
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/KhUR20180214

**Изменения состава и структуры асфальтенов нефти
Усинского месторождения в процессе последовательного
ступенчатого термического разложения**Д. С. КОРНЕЕВ¹, Г. С. ПЕВНЕВА¹, А. К. ГОЛОВКО^{1,2}¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия

E-mail: korneev@ipc.tsc.ru

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия

(Поступила 07.11.17)

Аннотация

Исследованы изменения состава и структуры макромолекул асфальтенов Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения при температурах 120, 230, 370 °С. Получены данные о компонентном составе продуктов термолиза, описаны изменения структурно-групповых характеристик средних молекул асфальтенов в процессе термообработки. Установлено, что до 230 °С реакции деструкции асфальтенов преобладают над реакциями конденсации, тогда как выше 230 °С доминируют реакции уплотнения. Показано, что в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов нефти Усинского месторождения склонность гетероатомов к накоплению в продуктах уплотнения возрастает в ряду S → N → O.

Ключевые слова: тяжелая нефть, ступенчатый термолиз, асфальтены, состав, структура, структурно-групповой анализ

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяное сырье традиционно является одним из важнейших сегментов мирового и российского топливно-энергетического комплекса [1]. На современном этапе развития нефтяной промышленности наблюдается тенденция перехода от легкого углеводородного сырья к тяжелой нефти и природным битумам [2–4]. Основные проблемы при добыче и переработке тяжелого углеводородного сырья связаны с высоким содержанием в нем высокомолеку-

лярных гетероорганических веществ – асфальтенов [2]. Очевидно, что без понимания химической природы асфальтенов крайне затруднительно прогнозировать их поведение в промышленных процессах и разрабатывать эффективные подходы к добыче и переработке тяжелых и битуминозных нефтей.

В настоящее время активно исследуются состав, свойства и структура молекул и агрегатов асфальтенов [5]. Одним из важнейших направлений в изучении структурной организации асфальтеновых веществ является раз-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства усинской нефти

| ρ_{20} , кг/м ³ | v_{20} , м ² /с | Элементный состав, мас. % | | | | | Вещественный состав, мас. % | | |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----------------------------|-------|------------|
| | | С | Н | N | S | O | Масла | Смолы | Асфальтены |
| 966.7 | 3.9 | 84.9 | 12.0 | 0.6 | 2.0 | 0.5 | 73.9 | 18.0 | 8.1 |

деление их на фракции за счет различной растворимости и сорбционной способности компонентов, входящих в состав асфальтенов, и последующий анализ полученных фракций с использованием комплекса физико-химических методов [6–10]. Кроме того, значительное внимание уделяется исследованию состава и структуры молекул и агрегатов асфальтенов методом термической и термокаталитической деструкции [11–14], а также направленности их трансформации в процессах крекинга тяжелых нефтяных систем [15, 16]. Несмотря на активные исследования молекул и агрегатов асфальтенов, природа их существования и поведения изучена недостаточно глубоко, в связи с чем актуально продолжение теоретической и экспериментальной работы для получения новых и систематизации имеющихся данных о составе, структурной организации и термической стабильности асфальтенов.

Цель данной работы – исследование изменений состава и структуры молекул асфальтенов Усинского месторождения в процессе ступенчатого термолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов выделены асфальтены из тяжелой высоковязкой нефти

Усинского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (табл. 1).

Асфальтены выделяли по стандартной методике путем добавления к навеске нефти 40-кратного избытка *n*-гексана и выдерживания смеси в течение 1 сут в темном месте. Будучи веществами, нерастворимыми в низших алканах [2], асфальтены выпадали в осадок, который отделялся от раствора методом фильтрации. Выделенные из нефти исходные асфальтены очищались *n*-гексаном от сорбированных масел и смол в аппарате Сокслета. Максимально возможная степень очистки асфальтенов считалась достигнутой, когда растворитель, многократно проходящий через слой асфальтенов, становился бесцветным, что определялось как отсутствие в их составе мальтенов (масла + смолы). Очищенные асфальтены освобождались от растворителя и сушились до постоянной массы.

Характеристики асфальтенов Усинского месторождения установлены с помощью структурно-группового анализа (СГА) [17], разработанного в ИХН СО РАН, который позволяет количественно оценить средние структурно-групповые параметры веществ и на основании полученных данных описать их усредненную гипотетическую молекулу (табл. 2).

