

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 парогравитационного 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 парафинонафтенных 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].

Физико-химические свойства нефти	
Наименование	Показатели
Плотность, кг/м ³ при 20 °C	968,7
Вязкость кинематическая, м ² /с при 20 °C	10-6
Вязкость кинематическая, м ² /с при 50 °C	8610,82 560,61
Содержание, % мас.:	
серы	асфальтенов
смоляных	силикагелевых
ванадия	никеля
мех. примесей	3,39 7,7 25,2 0,041 0,0112 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

дистиллятной 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 микробинарных 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 дистиллятных 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- циклические Ар (II) УВ полициклические
140-220	99
1 - 220-300	96
4 - 300-420	20
71 - 420-450	9
21 - 420-450	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 дистиллятных 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 газ-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 смесевые пики 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 парафинонафтенных углеводородов широкой масляной фракции 300-420°C является высокая концентрация алканов нормального строения C16-C34, нафтеносодержащие углеводороды на хроматограмме выходят в виде горба с многочисленными пиками (рис. 3,4). Парафинонафтеносодержащие углеводороды представлены главным образом нафтеносодержащими углеводородами с различным числом колец с длинными алкильными заместителями, в то время как ароматические углеводороды, в высококипящих фракциях, состоят в основном из полициклических нафтеносодержащих структур с короткими боковыми цепями. Одним из основных желаемыми компонентами масляных фракций нефти являются нафтеносодержащие углеводороды, улучшающие вязкостно-температурные

характеристики масла. Основная часть ароматических углеводородов в масляных фракциях нефти представляет собой нафтеноароматические 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 сернокислотной 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 дистилятной фракции 300-420°C Ашальчинской нефти (i-C - изопреноидные алканы, C27 - трисноргопан,, C29 - норгопан(адиантан), C30 - C35 - пентациклические терпаны(гопаны) Рис. 4 - Хроматограмма дистилятных 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-Cn - 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 дистилятных фракций (рис. 4) дает возможность правильно оценить нефть в отношении направления ее переработки для рентабельного получения товарных нефтепродуктов и ценного сырья для нефтехимических процессов. Изучение углеводородного состава высоковязкой нефти и ее дистилятных 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.