вещественный состав, мас. %		
		асфальтены	смолы	масла
25	0.943	10.36	22.33	67.31
65	0.944	10.29	22.51	67.20
100	0.944	10.32	22.81	66.98

дуктов взаимодействия нефти и ИПС расчет содержания компонентов относительно массы навески смеси дает заниженные результаты, при этом фиксируются потери близкие к содержанию спирта в смеси (около 20%). Это свидетельствует о том, что на стадии разделения продуктов взаимодействия нефти и изопропанола основная часть спирта испаряется. В связи с этим для получения адекватных данных по составу образцов, масса навески смеси пересчитывалась на массу содержания нефти в смеси, путем умножения массы навески смеси на 0.8.

Доверительный интервал значений по содержанию асфальтенов и смол в образцах не превышает ± 0.15 и 0.30 мас. % соответственно.

ИК-спектры асфальтенов регистрировались с использованием ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 ("СИМЕКС"). Для анализа применялась приставка *PRIZE* в режиме регистрации спектров двойного прохождения излучения через микрообразец, раскатанный на зеркальной подложке. Обработка спектров проводилась в прилагаемом к оборудованию программном обеспечении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идея исследования основана на том, что в структуре смолисто-асфальтеновых веществ нефти присутствует значительное количество различных функциональных групп, в том числе карбоксильных, которые обеспечивают образование межмолекулярных взаимодействий при агрегации асфальтенов. В связи с этим предполагается, что при взаимодействии компонентов нефти с ИПС в структуру асфальтенов возможно встраивание алкильных и алкоксильных фрагментов, которые способны повышать агрегативную стабильность асфальтенов, предотвращая тем самым их агрегацию. Использование различных катализаторов для обеспечения взаимодействия компонентов нефти и ИПС не представлялось возможным в связи с высокой реакционной способностью большинства каталитических агентов по отношению к высокомолекулярным компонентам нефти. При этом предполагалось, что в силу сложной молекулярной структуры смолисто-асфальтеновых веществ возможен эффект автокатализа, способствующий эффективному взаимо-

действию асфальтенов с ИПС. Также учитывалось и то, что асфальтены тяжелых нефтей обладают достаточно низкой термической стабильностью и способны деструктурировать при температурах 100–150°С [10], что может инициировать и повысить эффективность их взаимодействия с ИПС.

По данным табл. 3 видно, что термическая обработка исходной нефти в диапазоне температур 25–100°С не оказывает значительного влияния на ее плотность и вещественный состав.

Однако анализ результатов состава образцов нефти после температурной обработки указывает на слабовыраженную тенденцию увеличения содержания смолистых веществ и снижение выхода масел при повышении температуры нагрева нефти. Это может быть связано с описанной выше способностью высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей к термической деструкции при относительно низких температурах с преобразованием их состава и структуры.

Иная картина наблюдается при оценке влияния обработки нефти изопропанолом на плотность и состав образующихся продуктов. Так, с увеличением температуры процесса до 100°С плотность смеси нефть-изопропанол возрастает с 0.885 до 0.924 г/см³ (табл. 4). Причем обработка нефти ИПС при 25°С в течение 8 ч не влияет на плотность продукта, тогда как при повышении температуры наблюдаются значительные изменения.

Изменение плотности коррелирует с изменением состава продуктов обработки нефти изопропанолом. При 25°С не наблюдается значительных изменений состава нефтяной системы, однако с повышением температуры до 100°С содержание асфальтенов и смол возрастает практически на 1 и 3 мас. % соответственно. При этом ключевые изменения состава происходят при температурах 65–100°С. Так, в продуктах взаимодействия нефти и ИПС при 65°С впервые наблюдается возрастание количества смолистых веществ на 1.3 мас. % относительно исходной нефти, тогда как концентрация асфальтенов остается на прежнем уровне. С повышением температуры процесса до 100°С количество смол дополнительно возрастает на 1.5 мас. %, а содержание асфальтенов увеличивается практически на 1 мас. %.

Таблица 4. Влияние ИПС на состав и плотность исходной нефти при различных температурах

Температура и продолжительность обработки	Плотность при 20°C, г/см ³	Вещественный состав, мас. %		
		асфальтены	смолы	масла
25°C (0 ч)	0.885	10.53	22.34	67.13
25°C (8 ч)	0.885	10.75	22.73	66.52
65°C (8 ч)	0.901	10.54	24.06	65.40
100°C (8 ч)	0.924	11.34	25.56	63.10

По всей видимости, в температурном диапазоне 65–100°C происходит наиболее активное взаимодействие нефти с ИПС, приводящее к значительному увеличению содержания в системе высокомолекулярных компонентов. Это может быть обусловлено: 1) встраиванием в структуру смол и асфальтенов изопропиловых фрагментов с увеличением их средней молекулярной массы и, следовательно, повышением массовой доли в системе; 2) трансформацией масляных компонентов в высокомолекулярные соединения под действием изопропилового спирта.

Для оценки изменения параметров молекулярной структуры асфальтенов в процессе обработки нефти ИПС использовался метод ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры асфальтенов, выделенных из исходной нефти ($A_{исх}$), из смеси нефть-изопропанол сразу после гомогенизации (A_0), из продуктов обработки нефти ИПС при температурах 25 (A_{25}), 65 (A_{65}), 100°C (A_{100}) соответственно. Спектры имеют типичный вид нефтяных асфальтенов и в основном схожи между собой. Однако в области 1600–400 см⁻¹ наблюдаются некоторые различия, характеризующие изменения молекулярной структуры асфальтенов.

