

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

КОМПОНЕНТНЫЙ И УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: высоковязкая нефть, свойства, хроматография, компонентный и фракционный составы, хромато-масс-спектрометрия, индивидуальный углеводородный состав.

С применением методов элюентной хроматографии, хромато-масс-спектропии исследованы дистиллятные фракции высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения. Рассмотрен индивидуальный углеводородный и компонентный состав дистиллятных фракций нефти. Особенностью нефти является высокое содержание в топливных фракциях алканов изопреноидного строения. В масляных фракциях доминируют высокомолекулярные алканы и полициклические насыщенные структуры.

Keywords: heavy viscosity oil, properties, chromatography, component composition, fractional composition, chromatography-mass spectrometry, individual hydrocarbon composition.

Using methods of elution chromatography, gas chromatography-mass spectroscopy investigated the distillate fractions of high-viscosity oil of Ashalchinskiy. Field. Examined individual hydrocarbon composition and component composition of distillate oil fractions. The characteristic of this oil is that there are great amount of alkanes of isoprenoid structure in its fuel fractions. There are dominated amount of high molecular weight alkanes and saturated polycyclic structures in oil fractions.

В связи со снижением объемов запасов нефти в России внимание стали привлекать месторождения высоковязких нефтей и природных битумов. По данным основных нефтяных операторов – British Petroleum (BP) и OGJ объем российских запасов технически доступной нефти составляет: 1,8 млрд т тяжелой высоковязкой нефти и 4,5 млрд т нефти в битуминозных песках. Несмотря на это, их промышленное освоение идет медленными темпами. Одна из основных причин – низкая рентабельность их освоения. Большая часть битуминозных месторождений и месторождений высоковязких нефтей требует применения энергосберегающих методов глубинной добычи, и инновационных технологий их переработки, разработка которых без глубоких знаний о составе и строении тяжелых углеводородных ресурсов трудно осуществима [1, 2]. Освоение тяжелых углеводородных ресурсов, несомненно, является приоритетной задачей для Российской Федерации, отвечающей высоким темпам её социально-экономического развития.

В последние годы в Татарстане на опытном участке Ашальчинского месторождения ведутся работы по освоению паро-гравитационного метода воздействия на пласт, и уже добыто более 100 тыс. т тяжелого углеводородного сырья. Ашальчинское месторождение высоковязкой нефти расположено на западном склоне Южно-Татарского свода на глубине до 110 м от дневной поверхности. Несмотря на почти 40-летний период работы по исследованию геологии и добычи высоковязкой нефти, до сих пор не удалось решить проблему её освоения и переработки. Отличительной характеристикой нефти является практическое отсутствие фракции, выкипающие до 200°C (до 5%), до 350°C выкипает всего 21 %. Остаточная фракция (выше 450°C) содержится в значительных количествах – 44,1 %. В остатке выше

350°C на долю парафинафтенных и моно циклоароматических углеводородов, приходится более половины углеводородов масляных фракций (25% на исходное сырье), что вдвое превышает их содержание по сравнению с традиционными нефтями. Высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими показателями плотности и вязкости, повышенной коксуемостью (табл. 1) [3]. Согласно ГОСТ Р 51858-2002 данная нефть имеет высокую плотность и относится к битуминозному типу [5].

Таблица 1 – Физико-химические свойства нефти

Наименование показателей	Показатели
Плотность, кг/м ³ при 20 °С	968,7
Вязкость кинематическая 10 ⁻⁶ м ² /с при 20 °С	8610,82
при 50 °С	560,61
Содержание, % мас.:	
серы	3,39
асфальтенов	7,7
смоляных силикагелевых	25,2
ванадия	0,041
никеля	0,0112
мех. примесей	0,34
Коксуемость, мас. %	4,5

По химической классификации Ал.А. Петрова, высоковязкая нефть относится к типу Б2 (рис. 1) [2], которая показывает преобладание в её составе разветвленных алкановых углеводородов над нормальными алканами, с общим содержанием нафтенных до 60 %. Данный факт указывает на наличие

