

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/ChUR2019163

Изменение состава остаточных фракций и структуры молекул асфальтенов в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти

Д. С. КОРНЕЕВ^{1,2}, Г. С. ПЕВНЕВА¹, А. К. ГОЛОВКО^{1,2}¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: KorneevDS@ipgg.sbras.ru

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН,
Новосибирск (Россия)

(Поступила 21.05.19)

Аннотация

Исследованы изменения состава остаточных фракций и структуры молекул асфальтенов в процессе первичной переработки тяжелой нефти. Установлено, что процесс атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти сопровождается образованием дополнительных количеств (более 20 мас. %) смолисто-асфальтеновых веществ. Инициирование термических превращений нефтяных компонентов происходит в кубовом остатке на стадии получения мазута за счет деструкции преимущественно серосодержащих фрагментов асфальтеновых молекул. Показано, что при отборе фракции н.к.–350 °С происходит деструкция и отщепление насыщенных фрагментов асфальтенов со снижением содержания в них нафтенового и парафинового углерода на 5.5 и 1.7 % соответственно. Реакции рекомбинации между образующимися макрорадикалами асфальтеновых молекул способствуют увеличению их фактора ароматичности на 7.2 % и средней молекулярной массы (СММ) на 190 а.е.м. Отбор фракции 350–450 °С приводит к снижению СММ асфальтенов на 425 а.е.м. с незначительным перераспределением углерода по различным структурным фрагментам.

Ключевые слова: тяжелая нефть, первичная переработка, перегонка, мазут, гудрон, нефтяные остатки, асфальтены, состав, структура

ВВЕДЕНИЕ

Современная мировая нефтедобыча характеризуется возрастанием доли тяжелых нефтей и природных битумов в связи со снижением запасов легкого углеводородного сырья [1, 2]. Однако тяжелые и битуминозные нефти содержат в значительных количествах высокомолекулярные полициклические ароматические соединения – асфальтены, обогащенные гетероатомами и микроэлементами, а также обладающие склонностью к самоассоциации и образованию крупных надмолекулярных структур [3, 4]. Высокое содержание асфальтенов и особенности

их химической природы обуславливают проблемы переработки тяжелого углеводородного сырья [2]. В связи с этим необходимо создание новых и оптимизация существующих способов его переработки, в основу которых должны закладываться закономерности поведения асфальтенов в термических, каталитических и гидрогенизационных процессах, активно исследуемые в настоящее время [5–10]. Известно, что уже при 100–200 °С молекулы асфальтенов склонны к деструкции с разрывом ковалентных связей [11–13]. При этом образуются значительные количества газа, масел и смол, а молекулярная структура асфальтенов существенно изменя-

ется [12–15]. Полученные данные указывают на высокую реакционную способность молекул асфальтенов в низкотемпературных процессах, что подтверждается заметным изменением их молекулярной массы и перераспределением атомов углерода между ароматическими и насыщенными структурными фрагментами на стадии отбора бензиновой и дизельной фракций в процессе первичной переработки тяжелых нефтей [16]. Это обуславливает необходимость углубленного исследования превращений асфальтенов в процессах первичной переработки нефти, а также их влияния на состав образующихся продуктов. Недостаточная изученность данных аспектов затрудняет поиск способов оптимизации базовых процессов переработки тяжелых нефтей.

Цель данной работы – исследование изменений состава остаточных фракций и структуры молекул асфальтенов в процессах атмосферной и вакуумной перегонки тяжелой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось на примере асфальтенов, выделенных из нефти Усинского месторождения, остатка атмосферно-вакуумной перегонки усинской нефти (мазут), остатка вакуумной перегонки мазута (гудрон). Нефтяные остатки получены в лабораторных условиях путем фракционирования исходной нефти по ГОСТ 11011–85 с использованием аппарата АРН-2 (Россия). Температура начала кипения (н.к.) нефти составляет 156 °С. Отбор фракций, выкипающих в диапазоне 156–180 °С, проводился при атмосферном давлении в течение 25 мин. При этом максимальная температура куба аппарата АРН-2 достигала 280 °С. Следующая фракция с пределами кипения 180–320 °С получена в течение 152 мин при остаточном давлении $1.6 \cdot 10^3$ Па, что соответствует фактической температуре 65–180 °С. При этом температура куба колонны не превышала 250 °С. Далее в системе устанавливалось остаточное давление $2.7 \cdot 10^2$ Па, при котором последовательно отбирались фракции 320–350 °С (32 мин) и 350–450 °С (172 мин). Фактические температуры кипения фракций, отобранных при остаточном давлении $2.7 \cdot 10^2$ Па, составляли 120–150 и 150–250 °С соответственно. На завершающей стадии фракционирования максимальная температура кубового остатка составляла 290 °С. Образец мазута отбирался из куба аппарата

АРН-2 после удаления фракции 320–350 °С, гудрона – после удаления фракции 350–450 °С.