Структурно-групповой анализ базируется на данных об элементном составе, молекуляр-

ТАБЛИЦА 2

Характеристика средней молекулы исходных асфальтенов усинской нефти

| ММ, а. е. м. | Элементный состав, мас. % | | | | | Распределение атомов углерода, % | | | | m_a , ед. | Количество углеродных атомов разного типа, ед. | | | | | Кольцевой состав, ед. | | |
|-----------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|----------------------------------|-------|----------|-------|----------------|--|----------|------------|------------|-------|-----------------------|-----------|--|
| | С | Н | N | S | O | f_a | f_n | f_{II} | C_a | | C_n | C_{II} | C_α | C_γ | K_o | K_a | $K_{нас}$ | |
| 1600 | 83.6 | 7.8 | 1.2 | 3.0 | 4.4 | 42.1 | 52.7 | 5.2 | 3.3 | 47.0 | 58.7 | 5.8 | 16.5 | 5.8 | 26.0 | 11.5 | 14.5 | |

Примечание. ММ – молекулярная масса; f_a, f_n, f_{II} – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и алифатических фрагментах соответственно; C_a, C_n, C_{II} – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых, алифатических фрагментах соответственно; C_α, C_γ – количество атомов углерода в α -положении по отношению к ароматическим ядрам и гетерофункциональным (C_α), а также в терминальных метильных группах (C_γ); m_a – количество структурных блоков в средней молекуле; $K_o, K_a, K_{нас}$ – общее число колец в средней молекуле, число ароматических и насыщенных циклов соответственно.

ной массе образца и H^1 ЯМР-спектроскопии. Элементный состав асфальтенов определялся с помощью анализатора CHNS Vario EL Cube. Молекулярная масса измерялась криоскопическим методом в нафталине. H^1 ЯМР-спектры регистрировались с помощью Фурье-спектрометра Avance-AV-300 (растворитель – $CDCl_3$, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1 % концентрации веществ.

Средняя молекулярная масса асфальтенов усинской нефти составляет 1600 а. е. м. Согласно данным СГА, усредненная молекула исходных асфальтенов представляет собой три структурных блока, состоящих из 11–12 ароматических и 14–15 нафтеновых циклов, имеющих в своем окружении до шести алифатических атомов углерода (см. табл. 2). В составе асфальтеновых молекул в значительных количествах присутствуют гетероатомы (S, N, O) с суммарным содержанием 8,6 мас. %.

Для выбора температурного режима ступенчатого термолиза асфальтенов использовались данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При температурах 120, 230, 370 °С фиксируются пики эндотермических эффектов (рис. 1). Это может свидетельствовать о ступенчатом термическом разложении, обусловленном наличием в молекулах асфальтенов химических связей, различающихся по энергии. Выше 400 °С наблюдается зона интенсивных экзотермических эффектов, накладывающихся друг на друга, что, очевидно, связано с преобладанием реакций конденсации над крекингом. Таким образом, структурные изменения в молекулах асфальтенов при термолизе до 370 °С могут быть обусловлены, главным образом, процессами термической деструкции, а выше 400 °С – реакция-

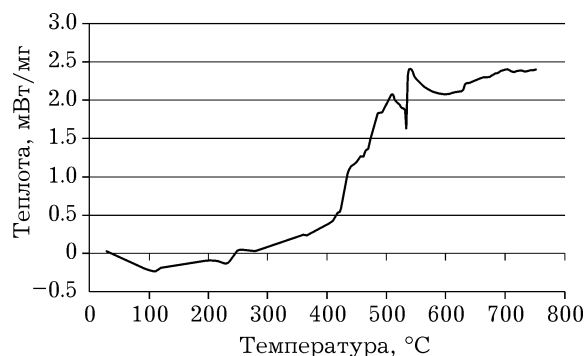


Рис. 1. ДСК асфальтенов Усинского месторождения.

ми конденсации с образованием значительного количества продуктов уплотнения. Опираясь на данные ДСК, в качестве ступеней термолиза выбраны температуры 120, 230, 370, 450, 550, 650 °С, при которых последовательно проводился термолиз асфальтенов с отводом продуктов на каждой стадии.

Исследование методом ДСК выполнено с использованием прибора Netzsch STA 449F3A-0010-M в интервале температур 30–750 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. Навеска образца составляла 8 мг. Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus.