На основании результатов обработки ИК-спектров были рассчитаны спектральные коэффициенты, подтверждающие закономерности изменения структуры асфальтеновых молекул: D_{1610}/D_{1465} — условное содержание ароматических структур; D_{725}/D_{1465} — условное содержание пара-

финовых структур; D_{1380}/D_{1465} — коэффициент разветвленности (условное содержание СН₃-групп). По данным табл. 2 видно, что при температурах обработки нефти ИПС 25–65°C структурные параметры асфальтенов изменяются незначительно, что соответствует данным по плотности и составу продуктов взаимодействия нефти и спирта в данном интервале температур. С повышением температуры процесса до 100°C в структуре асфальтенов существенно возрастает условное содержание парафиновых фрагментов, а коэффициент разветвленности увеличивается в 3 раза по сравнению с исходными асфальтенами. При этом условное содержание ароматических структур практически не меняется.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом при температурах 65–100°C происходят химические превращения, связанные со встраиванием алкильных и алкоксильных фрагментов в структуру асфальтеновых молекул. Таким образом установлено, что изопропиловый спирт является алкилирующим реагентом для нефтяных асфальтенов при температурах 65–100°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования показано, что термическая обработка тяжелой нефти в диапазоне температур 25–100°C в течение 8 ч без добавления ИПС не оказывает влияния на ее состав и плотность. При термической обработке нефти в присутствии изопропанола в течение 8 ч с увеличением температуры процесса с 25 до 100°C плотность образующихся продуктов возрастает с 0.885 до 0.924 г/см³. Это сопровождается повышением содержания асфальтенов и смол в продуктах взаимодействия нефти и ИПС практически на 1 и 3 мас. % соответственно. При этом ключевые изменения состава и свойств нефтяной системы происходят в диапазоне 65–100°C.

Установлено, что при обработке нефти изопропанолом при температурах 65–100°C в структуре асфальтенов существенно возрастает условное содержание парафиновых фрагментов, а коэффициент разветвленности увеличивается в 3 раза

Таблица 5. Изменение структурных параметров асфальтенов при обработке нефти ИПС

Образец	Спектральный коэффициент		
	D_{1610}/D_{1465}	D_{725}/D_{1465}	D_{1380}/D_{1465}
$A_{исх}$	0.98	0.62	0.32
A_0	1.02	0.53	0.32
A_{25}	1.01	0.98	0.29
A_{65}	0.98	1.59	0.84
A_{100}	0.97	2.19	0.93

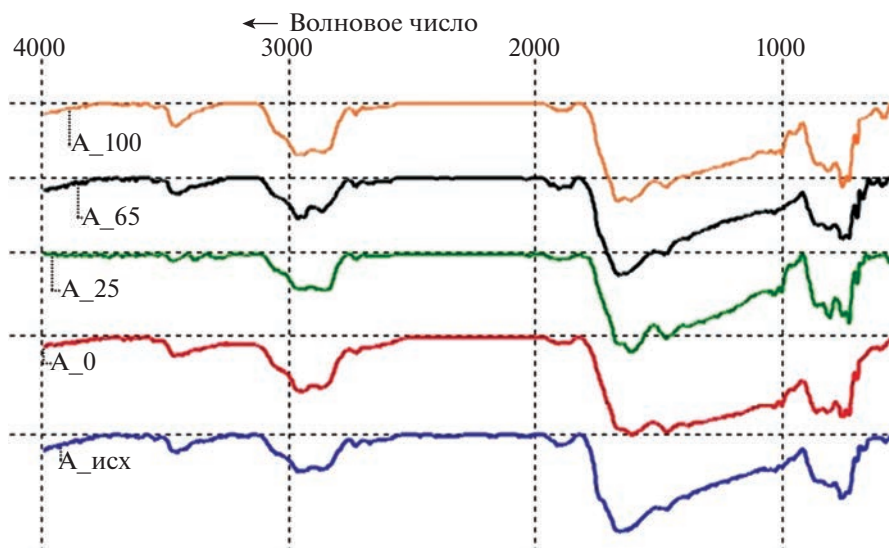


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов до и после обработки нефти ИПС при различных температурах.

по сравнению с исходными асфальтенами. При этом условное содержание ароматических структур практически не меняется. Полученные данные доказывают протекание химических реакций между молекулами асфальтенов и ИПС, представляющие собой встраивание алкильных (изо-пропильных) фрагментов в структуру асфальтенов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование состава и свойств тяжелых нефтяных систем выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Исследование состава продуктов взаимодействия нефти и ИПС, а также структуры асфальтенов методом ИК-спектроскопии выполнено за счет гранта Российского научного фонда и правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры № 22-23-20200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O. C., Gross L. // J. Amer. Chem. Soc. 2015. V. 137. No. 31. P. 9870. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034. [Russ. Chem. Rev, 2011, vol. 80, no. 10, p. 993. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH0004174>].
3. Rogel E., Ovalles C., Moir M. // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. No. 8. P. 4369. <https://doi.org/10.1021/ef100478y>
4. Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. No. 7. P. 3125. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
5. Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N.T., Fatt Y.Y., Chail J.C., Goharzadeh A., Vargas F.M., Biswal S.L. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. No. 11. P. 11660. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01827>
6. Rogel E. // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. No. 2. P. 472. <https://doi.org/10.1021/ef100912b>
7. Ovalles C., Rogel E., Morazan H., Moir M.E. // Fuel. 2016. Vol. 180. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.084>
8. Cagniant D., Nosyrev I., Cebolla V., Vela J., Membrado L., Gruber R. // Fuel. 2001. Vol. 80. P. 107. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00041-7)
9. Prado G H.C., de Klerk A. // Energy Fuels. 2015. Vol. 29. No. 8. P. 4947. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01292>
10. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 2. С. 172. [Petroleum Chemistry, 2021, vol. 61, no. 2, p. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052>