Определение плотности нефти и нефтяных остатков при 20 °С проводилось пикнометрическим методом по ГОСТ 3900–85. Для мазута и гудрона получены значения плотности при 50 °С, на основании которых рассчитана их плотность при 20 °С в соответствии с ГОСТ 3900–85.

Определение компонентного состава нефти и нефтяных остатков проводилось по следующей методике. Асфальтены выделялись путем добавления к навеске нефтяной дисперсной системы (НДС) 40-кратного массового избытка *n*-гексана и выдерживания смеси в темном месте в течение 1 сут. Образующийся асфальтовый осадок фильтровался через бумажный фильтр и очищался от мальтенов (смолы + масла) в аппарате Сокслета в течение 16–18 ч *n*-гексаном до обесцвечивания растворителя, проходящего через слой асфальтенов. Очищенные асфальтены извлекались из фильтра хлороформом, после чего растворитель упаривался, и асфальтены сушились до постоянной массы. Мальтены, полученные в процессе фильтрования асфальтенов и извлеченные с их поверхности в аппарате Сокслета, объединялись и разделялись на масла и смолы методом жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле. Масла элюировались *n*-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола, находящихся в равном объемном соотношении. Из полученных растворов удалялись *n*-гексан и этанол-бензольная смесь соответственно, после чего масла и смолы доводились до постоянной массы.

Определение элементного состава НДС и выделенных из них асфальтенов проводилось с использованием анализатора Vario el Cube CHNSO (Германия) методом сжигания образца при 1200 °С и хроматографическим анализом образующихся газов.

Средние молекулярные массы (СММ) асфальтенов измерялись криоскопическим методом в нафталине с использованием прибора “Крион”, разработанного в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН). Концентрация асфальтовых веществ в нафталине составляла 0.5 мас. %

Спектры ЯМР ^1H асфальтенов регистрировались с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (США), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Концентрация асфальтенов в CDCl_3 составляла 1 мас. %.

На основании результатов элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и определения

СММ асфальтенов рассчитаны структурные параметры их усредненных молекул методом структурно-группового анализа (СГА) [17], разработанного в ИХН СО РАН. Среди рассчитанных методом СГА параметров макромолекул асфальтенов в работе представлены следующие:

- 1) f_a, f_n, f_{π} – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно;
- 2) $K_a, K_{нас}$ – число ароматических и насыщенных колец в усредненной макромолекуле соответственно;
- 3) C_{π} – количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом при исследовании превращений асфальтенов в процессах первичной переработки нефти является изучение состава нефти и нефтяных остатков. Из данных табл. 1 следует, что в ряду нефть → мазут → гудрон закономерно снижается содержание масел с 73.9 до 28.0 мас. % и увеличивается содержание смол и асфальтенов с 18.0 до 53.5 мас. % и с 8.1 до 18.5 мас. % соответственно. В связи с этим плотность мазута и гудрона на 0.017 и 0.028 г/см³ соответственно выше, чем нефти.

Для оценки протекания химических реакций в процессе атмосферной и вакуумной перегонки нефти представляет интерес сравнительный ана-

лиз расчетного содержания смол и асфальтенов в мазуте и гудроне с реальным (экспериментально определенным) количеством смолисто-асфальтеновых веществ в данных нефтяных остатках. Учитывая исходный компонентный состав нефти, а также плотность и объемную долю остаточных нефтяных фракций >350 и >450 °С, можно рассчитать содержание в них смол и асфальтенов по формуле:

$$w_p = \frac{w_n}{(\varphi_{\phi} \cdot \rho_{\phi})}$$

где w_p – расчетная массовая доля компонента в остаточной фракции; w_n – массовая доля компонента в исходной нефти; φ_{ϕ} – объемная доля остаточной фракции; ρ_{ϕ} – плотность остаточной фракции при 20 °С, г/см³.

