

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.613

И. И. Гуссамов, С. М. Петров, Д. А. Ибрагимова,
Г. П. Каюкова, Н. Ю. Башкирцева

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: высоковязкая нефть, структурно-групповой состав, фракционный состав, свойства, n-d-M анализ, инфракрасная спектроскопия.

С применением методов n-d-M анализ, ИК-спектроскопии исследована тяжелая высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения. Показаны выходы фракций с начала кипения до 450°C и их физико-химические свойства. Физико-химические характеристики и структурно-групповой состав дистиллятных фракций нефти указывают на возможность получения из нее высококачественных базовых масел. Более половины высокомолекулярных компонентов, кипящих выше 350°C нефти приходятся на углеводородные компоненты масляных фракций (в среднем 54,5-68,3%).

Keywords: heavy viscosity oil, structural-group composition, fractional composition, properties, ndM analysis, IR spectroscopy.

Using ndM analysis method, IR spectroscopy, studied heavy viscosity oil of Ashalchinskiy field. Shown outputs fractions from initial boiling point to 450°C and the physico-chemical properties of fractions. Physico-chemical characteristics and structural-group composition of petroleum distillate fractions indicate the possibility of obtaining high quality base oils from it.

Высокие темпы развития нефтяной промышленности привели к быстрому истощению запасов высокопродуктивных залежей, к естественному истощению запасов действующих месторождений, увеличению доли трудноизвлекаемых запасов нефтей. В то время как стратегические цели развития Российской Федерации требуют сохранения высоких объемов добычи нефти. Решение этой задачи представляется возможным посредством освоения месторождений тяжелого углеводородного сырья – тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. Суммарная величина их запасов и ресурсов только по Республике Татарстан, по данным ТатНИПИнефть, составила 1415,46 млн. т., из которых 1121,45 млн. т прогнозируемые ресурсы категории Д₁ и 287,7 млн. т категорий С₁ и С₂ [1]. Из-за отсутствия положительного опыта промышленного освоения тяжелых нефтей и природных битумов, они до настоящего момента остаются не востребованными на рынке. Это объясняется в первую очередь тем, что фундаментальная научная база, использующаяся в современных технологиях нефтедобычи и нефтепереработке, создавалась, как правило, на основе традиционных нефтей, сильно отличающихся по своему составу и строению от трудноизвлекаемого тяжелого углеводородного сырья. Это делает невозможным автоматический перенос стандартных технологий, характерных для нефтяной отрасли к освоению нетрадиционных тяжелых углеводородных ресурсов [2]. В связи с этим исследования, проводимые в данной работе и направленные на изучение состава и свойств битуминозной нефти Ашальчинского

месторождения, являются важными и актуальными для разработки научных основ создания эффективных технологий её добычи и переработки.

Ашальчинское месторождение расположено на западном склоне Южно-Татарского свода, нефтемещающими породами являются песчаники с интенсивной степенью их пропитки углеводородным флюидом до 12-15% и более. Ашальчинское месторождение относится к сложным, насчитывая по разрезу 7 продуктивных горизонтов, которые в свою очередь подразделяются на пласты и пропластки. Толщина продуктивной части разреза достигает 31,7 м, с глубиной залегания от 48 до 124 м.

Продуктивными отложениями являются терригенные пласты-коллекторы девона (Н=1698 м), нижнего карбона (Н=1061,7-1064,4 м) и карбонатные породы девона (Н=1068,6 м) и среднего карбона (Н=769,1-795,6 м). В последние годы на опытном участке Ашальчинского месторождения отрабатывается технология парогравитационного воздействия на пласт, и уже добыто более 100 тыс. т углеводородного сырья.

Нефть Ашальчинского месторождения характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов – 11,7 %, смол – 35,8 % и асфальтенов – 6,7 %. Содержание ванадия в нефти 0,041 %, никеля 0,0112 %, общей серы 3,4 %. Плотность нефти в пределах месторождения изменяется от 0,951 до 1,070 г/см³, вязкость при температуре 15°C достигает 4063,8 мПа·с [3]. Температура начала кипения добытой нефти составляет 120°C, физико-химические свойства её узких фракций представлены в табл. 1 [4].

