

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 547.979.733

М. Р. Якубов, С. Г. Якубова, Д. В. Милордов,
Г. Ш. Усманова, П. И. Грязнов, Г. В. Романов

СОДЕРЖАНИЕ И ТИПЫ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ В АСФАЛЬТЕНАХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ключевые слова: нефть, асфальтены, порфирины.

В статье выявлена причина более высокого выхода ванадилпорфиринов экстракцией из растворенных асфальтенов и смол по сравнению с экстракционным выделением их из нефтей. Она заключается в извлечении из асфальтенов более полярных дезоксифиллоэритроэтиопорфиринов ванадила в большей степени, чем из нефтей, так как они ассоциированы со смолисто-асфальтеновыми веществами.

Key words: oil, asphaltenes, porphyrins.

The paper identified the cause of a higher output vanadilporphyrins with extraction from dissolved asphaltenes and resins compared with the release of their extraction from oil. It is extracted from asphaltene polar vanadyl DFEP more so than oil, as they are associated with resin-asphaltene substances.

Изучение зависимости химического состава и физических свойств нефтей от условий их залегания представляет определенный теоретический и практический интерес. Эти зависимости могут использоваться для выявления взаимосвязи нефтей разновозрастных отложений, для уточнения режимов разработки залежей и контроля за выработкой запасов нефти. Например, для Волго-Уральской нефтегазоносной провинции степень выработанности извлекаемых запасов нефти основных продуктивных горизонтов девона в настоящее время составляет более 90%, в то время как запасы менее продуктивных горизонтов карбона, выработаны не более чем на 15%. Поэтому, все большее внимание уделяется рациональной разработке продуктивных горизонтов в отложениях карбона, зачастую содержащих нефть повышенной вязкости. Разработка подобных залежей считается по экономическим соображениям более выгодной в случае совместной эксплуатации продуктивных горизонтов. Одной из основных проблем при совместной разработке нескольких продуктивных горизонтов, содержащих нефть повышенной вязкости, является сложность контроля за эксплуатацией отдельных горизонтов.

Нефти месторождений Татарстана характеризуются высоким содержанием серы (3-5%), ванадия от 230 до 900 г/т (в среднем 400 г/т). Все нефтяные объекты, обогащенные ванадием, характеризуются высоким содержанием асфальтенов, смол, серы, большинство из них - высокой плотностью, вязкостью, биодegradированностью [1, 2].

Различными исследователями обоснована применимость ряда характеристик химического состава для идентификации нефтей многопластовых месторождений. Это в первую очередь содержание и распределение по фракциям различных углеводородов, содержание микроэлементов и их

металлокомплексов, в основном ванадия и никеля. В качестве параметров, отражающих различия физических свойств нефтей, преимущественно используются оптическая плотность в спектре поглощения и парамагнетизм, определяемые соответственно, как удельный коэффициент поглощения (коэффициент светопоглощения), а также содержание свободных радикалов и ванадиловых комплексов.

В нашей работе стояла задача в исследовании закономерностей распределения ванадилпорфиринов между асфальтенами и смолами в нефтях с различным содержанием ванадия и изучении особенностей содержания ванадилпорфиринов в асфальтенах для идентификации нефтей с близкими физико-химическими характеристиками.

Особенности содержания и типов ВП в асфальтенах рассмотрены на примере нефтей Беркет-Ключевского месторождения. Определение ВП непосредственно по спектру асфальтенов невозможно ввиду высокого фонового поглощения. Поэтому, методом холодной экстракции ацетоном проводилось извлечение ванадилпорфиринов с последующим спектрофотометрированием экстракта. Полученные результаты представлены в табл. 1. Содержание ВП в асфальтенах не является характеристичным параметром для нефтей различных продуктивных горизонтов, так как варьирует в широком диапазоне значений. Минимальное значение содержания ВП отмечается в кыновской нефти девона, в соответствии с минимальным значением ванадия в данной нефти.