Поскольку смолисто-асфальтеновые вещества являются высокомолекулярными и, следовательно, нелетучими, их расчетное и реальное содержание в нефтяных остатках должно быть весьма близким при условии термической стабильности всех компонентов нефти в заданном технологическом режиме и отсутствия химических реакций между ними. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических данных о компонентном составе нефтяных остатков показал, что доля асфальтенов в составе мазута и гудрона выше расчетных значений на 1.2 и 2.9 мас. % соответственно. При этом разность рассчитанного и реального содержания смолистых веществ в мазуте и гудроне составляет 4.3 и 18.9 мас. % соответственно (рис. 1). Непропорциональное увеличение количества асфальтенов в нефтяных остатках относительно исходной нефти можно было бы связать с изменением химического состава дисперсионной среды, из

ТАБЛИЦА 1

Состав и физико-химические свойства НДС

Параметр	Нефтяная дисперсная система		
	Нефть	Мазут	Гудрон
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.967	0.984	0.995
Фракционный состав, об. %:			
н.к.–180 °С	3.1	0	0
180–350 °С	23.2	0	0
350–450 °С	21.4	29.0	0
>450 °С	52.3	71.0	100
Компонентный состав, мас. %:			
масла	73.9	58.5	28.0
смолы	18.0	29.1	53.5
асфальтены	8.1	12.4	18.5
Элементный состав, мас. %:			
H/C _{ат}	1.68	1.34	1.34
N	0.63	0.78	0.93
S	1.98	1.95	1.96
O	0.47	0.62	0.53

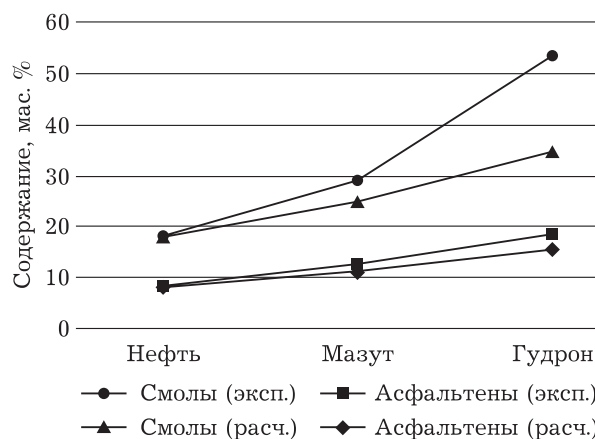


Рис. 1. Экспериментальное и расчетное содержание смол и асфальтенов в кубовом остатке атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти.

которой выделены асфальтены, и, как следствие, с изменением их надмолекулярной структуры, в т. ч. с различным содержанием адсорбированных и окклюдированных ими соединений. Однако столь существенный прирост смол в процессе первичной переработки нефти однозначно указывает на интенсивное протекание химических реакций между компонентами НДС. Вероятно, смолисто-асфальтеновые вещества, как наиболее нестабильные и реакционноспособные соединения нефти, выступают в роли инициаторов и наиболее активных участников термических превращений нефтяных компонентов по радикально-цепному механизму. Дополнительным доказательством термодеструктивных процессов при получении гудрона является изменение элементного состава НДС. Так, атомное отношение $H/C_{ат}$ в мазуте закономерно ниже, чем в нефти, на 0.34 в связи с отгонкой наиболее легких фракций, обогащенных водородом. При этом отношение $H/C_{ат}$ в мазуте и гудроне равно и составляет 1.34, что свидетельствует о перераспределении водорода между фракцией 350–450 °С и кубовым остатком в процессе вакуумной перегонки мазута. Содержание серы в исследуемых НДС практически равно и колеблется в диапазоне 1.95–1.98 мас. % При условии, что серосодержащие компоненты нефти являются термически стабильными и нелетучими, доля серы в нефтяных остатках должна быть существенно выше. Безусловно, в процессе перегонки нефти значительное количество

серы может удаляться в составе летучих фракций, однако в данных термобарических условиях имеет место деструкция лабильных сернистых фрагментов в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ [12, 13, 15], способствующая дополнительному удалению серы из нефтяных остатков. Обращает на себя внимание, что содержание кислорода в мазуте выше, чем в исходной нефти и гудроне на 0.15 и 0.09 мас. % соответственно. Это может свидетельствовать о концентрировании кислородсодержащих соединений в кубовом остатке в процессе получения мазута, значительная часть которых впоследствии удаляется в составе фракции 350–450 °С. Нелинейное изменение содержания кислорода в исследуемых НДС с увеличением глубины отбора фракций также может быть связано с относительной стабильностью кислородсодержащих фрагментов высокомолекулярных нефтяных компонентов (в основном смол и асфальтенов) в процессе получения мазута и их последующей деструкцией и удалением в процессе отбора фракции 350–450 °С. В ряду нефть → мазут → гудрон наблюдается линейное увеличение содержания азота с 0.63 до 0.93 мас. %, что обусловлено наличием азота в составе преимущественно стабильных ароматических структур молекул смол и асфальтенов, концентрирующихся в кубовом остатке.