Таблица 1

Температура выкипания фракции, °С	Выход , % об.	Плотность при 20°С, г/см ³	Коэффициент преломле- ния, n_D^{20}	Молекул ярная масса, а. е. м.	Содер- жание серы, %	Вязкость, м ² /с			Индекс вязкости, ИВ
						при 20°С	при 50°С	при 100°С	
120-220	5	0,7773	1,4299	150	-	1,3	1,0	-	-
120-300	13	0,8400	1,4640	165	-	4,1	2,3	-	-
140-300	12	0,8601	1,4720	170	-	7,3	3,5	-	-
220-300	8	0,8616	1,4703	186	1,4	-	1,94	-	-
220-320	11	0,8673	1,4746	212	1,2	9,4	4,3	-	-
300-320	3	0,8928	1,4897	220	2,1	-	4,16	1,8	111
320-350	7	0,9009	1,4959	239	2,7	-	5,4	1,9	110
320-380	17	0,9241	1,5084	252	3,5	-	10,9	3,0	113
350-420	24,5	0,9405	1,5209	318	3,7	-	32,2	6,1	106
380-420	14,5	0,9515	1,5289	330	3,7	-	68,8	9,2	108
420-450	8	0,9581	1,5373	406	8,2	-	154,2	16,4	120

С увеличением температуры кипения, выход отдельных фракций увеличивается, при этом дистилляция битума выше 300°С при атмосферном давлении приводит к значительной деструкции высоко-молекулярных углеводородов. Для традиционных нефтей температура термической стабильности соответствует температурной границе между дизельной фракцией и мазутом и находится в пределах 350°С. Бензиновая фракция 120-180°С в исследуемой нефти практически отсутствует.

С увеличением средней температуры кипения фракций нефти закономерно увеличивается их плотность, показатель преломления, кинематическая вязкость и молекулярная масса. Вместе с этим увеличивается разница между значениями кинематической вязкости, определенными при 20 и 50°С. В технических требованиях на товарные топлива, и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения пределов вязкости, поскольку она характеризует их прокачиваемость и смазывающие способности.

Увеличение плотности и молекулярной массы с увеличением температуры кипения фракций связано не только с более высоким содержанием конденсированных ароматических структур, но и более высоким содержанием в них сернистых гетероатомных соединений и металлов. Плотность минеральных масел влияет на передаваемую гидropередачей мощность и определяет запас энергии в масле при его циркуляции, поэтому применение масел с высокой плотностью позволяет существенно уменьшить размеры гидropередачи при той же мощности.

При расчетах, связанных с конструированием узлов трения и подбором для них минеральных масел, обычно используют кинематическую вязкость. С увеличением температуры кипения масляных фракций, увеличивается кинематическая вязкость, при этом резко увеличивается градиент вязкости от температуры, что связано с увеличением содержания нафтеноароматических и полициклических ароматических углеводородов в высококипящих масляных фракциях. Необходимо

отметить, что масляные фракции ашальчинской нефти после соответствующей перкаляционной очистки обладают высоким индексом вязкости, более 100, и могут быть использованы как ценное сырьё для производства базовых масел, способных работать в гидравлических системах современного оборудования; когда при изменении рабочих температур недопустимо даже незначительное изменение вязкости.

Вязкость масляных фракций нефти необычайно велика для молекулярного веса, которым они обладают (250-500 у масел и 700-950 у гудронов). Увеличение среднего молекулярного веса от 220 а.е.м., характерное для солярового масла (фракции 300-350°С), до примерно 450 а.е.м., характерное для цилиндрического масла (фракции остаточного масла кипящей выше 350°С), сопровождается увеличением вязкости от 2-5 до 70 мм²/с и более (при 50°). Это дает основание считать, что вязкость масел определяется не только их составом и молекулярным весом, но также взаимодействием молекул – их ассоциацией. Впервые общая теория структуры масел и связи с вязкостью была развита К. С. Рамаяя, который рассмотрел группы ассоциированных молекул как устойчивые образования, названные им мицеллами. В последнее время появились данные, указывающие на то, что ориентация молекул стандартных смазочных масел может влиять на вязкость только при очень больших напряжениях сдвига. Описанное явление, несомненно, представляет интерес, но пока нет достаточных данных для оценки величины эффекта и его практического значения.

В соответствии с Единой Унифицированной Программой исследования нефтей для оценки структурно-группового состава фракций, выкипающих выше 220°С, разработан метод *n-d-M*, позволяющий определить распределение углеводородных атомов по ароматическим, нафтеновым и парафиновым структурам (табл. 2). Условно, к классу ароматических углеводородов относят соединения, содержащие хотя бы одно ароматическое кольцо, к классу нафтеновых углеводородов – содержащие хотя бы одно нафтеновое кольцо, к классу парафиновых

углеводородов - не содержащие ни ароматического, ни нафтенного кольца, ни непредельной связи. Таким образом, в результате структурно-группового

анализа смесь углеводородов, составляющую исследуемые нефтяные фракции, представляют в виде одной «усредненной молекулы».