Вопросы, касающиеся распределения металлопорфиринов между компонентами нефтей обсуждались в многочисленных публикациях [3-7]. При этом не установлено, какие из нефтяных компонентов являются более предпочтительными для экстракции порфиринов. Наблюдаемое

повышенное содержание ванадия в асфальтенах позволяет прогнозировать и высокое содержание ванадилпорфиринов в них и, соответственно, в получаемом экстракте. Однако в смолах содержатся преимущественно несвязанные порфирины, которые теоретически должны легче экстрагироваться растворителем, в результате чего можно получить более концентрированный экстракт.

Таблица 1 - Характеристика ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов нефтей Беркет-Ключевского месторождения

№ скважины, горизонт	Содержание ВП, мг/100г	Выход экстракта, мас. %	α/β
1949 C ₁ ^{bb}	157,8	16,27	2,00
1442 C ₁ ^{kis}	109,5	17,21	2,33
1935 C ₁ ^{kis}	76,4	13,74	2,30
1438 C ₁ ^{kis}	127,0	9,22	2,32
1988 C ₁ ^{up}	146,5	19,00	2,00
1441 C ₁ ^{up}	77,1	8,84	2,00
431 C ₁ ^{up}	78,5	19,71	2,00
1986 C ₁ ^{up}	143,9	30,13	2,00
326 D ₃ ^{kn}	54,9	10,34	1,82

Сравнительное исследование экстракции полярным растворителем смол и асфальтенов нефтей с различным содержанием ванадия может позволить установить принципиальные различия в содержании ВП в смолисто-асфальтеновых компонентах. С этой целью подобран ряд нефтей различного состава Сарапалинского (скв. 2896; содержание смол 16,5%, асфальтенов 4,3%), Дачного (скв. 3577; содержание смол 18,4%, асфальтенов 7,1%) и Зюзеевского месторождений (скв. 2512; содержание смол 32,0% асфальтенов 7,7%) и проведено экстракционное извлечение ВП из нефтей, смол и асфальтенов ацетоном. В асфальтенах и смолах, а также непосредственно в нефтях определено содержание ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание ванадия позволяет прогнозировать примерное количество ВК, поскольку ванадий в нефтях представлен практически полностью в виде катиона ванадила (VO²⁺) координированного с порфиринами и их аналогами.

Согласно представленным данным (рис. 1), максимальное содержание ванадия отмечается в нефти из скважины 2512. В смолах и асфальтенах этой нефти содержание ванадия также максимальное по сравнению с САВ других нефтей. Содержание ванадия в асфальтенах примерно в 7-8 раз, а в смолах в 2-3 раза выше, чем в нефтях. На основании данных по содержанию смол и асфальтенов, а также содержания в них ванадия рассчитано процентное распределение ванадия между фракциями смол и асфальтенов для исследованных нефтей. Выявлено, что доля ванадия в составе смол и асфальтенов примерно одинаковая (рис. 2).