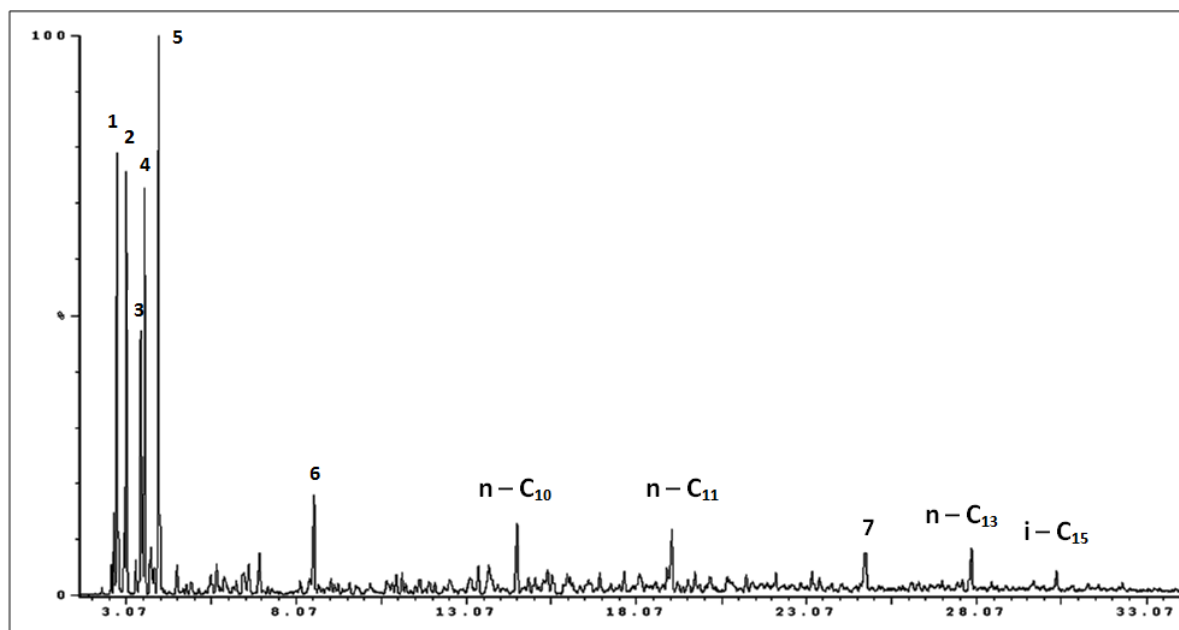


Рис. 1 - Хроматограмма дистилятной фракции 140-220°C Ашальчинской нефти (1 - 2, 4-диметилгексан, 2 – метилциклогексан, 3 – 1, 2, 4-триметилциклопентан, 4 – 1,2,3-триметилциклопентан, 5 – 2-метилгептан, 6 – 1, 2-диметил-3-этилциклопентан, 7 – 1-метил-3-пропилбензол

микробиальных процессов в термобарических условиях залегания нефти в нефтемещающей породе [3]. В области элюирования высокомолекулярных углеводородов на хроматограмме нефти, заметно проявляются пики пентациклических структур состава C27-C35, максимальная концентрация приходится на адиантан (C29) и гопан (C30).

Компонентный состав дистилятных фракций нефти, определенной методом элюентной хроматографии на силикагеле АСКГ (фр. 0,25 мм), представлен в таблице 2. Во фракции 220-300°C преобладают парафиновые углеводороды. С повышением температуры кипения фракций их содержание резко снижается, более чем в 4 раза. Суммарное содержание ароматических углеводородов во фракциях 300-420°C и 420-450°C практически одинаково. По мере повышения температуры кипения фракций содержание средних ароматических углеводородов монотонно растет, а содержание легких ароматических углеводородов снижается, достигая во фракции 420-450°C 46%.