Термическое разложение асфальтенов проводилось в закрепленной в печи кварцевой трубке объемом 25 см³ со скоростью нагрева 20 °С/мин. Навеска асфальтенов (3 г) загружалась в кварцевый тигель, который помещался в кварцевую трубку. Термолиз проходил в инертной среде в токе азота с объемной скоростью подачи 25–30 см³/мин до полного удаления продуктов реакций из зоны термолиза. Таким образом, проточный режим процесса позволял выводить образующиеся вещества из реакционной зоны и минимизировать протекание вторичных реакций. Летучие продукты термолиза поступали в конденсатор-холодильник, где выделялась жидкая фаза, тогда как газообразные продукты улавливались на выходе из холодильника. После термолиза асфальтены загружались в бумажный патрон и очищались *n*-гексаном от мальтенов в аппарате Сокслета, как описано выше. Далее их извлекали хлороформом, высушивали до постоянной массы и загружали в кварцевый тигель для проведения термолиза на следующей ступени. Оставшиеся в бумажном патроне нерастворимые продукты уплотнения – карбенокарбоиды (“кокс”) – сушили и доводили до постоянной массы. Отобранные во время термолиза и выделенные в процессе очистки асфальтенов мальтены объединяли и также высушивали до постоянной массы. Массу газа определяли по разности масс навески и образующихся жидких и твердых продуктов реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определен состав продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов Усинского месторож-

ТАБЛИЦА 3

Состав продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов

| Температура термолиза, °С | Состав, мас. % | | | | |
|------------------------------|----------------|----------|--------|-----------------------|-------|
| | Газ | Мальтены | “Кокс” | Остаточные асфальтены | Сумма |
| 120 | 0.2 | 6.7 | 0.0 | 93.1 | 100 |
| 230 | 8.6 | 19.6 | 5.0 | 59.9 | 93.1 |
| 370 | 3.9 | 17.5 | 38.5 | 0.0 | 59.9 |
| Общий выход | 12.7 | 43.8 | 43.5 | 0.0 | 100 |

дения (табл. 3), а также элементный состав, молекулярная масса и структурно-групповые характеристики средней молекулы асфальтенов (табл. 4). Следует отметить, что термолиз асфальтенов при 370 °С приводит к их полной конверсии, поэтому при температурах 450, 550, 650 °С эксперименты не проводились ввиду отсутствия объекта исследования.

Термолиз исходных асфальтенов при 120 °С сопровождается образованием 6.7 мас. % мальтенов и незначительного количества газообразных продуктов – 0.2 мас. % (см. табл. 3), что однозначно свидетельствует о термическом разложении асфальтенов. Нерастворимые

в CHCl_3 продукты уплотнения (“кокс”) отсутствуют на первой ступени термолиза асфальтенов. Анализ данных изменения структурно-группового состава (см. табл. 4) показал, что в ходе термолиза молекулярная масса средней молекулы асфальтенов возрастает на 360 а. е. м., в первую очередь, за счет увеличения на 15 ед. количества нафтеновых и ароматических колец. В результате средняя молекула остаточных асфальтенов (А120) представляет собой четыре структурных блока, что на один больше, чем у средней молекулы исходных асфальтенов (А0). При этом существенного изменения распределения атомов уг-

ТАБЛИЦА 4

Изменение структурно-групповых характеристик средней молекулы асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза

| Показатель | Образец | | |
|--|---------|------|------|
| | А0 | А120 | А230 |
| ММ | 1600 | 1960 | 1980 |
| <i>Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, отн. %</i> | | | |
| f_a | 42.1 | 41.4 | 47.9 |
| f_n | 52.7 | 53.9 | 49.0 |
| f_n | 5.2 | 4.7 | 3.1 |
| <i>Количество атомов углерода, ед.</i> | | | |
| C_a | 47.0 | 57.5 | 66.8 |
| C_n | 58.7 | 74.8 | 68.3 |
| C_n | 5.8 | 6.6 | 4.3 |
| C_α | 16.5 | 20.9 | 22.5 |
| C_γ | 5.8 | 6.6 | 4.3 |
| <i>Кольцевой состав, ед.</i> | | | |
| K_o | 26.0 | 41.1 | 46.0 |
| K_a | 11.5 | 14.3 | 16.8 |
| $K_{нас}$ | 14.5 | 26.7 | 29.2 |
| <i>Количество структурных блоков в средней молекуле, ед.</i> | | | |
| m_a | 3.3 | 4.0 | 4.4 |