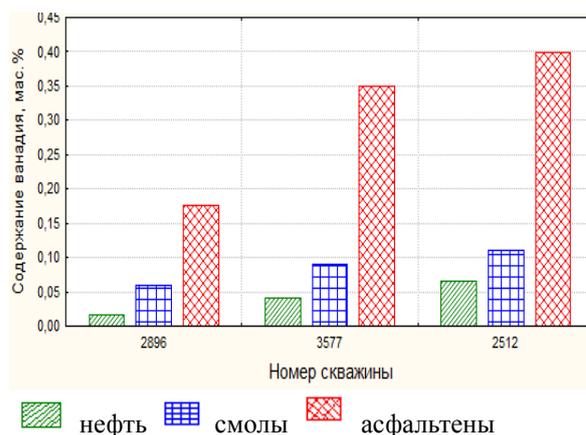


Рис. 1 - Содержание ванадия в исследованных нефтях, смолах и асфальтенах

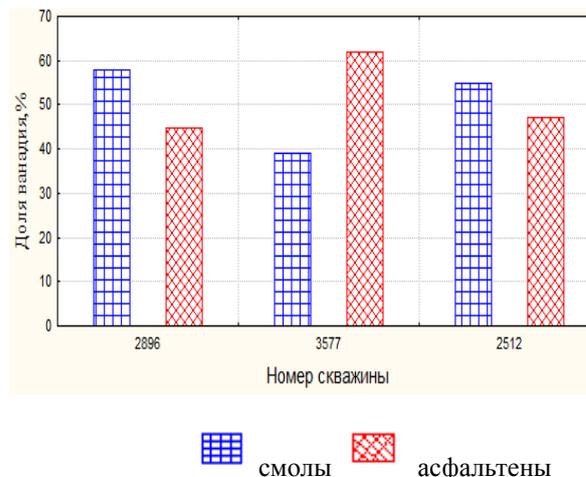


Рис. 2 - Средневзвешенное распределение ванадия в смолах и асфальтенах нефтей

Результаты экстракции нефтей, смол и асфальтенов ацетоном для выделения ВП представлены в табл. 2. Выход ацетонового экстракта уменьшается в последовательности нефти-смола-асфальтены. Закономерность выхода ацетоновых экстрактов из смол и асфальтенов с выходом экстракта из соответствующей нефти отсутствует.

Таблица 2 - Результаты ацетоновой экстракции нефтей, смол и асфальтенов

№ скважин	Выход ацетонового экстракта, мас. %			Содержание ванадилпорфиринов в ацетоновом экстракте, мг/100 г		
	нефть	смола	асфальтены	нефть	смола	асфальтены
2896	61,82	34,69	17,94	51,94	175,80	1078,04
3577	50,72	22,9	10,50	67,90	311,61	1837,81
2512	47,37	36,5	16,50	129,84	375,56	1917,70

На основе анализа спектров поглощения ацетоновых экстрактов нефтей, смол и асфальтенов проведено определение качественного и количественного содержания ВП соответственно в нефтях, смолах и асфальтенах (рис. 3). Максимум поглощения ВП наблюдается в области 530 нм (β -

полоса) и 570 нм (α -полоса). Результаты расчета содержания ВП в ацетоновых экстрактах приведены в табл. 2. Экстракция из асфальтенов позволяет получать экстракт с содержанием ВП в 15-27 раз более высоким, чем из нефти. При экстракции ВП из смол их содержание также в 3,5-6 раз выше по сравнению с экстракцией ВП из нефти.

Наиболее интересным является факт присутствия в асфальтенах нефтей различных продуктивных горизонтов ВП различных типов. Преобладающий тип ВП определен по соотношению интенсивности полос поглощения $K = \alpha/\beta$ (рис. 4). Считается [8], что до значений 1,26 преобладающими являются ДФЭП (зона 1), от 1,25 до 2,15 - порфирины смешанного типа: ДФЭП и этиопорфирины (зона 2), а выше 2,15 - ванадилвые этиопорфирины (зона 3). На этом основании можно сделать заключение, что в экстрактах нефтей скважин 2896 и 3577 преобладают порфирины этио-типа. В экстракте нефти скважины 2512 содержатся порфирины смешанного типа.