Таблица 2 – Компонентный состав нефти

Температура выкипания фракции, н.к.- к.к., °C	Компонентный состав, % мас.		
	ПН УВ	Ар (I) УВ моно-, би-, три- цикли- ческие	Ар (II) УВ полицик- лические
140-220	99	1	-
220-300	96	4	-
300-420	20	71	9
420-450	21	46	33

На эксплуатационные характеристики топливных фракций нефти непосредственно влияет их

углеводородный состав. К настоящему времени подробно изучен углеводородный состав бензиновых фракций нефтей н.к.-200°C. Индивидуальный углеводородный состав дизельных и масляных фракций изучен крайне мало, во фракциях до 300°C и выше идентифицированы главным образом парафиновые и нафтеновые углеводороды.

Изучение углеводородного состава дистилятных фракций ашальчинской нефти проводили на квадрупольном хромато-масс-спектрометре TurboMass Gold GS/MS (США, Perkin-Elmer). Использовали кварцевую капиллярную колонку длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, в качестве газа-носителя использовался гелий. Масс-спектрометрическая регистрация проводилась в режиме селективного ионного мониторинга с записью масс-фрагментограмм. Обработку полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения «NIST», идентификацию углеводородных соединений проводили так же в соответствии с данными полученными авторами в работах [3, 6, 7, 8]. Анализ полученных хроматограмм топливных фракций позволил произвести расшифровку более 34 углеводородов.

В составе бензиновой фракции практически отсутствуют в заметных концентрациях углеводороды нормального строения, его состав предопределен циклопентановыми и изопреноидными структурами. Для получения высококачественного бензина, полученные топливные фракции необходимо подвергнуть гидроочистке с целью удаления серы, азота, кислорода, смолистых соединений. После гидроочистки бензиновая и керосиновая фракция ашальчинской нефти будет представлять собой ценное сырье, содержащие легкие изопарафиновые углеводороды, для производства синтетического каучука, алкилата

– высокооктанового компонента к автомобильным бензинам. Правда процесс гидроочистки не так уж дешев, и у него есть еще один недостаток: эта операция практически не изменяет углеводородный состав фракций, однако в случае бензиновой и керосиновой фракции ашальчинской нефти в этом нет необходимости. Характерной особенностью дизельной фракции нефти, выкипающей с 220 до 300°C

является высокая концентрация в ее составе углеводородов тритерпанового ряда, что заметно снижает цетановое число топлива, уменьшая время задержки его самовоспламенения, низкое содержание высокомолекулярных *n*-алканов положительно сказывается на его низкотемпературных свойствах.