лерода по структурным фрагментам не происходит: значения параметров f_a , f_n , f_{π} для А0 и А120 различаются примерно на 1 отн. %, что говорит о структурном подобии исходных молекул асфальтенов и фрагментов, присоединяющихся к ним. Другими словами, в ходе термических превращений асфальтенов при 120 °С сохраняется целостность структурных блоков исходных макромолекул и образующихся фрагментов. По данным элементного состава остаточных асфальтенов после термолиза при 120 °С, содержание С, Н, N и S снижается на 7, 12, 4 и 6 мас. % соответственно по отношению к их исходной массе в А0, а содержание кислорода остается практически неизменным. Учитывая, что в нефти и нефтепродуктах атомы азота находятся, главным образом, в составе термически стабильных пиррольных и пиридиновых циклических систем, очевидно, что термическое разложение исходных асфальтенов при 120 °С протекает за счет распада нестабильных серосодержащих структурных фрагментов. На основании полученных данных можно заключить, что в процессе термолиза при 120 °С молекулы асфальтенов претерпевают структурно-групповые изменения в результате: 1) термической деструкции лабильных алифатических серосодержащих структур с образованием 6.7 мас. % мальтенов и 0.2 мас. % газообразных продуктов; 2) присоединения крупных нафтеноароматических блоков через алифатические цепи с увеличением молекулярной массы на 360 а. е. м.

Последующее термическое разложение оставшихся после термолиза при 120 °С асфальтенов проводилось при 230 °С и сопровождалось практически 40 % конверсией исходных асфальтенов с образованием большого количества газа (8.6 мас. %), мальтенов (19.6 мас. %) и значительно меньшего количества коксоподобного остатка – 5.0 мас. % (см. табл. 3). Это свидетельствует о преобладании реакций крекинга асфальтенов, тогда как реакции конденсации вносят меньший вклад в образование продуктов термолиза. При этом остаточные асфальтены А230 характеризуются незначительным по сравнению с А120 (на 20 а. е. м.) увеличением средней молекулярной массы. При этом они претерпевают серьезные структурно-групповые изменения, в частности, на-

блюдаются уплотнение и ароматизация макромолекул А230. Так, среднее число структурных блоков увеличилось до 4–5 ед. за счет увеличения циклов на 5 ед., при этом вклад ароматических и нафтеновых колец практически одинаковый. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах снизилось на 2 ед. Об основных тенденциях в изменении строения асфальтеновых молекул в процессе ступенчатого термолиза можно судить по относительному распределению атомов углерода в структурных фрагментах: для А230 величина f_a выросла на 6.5 отн. %, а f_n и f_{π} уменьшились на 4.9 и 1.6 отн. % соответственно по сравнению с А120. Очевидно, что снижение показателей f_n и f_{π} обусловлено деструкцией алифатических цепей и нафтеновых циклов в асфальтеновых молекулах, в то время как ароматические кольца, по-видимому, стабильны при данной температуре. Неожиданными оказались данные о динамике изменений элементного состава асфальтенов: в молекуле А230 содержится 98.2 отн. % атомов кислорода от их исходного количества в А0. Практически половина исходной серы осталась в структуре А230, что, учитывая деструкцию сульфидных связей при 120 °С, указывает на ароматическую природу серосодержащих фрагментов А230. Около 30 отн. % азота также находится в составе молекул А230.

Термолиз остаточных асфальтенов А230 при температуре 370 °С приводит к их полной конверсии и образованию 3.9 % газа, 17.5 мас. % мальтенов и 38.5 мас. % “кокса”. Высокий выход нерастворимого коксоподобного остатка обусловлен пониженным потенциалом образования низкомолекулярных продуктов реакций по сравнению с высокомолекулярными из-за более уплотненной и ароматической структуры усредненной молекулы остаточных асфальтенов А230, подвергнутых термолизу при 370 °С. Таким образом, на третьей ступени термолиза асфальтенов реакции конденсации преобладают над реакциями распада.