Таким образом, в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти дополнительно образуется более 20 мас. % смолисто-асфальтеновых веществ за счет интенсивного протекания химических реакций между компонентами НДС, что недопустимо с точки зрения рационального использования углеводородного сырья.

Принимая во внимание, что инициаторами термодеструкции компонентов нефти в процессе атмосферно-вакуумной перегонки должны быть наиболее реакционноспособные смолисто-асфальтеновые вещества, представляет интерес изучение направленности и глубины превращений их молекулярной структуры. Исследование изменений структурно-группового состава высокомолекулярных гетероорганических соединений нефти проводилось на примере асфальтенов как наиболее сложных компонентов НДС. Из данных табл. 2 следует, что основными общими направлениями превращений асфальтенов в процессе первичной переработки нефти являются увеличение фактора ароматичности и снижение доли нафтенового и парафинового углерода, что подтверждает интенсивную деструкцию асфальтеновых молекул. Такие изменения

ТАБЛИЦА 2

Структурно-групповой состав асфальтенов нефти, мазута и гудрона

Параметр	Асфальтены		
	нефти	мазута	гудрона
СММ, а.е.м.	1600	1790	1365
Элементный состав, мас. %:			
$H/C_{ат}$	1.12	1.08	1.02
N	1.16	1.58	1.80
S	3.00	2.49	2.23
O	4.41	4.40	3.84
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, отн. %:			
f_a	34.0	41.2	42.2
f_n	59.3	53.8	53.6
f_p	6.7	5.0	4.2
Количество колец и атомов углерода в парафиновых фрагментах, ед.:			
K_a	9.4	12.8	10.0
$K_{нас}$	21.1	19.2	17.7
C_n	7.5	6.3	4.1

структурно-группового состава асфальтенов в термодеструктивных процессах закономерны, однако необходимо отметить некоторые особенности динамики данных изменений. Так, содержание атомов углерода в ароматических фрагментах молекул асфальтенов мазута (АМ) на 7.2 % выше, чем в молекулах асфальтенов нефти (АН). Содержание нафтенового и парафинового углерода в АМ ниже, чем в АН, на 5.5 и 1.7 % соответственно. При этом СММ асфальтенов в процессе получения мазута увеличилась на 190 а.е.м. Это свидетельствует о том, что, несмотря на интенсивную деструкцию и отщепление насыщенных фрагментов асфальтеновых молекул при отборе фракции н.к.–350 °С, реакции рекомбинации образующихся макрорадикалов преобладают и во многом способствуют значительному увеличению фактора ароматичности асфальтенов. Дальнейшие термические превращения молекул асфальтенов при получении гудрона приводят к незначительным изменениям в распределении атомов углерода по структурным фрагментам. Значения f_a , f_n и f_p для АМ и асфальтенов гудрона (АГ) различаются не более чем на 1 %. Однако СММ АГ на 425 а.е.м. ниже СММ АМ, что указывает на существенное разрушение углеродного скелета молекул асфальтенов. Таким образом, в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти число ароматических циклов в средней молекуле асфальтенов увеличивается на 3–4 ед. при отборе фракции н.к.–350 °С и затем снижается на 3 ед. при получении гудрона. При этом число насыщенных циклов в средней молекуле асфальтенов снижается линейно на 3–4 ед., а алкильное обрамление молекулы становится беднее на 3–4 атома углерода.

Изменение содержания гетероэлементов в ряду нефть → мазут → гудрон соответствует изменению элементного состава асфальтенов в процессе первичной переработки тяжелой нефти. Так, доля азота в асфальтенах увеличивается с 1.16 (АН) до 1.80 мас. % (АГ), тогда как содержание серы и кислорода снижается на 0.77 и 0.57 мас. % соответственно. Очевидно, азотсодержащие фрагменты асфальтеновых молекул, как правило, стабильны в данных условиях, в то время как серо- и кислородсодержащие структуры подвержены интенсивной деструкции. При этом функциональные группы, содержащие серу, удаляются из состава асфальтенов уже на стадии получения мазута, в отличие от кислородсодержащих фрагментов, удаление которых наблюдается при отборе фракции 350–450 °С.