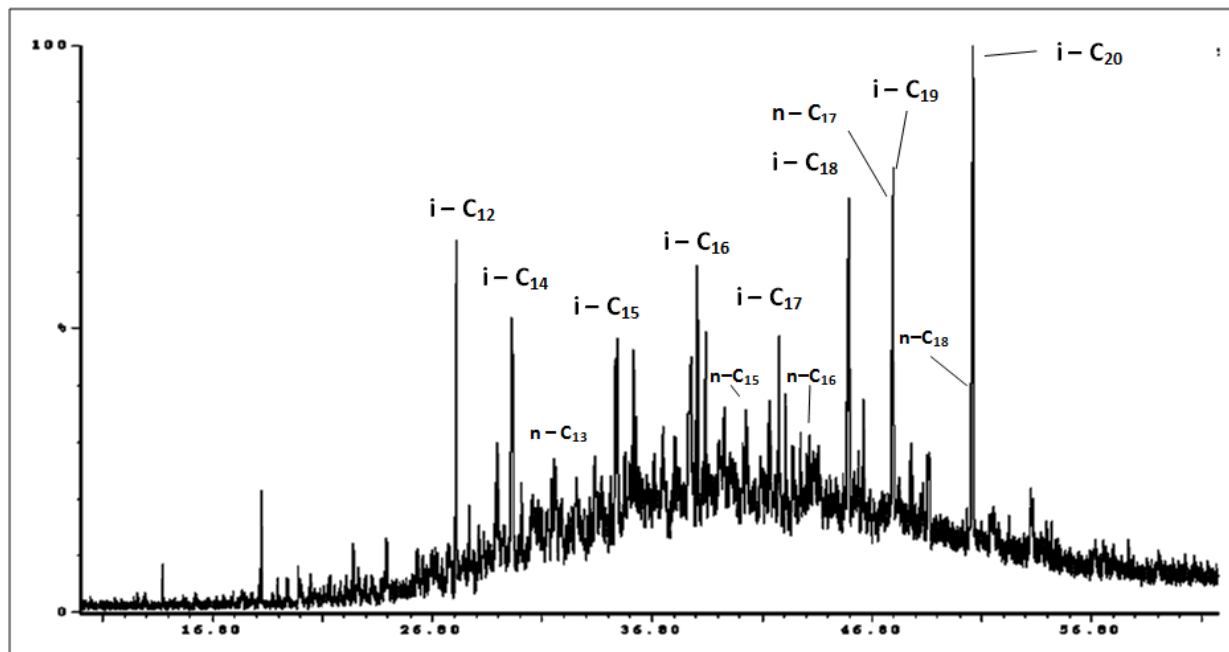


Рис. 2 – Хроматограмма дистиллятной фракции 220-300°C Ашальчинской нефти (i-C₁₂ – 2,9-диметилдекан, i-C₁₄ – 2,10-диметилундекан, i-C₁₅ – 2, 6, 10-триметилдодекан, i-C₁₆ – 2-метилпентадекан, i-C₁₇ – 3-метилгексадекан, i-C₁₈ – 3-метилгептадекан, i-C₁₉ – 2, 4, 6, 8-тетраметилпентадекан, i-C₂₀ – 2, 6, 10, 14-тетраметилгексадекан)

Интерес к детальному изучению индивидуального углеводородного состава высококипящих фракций нефти (общее содержание фракции 300-450°C в нефти – 41 %) обусловлен их все большим вовлечением в современные инновационные технологии переработки нефти. С помощью масс-спектрометрии, удалось произвести расшифровку 81 нефтяных углеводородов на хроматограммах фракций с температурами кипения в интервале от 300 до 450°C. Эти углеводороды элюируются 68 пиками, из которых только 33 соответствуют индивидуальному углеводороду, остальные представляют собой смеси 2-7 соединений. Количественное распределение таких соединений, выходящих одним пиком, отражает своеобразие исследуемого объекта, и знание возможного места элюирования определенного углеводорода во фракции, даже в смеси с другими, также представляет интерес для дальнейших поисков закономерностей распределения углеводородов в нефтях. Характерной особенностью парафинонафтяных углеводородов широкой масляной фракции 300-420°C является высокая концентрация алканов нормального строения C₁₆-C₃₄, нафтяные углеводороды на хроматограмме выходят в виде горба с многочисленными пиками (рис. 3,4). Парафинонафтяные углеводороды представлены главным образом нафтяными углеводородами с различным числом колец с длинными алкильными за-

местителями, в то время как ароматические углеводороды, в высококипящих фракциях, состоят в основном из полициклических нафтоароматических структур с короткими боковыми цепями.

Одним из основных желаемыми компонентами масляных фракций нефти являются нафтяные углеводороды, улучшающие вязкостно-температурные характеристики масла. Основная часть ароматических углеводородов в масляных фракциях нефти представляет собой нафтоароматические соединения с меньшим числом атомов углерода в боковых цепях. Присутствие в составе масла бициклических структур приводит к росту вязкости, незначительному снижению индекса вязкости и улучшению низкотемпературных свойств. Высокое содержание ароматических соединений в масляных фракциях 300-420°C и 420-450°C (табл. 2) делает невозможным использование для их облагораживания традиционных технологий селективной и серноокислотной очистки, т.к. это приведет к переводу значительного количества углеводородов масляной фракции в экстракт – трудно утилизируемый побочный продукт процесса. Таким образом, невозможно использовать сочетание процессов селективной очистки и гидроочистки, которое широко используется в производстве масел из сернистых и тяжелых нефтей на современных нефтеперерабатывающих заводах.