Анализ динамики изменений элементного состава асфальтенов выявил тенденцию накопления кислорода в высокомолекулярных продуктах термолиза: его содержание в А230 составляет 98.2 % от исходного в А0, а в “коксе” К370 – 86.6 отн. % (табл. 5). Доля серы в

ТАБЛИЦА 5

Динамика удаления элементов из состава асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза, отн. %

| Элемент | Образец | | | |
|---------|---------|------|------|------|
| | A0 | A120 | A230 | K370 |
| C | 100 | 93.1 | 59.6 | 39.5 |
| H | 100 | 87.9 | 48.4 | 9.9 |
| N | 100 | 96.1 | 71.0 | 58.2 |
| S | 100 | 94.2 | 54.9 | 28.5 |
| O | 100 | 99.9 | 98.2 | 86.6 |

ряду A120 > A230 > K370 уменьшалась на 5.8, 39.3, 16.4 отн. % соответственно, что указывает на ее интенсивное удаление из асфальтенов при температуре термолиза 230 °С. Таким образом, 28.5 отн. % атомов серы остается в “коксе”. В процессе термолиза при 230 °С из асфальтенов также удаляется наибольшее количество азота (25.1 отн. %), а на следующей ступени термолиза – лишь 12.8 отн. %. Вместе с тем доля атомов азота в K370 значительно выше, чем серы (58.2 отн. %). На основании полученных данных установлено, что при термолизе асфальтенов нефти Усинского месторождения склонность гетероатомов к накоплению в продуктах уплотнения возрастает в ряду S → N → O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате последовательного ступенчатого термического разложения асфальтенов нефти Усинского месторождения показано, что до 230 °С реакции деструкции преобладают над реакциями конденсации, тогда как с дальнейшим повышением температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов уплотнения и доминируют реакции конденсации асфальтеновых макромолекул. Термолиз при 120 °С сопровождается распадом серосодержащих алифатических цепей с сохранением целостности нафтеноароматических структурных блоков. Асфальтены A120 представляют собой продукт взаимодействия алкильных радикалов исходных молекул и образующихся фрагментов, которые являются

структурными аналогами. Увеличение количества нафтеновых и ароматических колец на 15 ед. приводит к увеличению молекулярной массы A120 на 360 а. е. м. На следующей ступени термолиза (230 °С) происходит деструкция алифатических цепей и нафтеновых циклов, что выражается в уменьшении доли атомов углерода в нафтеновых (f_n) и алифатических (f_a) фрагментах на 4.9 и 1.6 отн. % соответственно и увеличении их доли в ароматических фрагментах (f_a) на 6.5 отн. %. Установлено, что в процессе последовательного ступенчатого термолиза асфальтенов нефти Усинского месторождения склонность гетероатомов к накоплению в продуктах уплотнения возрастает в ряду S → N → O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грунис Е. Б. // Геология нефти и газа. 2009. № 5. С. 2–9.
- 2 Ancheyta H. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. CRC. Taylor & Francis Group, 2013. XXIII. 524 p.
- 3 Muraza O., Galadima A. // Fuel. 2015. Vol. 157. P. 219–231.
- 4 Искрицкая Н. И., Макаревич В. Н. // Георесурсы. 2014. № 4 (59). С. 35–39.
- 5 Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson 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.
- 6 Bonoldi L., Flego C., Galasso G. // Energy Fuels. 2016. Vol. 30 (5). P. 3630–3636.
- 7 Sergun V. P., Kovalenko E. Y., Sagachenko T. A., Min R. S. // Petroleum Chem. 2014. Vol. 54, No. 2. P. 83–87.
- 8 Grinko A. A., Golovko A. K. // Petroleum Chem. 2011. Vol. 51, No. 3. P. 192–202.
- 9 Petrova L. M., Abbakumova N. A., Foss T. R., Romanov G. V. // Petroleum Chem. 2011. Vol. 51, No. 4. P. 252–256.
- 10 Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O. C., Gross L. // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137 (31). P. 9870–9876.
- 11 Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22, No. 1. P. 449–454.
- 12 Rueda-Velasquez R. I., Freund H., Qian K., Olmstead W. N., Gray M. R. // Energy and Fuels. 2013. Vol. 27. P. 1817–1829.
- 13 Kayukova G. P., Kiyamova A. M., Romanov G. V. // Petroleum Chem. 2012. Vol. 52, No. 1. P. 5–14.
- 14 Grin'ko A. A., Golovko A. K. // Petroleum Chem. 2014. Vol. 54, No. 1. P. 42–47.
- 15 Pevneva G. S., Golovko A. K., Korneev D. S., Levashova A. I. // Proc. Chem. 2014. Vol. 10. P. 15–19.
- 16 Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головки А. К. // Технологии нефти и газа. 2016. № 4. С. 24–32.
- 17 Golovko A. K., Kamyanov V. F., Ogorodnikov V. D. // Russ. Geology and Geophysics. 2012. Vol. 53, No. 12. P. 1374–1381.