Учитывая термобарический режим в колонне атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти, а также характер изменения состава исследуемых НДС и структуры их высокомолекулярных соединений, можно сделать вывод, что главным фактором, ответственным за столь существенные превращения нефтяных компонентов и новообразование смолисто-асфальтеновых веществ, является продолжительность процесса. Результаты исследования позволяют предположить, что активное инициирование термодеструкции компонентов нефти происходит на стадии получения мазута, когда температура кубового остатка впервые достигает максимального значения (280 °С). В дальнейшем процесс ведется при остаточном давлении и пониженной температуре вплоть до завершающей стадии отбора фракции 350–450 °С, где температура кубового остатка вновь достигает высоких значений (290 °С). Следовательно, ключевую роль в изменении состава остаточных нефтяных фракций и молекулярной структуры асфальтенов играет продолжительность первичной переработки нефти. Полученные данные необходимо учитывать при создании ресурсоэффективных способов переработки тяжелых нефтей и природных битумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что процесс атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти сопровождается образованием дополнительных количеств (более 20 мас. %) смолисто-асфальтеновых веществ. Инициирование термических превращений компонентов тяжелой нефти происходит в кубовом остатке на стадии получения мазута. Период интенсивных химических реакций, протекающих по радикально-цепному механизму, наблюдается в кубовом остатке на стадии получения гудрона со значительным новообразованием смол и асфальтенов. Показано, что при отборе фракции н.к.–350 °С происходит деструкция и отщепление насыщенных фрагментов асфальтенов со снижением содержания в них нафтенового и парафинового углерода на 5.5 и 1.7 % соответственно и увеличением фактора ароматичности асфальтенов на 7.2 %. При этом образующиеся макрорадикалы активно вступают в реакции рекомбинации, в результате чего СММ асфальтенов возрастает на 190 а.е.м. Отбор фракции 350–450 °С приводит к незначительному изменению

содержания углерода в различных структурных фрагментах асфальтеновых молекул, однако их СММ снижается на 425 а.е.м. Азотсодержащие фрагменты молекул асфальтенов, как правило, стабильны в процессе первичной переработки нефти, тогда как лабильные сернистые структуры являются инициаторами термических превращений нефтяных компонентов на стадии получения мазута, а кислородсодержащие начинают активно участвовать в термодеструктивных процессах на стадии получения гудрона.

Таким образом, применение традиционных технологий первичной переработки нефти к тяжелому углеводородному сырью не обеспечивает его рационального использования, что обуславливает необходимость модернизации технологии атмосферно-вакуумной перегонки тяжелых нефтей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Искрицкая Н. И., Макаревич В. Н. // Георесурсы. 2014. № 4 (59). С. 35–39.
- 2 Ancheyta H. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2013. XXIII. 524 p.
- 3 Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Al-lenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A. G., Rodgers R. P., Mullins O. C., Solbakken T. // Oilfield Review. 2007. Vol. 19, No. 2. P. 22–43.
- 4 Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
- 5 Pevneva G. S., Golovko A. K., Korneev D. S., Levashova A. I. // Proc. Chem. 2014. Vol. 10. P. 15–19.
- 6 Rueda-Velasquez R. I., Freund H., Qian K., Olmstead W. N., Gray M. R. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. P. 1817–1829.
- 7 Kayukova G. P., Kiyamova A. M., Romanov G. V. // Petroleum Chem. 2012. Vol. 52, No. 1. P. 5–14.
- 8 Свириденко Н. Н., Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 1. С. 79–84.
- 9 Свириденко Н. Н., Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 4. С. 427–434.
- 10 Nguyen N. T., Park S., Jung J., Cho J., Lee C. W., Park Y.-K. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. Vol. 61. P. 32–38.
- 11 Naghizada N., Prado G. H. C., de Klerk A. // Energy & Fuels. 2017. Vol. 31, No. 7. P. 6800–6811.
- 12 Grin'ko A. A., Golovko A. K. // Petroleum Chem. 2014. Vol. 54, No. 1. P. 42–47.
- 13 Korneev D. S., Pevneva G. S., Golovko A. K. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. Vol. 12, No. 1. P. 101–117.
- 14 Korneev D. S., Melenevskii V. N., Pevneva G. S., Golovko A. K. // Petroleum Chem. 2018. Vol. 58, No. 3. P. 179–185.
- 15 Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головки А. К. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 2. С. 225–230.
- 16 Копытов М. А., Головки А. К. // Petroleum Chem. 2017. Vol. 57, No. 1. P. 39–47.
- 17 Golovko A. K., Kamyranov V. F., Ogorodnikov V. D. // Russ. Geology and Geophysics. 2012. Vol. 53, No. 12. P. 1374–1381.