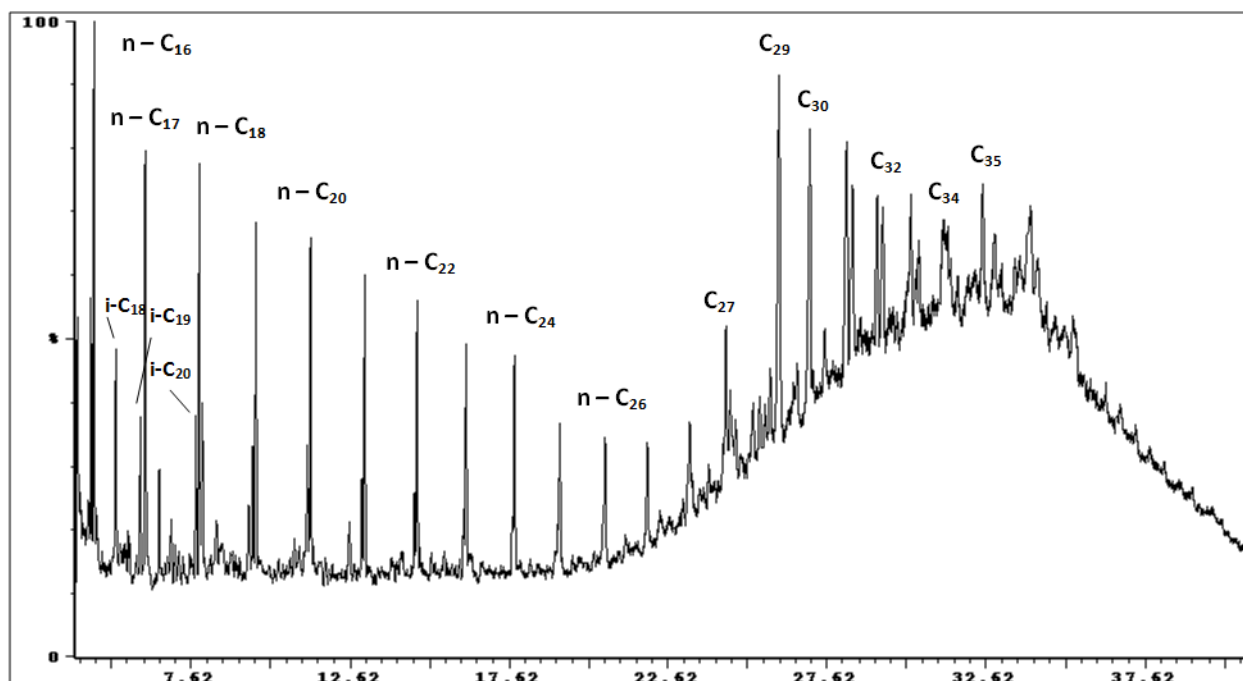


Рис. 3 – Хроматограмма дистиллятной фракции 300-420°C Ашальчинской нефти (i-C – изопреноидные алканы, C₂₇ – трисноргопан, C₂₉ – норгопан(адиантан), C₃₀ – C₃₅ – пентациклические терпаны(гопаны)