Таблица 2

Температура выкипания фракции, °С	Массовая доля углерода, %				Число колец в "средней молекуле"		
	<i>Ск</i>	<i>Сар</i>	<i>Сн</i>	<i>Са</i>	<i>Ко</i>	<i>Кар</i>	<i>Кн</i>
220-300	62,5	4,7	57,8	37,5	1,6	0,1	1,5
220-320	57,3	5,7	51,6	42,7	1,7	0,15	1,55
300-320	75,9	13,4	62,5	24,2	1,9	0,3	1,6
320-350	55,6	16,4	39,2	44,4	1,8	0,5	1,3
320-380	58,7	19,1	39,6	41,3	2,0	0,6	1,4
350-420	51,9	22,6	29,4	48,0	2,2	0,8	1,4
380-420	52,6	26,1	26,5	47,4	2,4	1,0	1,4
420-450	31,1	30,2	0,9	68,9	2,6	1,4	1,2

Массовая доля углерода: *Ск* – в кольчатых структурах, *Сар* – в ареновых кольцах, *Сн* – в циклоалкановых структурах, *Са* – в алкильных заместителях. Число колец в "средней молекуле": *Ко* – общее число, *Кар* – ареновых колец, *Кн* – циклоалкановых колец

Существует два метода интерпретации результатов структурно-группового анализа. Первый состоит в определении числа углеродных атомов в ароматических (% *С_{ар}*), нафтенных (% *С_н*) и парафиновых (% *С_а*) структурах, причем все выражают в расчете на 100 углеродных атомов образца. Другой метод интерпретации заключается в определении числа колец (или цепей) в гипотетической «усредненной молекуле» образца. В силу известной условности этих методов они не могут дать исчерпывающего представления о химической природе масла.

В представленных фракциях, выкипающих до 420⁰С, преобладают нафтенные структуры. С увеличением температуры кипения фракций повышается количество углерода в ароматических молекулах с уменьшением углерода в нафтенных молекулах, увеличение общего числа колец происходит за счет появления ароматических структур. В насыщенной части масляных фракций с увеличением температуры кипения алифатическая часть средней молекулы увеличивается, циклическая часть, соответственно уменьшается. Обращает на себя внимание изменение содержания углеродных атомов в нафтенных структурах фракций и среднее число нафтенных колец в этих фракциях. С повышением температуры кипения от фракций 300-320⁰С до 350-420⁰С доля углеродных атомов в нафтенных структурах резко уменьшается (62,5% масс и 32,5% масс соответственно), в то время как среднее число нафтенных колец меняется слабо (1,6 и 1,5). Это, можно объяснить тем, что во фракции 350-420⁰С увеличивается количество (пятичленных колец) полициклических ароматических углеводородов; 16,4-26,1 % углерода находится в ароматических циклах; в «усредненной» молекуле масла содержится 0,5-0,8 ароматических колец. Увеличение ароматических циклических соединений и уменьшение числа атомов углерода в боковых цепях ведет к сильной зависимости вязкости фракции от температуры, и как следствие к снижению индекса вязкости.

Метод ИК-спектроскопии широко используется для исследования соединений нефти, что даёт нам возможность получить качественную информацию о присутствии преобладающих типов функциональных групп в продуктах дистилляции ашальчинской нефти. В свою очередь, количественная оценка содержания тех или иных групп будет иметь различную степень надёжности, вследствие влияния строения и состава сложных молекул, составляющих высокомолекулярные соединения светлых фракций. На следующих рисунках приведена часть спектров парафинонафтенных углеводородов масляных фракций, отметим, что полосы поглощения в интервале частот от 500 до 4000 см⁻¹ соответствуют колебаниям подавляющего большинства структурных групп. В работе применялся ИК Фурье спектрофотометр «Vector-22» фирмы «Bruker». ИК спектры фракций нефти (рис. 1).

Интересные сведения по химическому составу масляных фракций были получены с помощью спектрального анализа, осуществляемого в инфракрасной области спектра. Отклонения в относительном содержании углеводородов различных групп обуславливают соответствующие сдвиги в спектрограмме. Характерные полосы поглощения наблюдаются для парафиновых структур в области волновых чисел 720 см⁻¹, для ароматических структур в области волновых чисел 813 и 1610 см⁻¹, для углеводородов нафтенного типа в области волновых чисел 970 см⁻¹. Некоторые авторы относят к нафтенным кольцам полосы поглощения не только 970, но и 1460 см⁻¹.

Полосы поглощения в области 720 см⁻¹ отвечают маятниковым колебаниям метиленовых групп (–CH₂–)_n, где n ≥ 4, 1460 см⁻¹ колебания C–H связи в метиленовых группах, 1380 см⁻¹ симметричные деформационные колебания метильной группы –CH₃, 1610 см⁻¹ скелетные колебания ароматических C=C связей, 860 см⁻¹ неплоские деформационные колебания ароматического кольца 1,3-замещённые, 1030 см⁻¹

валентные колебания сульфоксидных групп $S=O$. Полосы поглощения в области 1081 см^{-1} отвечают колебаниям $C-C$ скелета алканов и алкенов, в области 1161 см^{-1} валентные колебания $C-C$ скелета преимущественно изо-алканов, в области 1380 см^{-1}

колебания бициклических ароматических углеводородов («дыхательная мода») и валентных $C-N$ азоциклов.