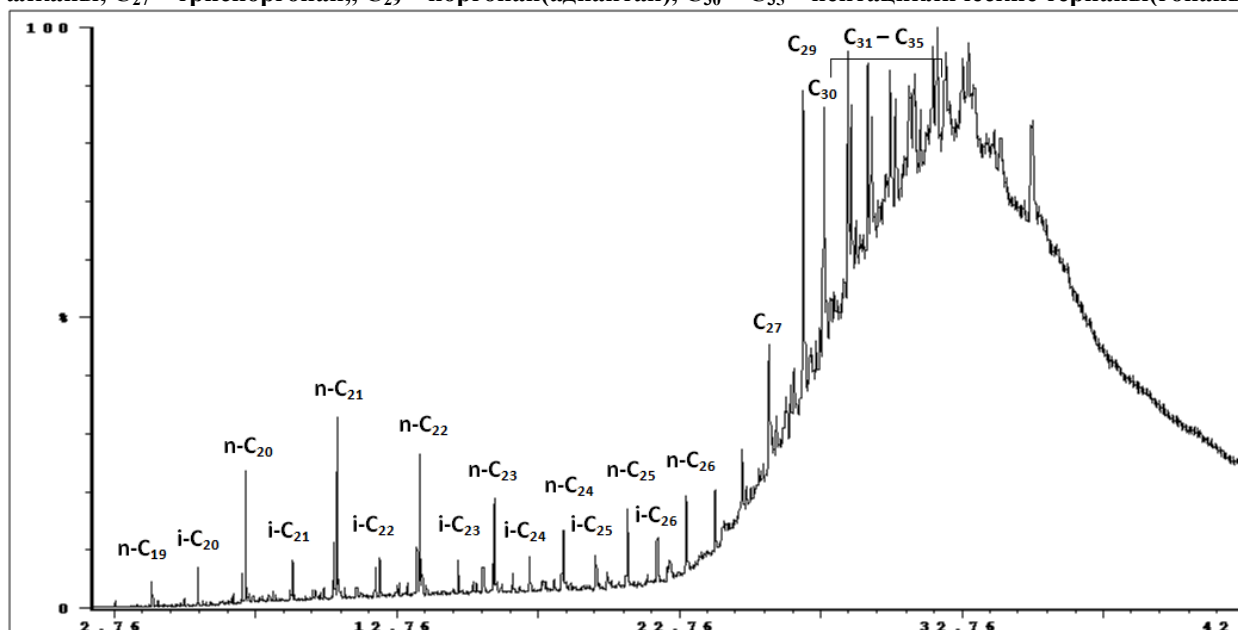


Рис. 4 – Хроматограмма дистиллятных фракций ашальчинской нефти: а) фракция 300-420°C, i-C – изопреноидные алканы, C₂₇ – трисноргопан, C₂₉ – норгопан(адиантан), C₃₀ – C₃₅ – пентациклические терпаны(гопаны) б) фракция 420-450°C, i-C_n – метилзамещенные изомеры

В процессах получения высококачественных базовых масел хромато-масс-спектрометрический анализ, определяющий доминирующий углеводородный состав масляных фракций позволяет прогнозировать наиболее рентабельные процессы их очистки, с оптимальным выбором селективных растворителей и состава катализаторов в экстракционных и каталитических процессах их облагораживания. Углубленное исследование углеводородного состава дистиллятных фракций (рис. 4) дает возможность правильно оценить нефть в отношении направления ее переработки для рентабельного по-

лучения товарных нефтепродуктов и ценного сырья для нефтехимических процессов.

Изучение углеводородного состава высоковязкой нефти и ее дистиллятных фракций позволяет решить главные вопросы освоения тяжелого вида углеводородного сырья: обосновывать использование тех или иных методов добычи, проводить сортировку сырья и определять варианты и схемы переработки.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2054.2014.5

Литература

1. Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстана. 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. Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Г. Лукьянова, Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана. М.: ГЕОС, 2009. 487 с.
4. С.М. Петров, Г.П. Каюкова, И.М. Абдрафикова, Г.В. Романов // *Химия и технология топлив и масел*, 4, 36-40. (2013)
5. С.М. Петров, Д.А. Халикова, Я.И. Абдельсалам, Р.Р. Закиева, Г.П. Каюкова, Н.Ю. Башкирцева // *Вестник КНИТУ*, 18, 261-265. (2013)
6. А.А. Петров. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
7. М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе // *Нефтехимия*, 4, 243-253. (2013)
8. В.Р. Антипенко, Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.

© **И. И. Гуссамов** – студ. каф. ХТПНГ КНИТУ, ildarspost94@mail.ru; **С. М. Петров** - к.т.н., доцент той же кафедры, psergeim@rambler.ru; **Д. А. Ибрагимова** - к.х.н., доцент той же кафедры, khalidina@mail.ru; **Г. П. Каюкова** – д.х.н., в.н.с., ИОФХ КазНЦ РАН; **Н. Ю. Башкирцева** - д.т.н., проф., зав. каф. ХТПНГ КНИТУ, bashkircevan@bk.ru.