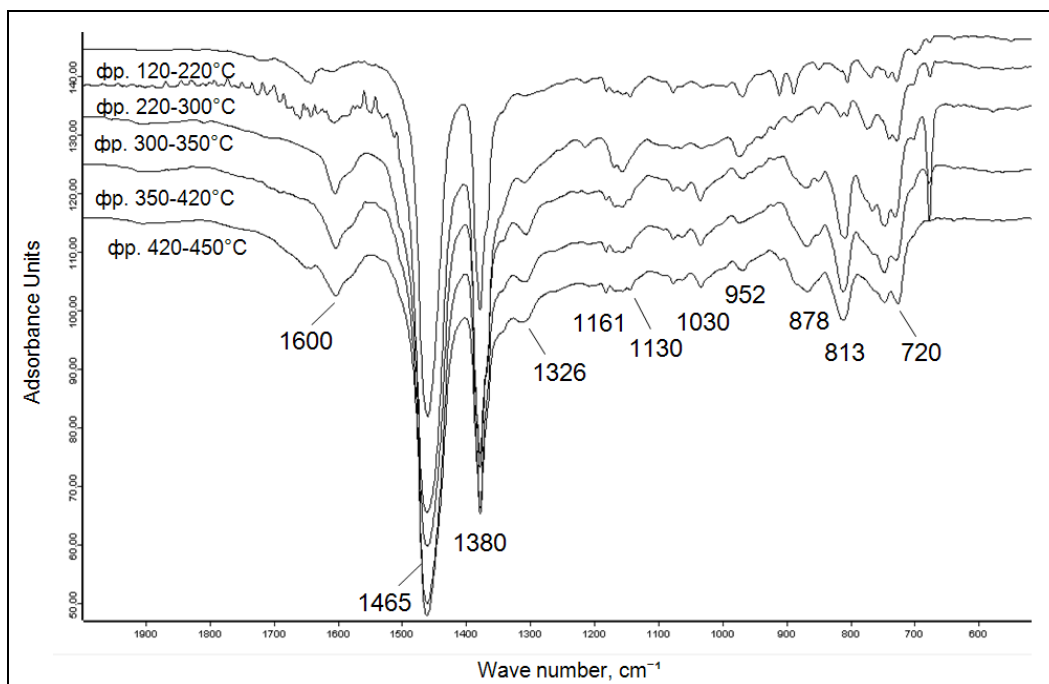


Рис. 1 - Результаты ИК-спектрального анализа нефти

Из представленных спектров видно, что спектры масляных фракций идентичны (количественные соотношения в спектрах не учитывали), что свидетельствует о наличии в них одинаковых структурных групп. Различие спектров поглощения фракций 300-350, 350-420⁰С Отметим, что для масляной фракции 300-350⁰С и парафинонафтеновых углеводородов фракции 350-420⁰С характерно поглощение в области $900-700\text{ см}^{-1}$ в виде трёх полос ($880-850$, $820-800$, $760-750\text{ см}^{-1}$). Перераспределение полос триплета в этой области при наличии ароматических колец в структуре характеризует замещённость последних. Наличие моно- и бициклических ароматических структур в высокомолекулярных соединениях нефтяных остатков устанавливают по пикам поглощения при 922 и 852 см^{-1} . В нашем случае имеются интенсивные полосы поглощения в областях $820-800\text{ см}^{-1}$ и 1600 см^{-1} , таким образом ароматические соединения представлены в виде паразамещённых бензольных колец. Наличие спектральной полосы 890 см^{-1} характеризует упорядоченность расположенных молекул или имеющуюся в нефтяной фракции кристаллическую фазу.

Структурно-групповой анализ фракционного состава нефти дает возможность правильно оценить ее потенциал в разработке инновационных схем ее переработки для получения товарных нефтепродуктов и сырья для нефтехимических процессов.

Литература

1. Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстана /, и др. – Казань: Изд-во «ФЭН» Академии наук РТ, 2012. – 396 с.
2. Д.А. Халикова, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева, // Вестник КНИТУ, 3, 217-221. (2013)
3. С.М. Петров, Д.А. Халикова, Я.И. Абдельсалам, Р.Р. Закиева, Г.П. Каюкова, Н.Ю. Башкирцева // Вестник КНИТУ, 18, 261-265. (2013)
4. С.М. Петров, Г.П. Каюкова, И.М. Абдрафикова, Г.В. Романов Г.В. Химия и технология топлив и масел, 4, 36-40(2013)