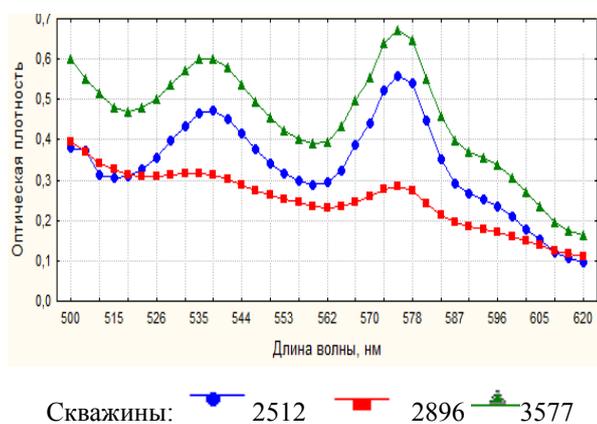


Рис. 3 - Спектры поглощения ацетонового экстракта ВП асфальтенов

Раздельная экстракция асфальтенов и смол скважин 2896 и 3577 приводит к выделению ВП смешанного типа, что свидетельствует об увеличении в них доли ванадилпорфиринов ДФЭП типа, по сравнению с нефтью. Распределение структурных типов ванадилпорфиринов в ацетоновых экстрактах асфальтенов скважины 2512 соответствует аналогичному распределению в этой нефти, иначе говоря, в процессе ацетоновой экстракции не происходит селективного извлечения ванадилпорфиринов одного типа.

Ванадилпорфирины склонны к сильной ассоциации с молекулами асфальтенов. Экстракция асфальтенов и смол в отличие от экстракции нефтей позволяет более полно извлекать ВП, ассоциированные со смолами и асфальтенами. Увеличение доли порфиринов типа ДФЭП в экстрактах смол и асфальтенов позволяет сделать заключение, что порфирины этого типа больше склонны к ассоциации, чем порфирины этио-типа. Получение высококонцентрированных экстрактов ВП из нефтяных асфальтенов имеет особый практический аспект, поскольку такие концентраты легко могут быть переведены в практически

свободные от нефтяных компонентов водные растворы порфириновых оснований путем экстракционной обработки разбавленными кислотами. В результате в порфиринах типа ДФЭП происходит разрыв изоциклического кольца с получением комплексов этио-типа. Координированием свободных порфириновых оснований с различными металлами можно получать целый спектр металлопорфиринов с широкой цветовой гаммой.

Особенности применения ВП во многих технологических процессах не вызывают необходимости использования строго индивидуальных соединений, поскольку действующим началом подавляющего большинства процессов является порфириновый макроцикл с закомплексованным металлом, а различные боковые заместители обуславливают второстепенные свойства, например растворимость. Поэтому нефтяные порфирины в ряде случаев можно рассматривать в качестве заменителей дорогостоящих синтетических и биохимических препаратов.

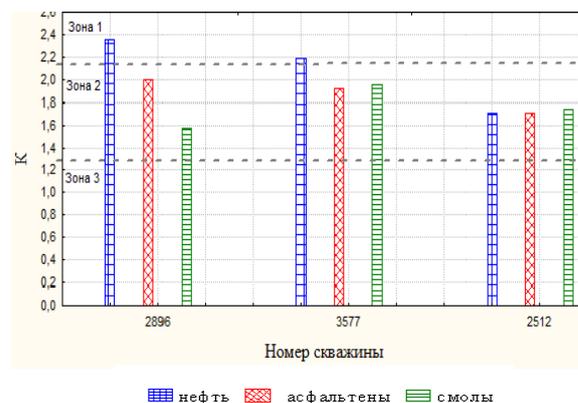


Рис. 4 - Показатель K, характеризующий тип ванадилпорфиринов в ацетоновых экстрактах нефтей, смол и асфальтенов

Полученные предварительные результаты по экстракции порфиринов из компонентов позволяют надеяться, что в перспективе, асфальтены могут стать природным многотоннажным источником соединений порфиринового ряда. Данные по выделению порфиринов свидетельствуют о том, что экстракция ВП из асфальтенов с целью получения более концентрированного экстракта предпочтительна по сравнению с экстракцией ВП из смол [9]. Для нефтей с повышенным содержанием ванадия даже однократная экстракция асфальтенов позволяет получать экстракт с почти 2 мас.% концентрацией ванадилпорфиринов.

В заключение можно отметить основные закономерности изменения состава и свойств асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. В этом аспекте состав и свойства асфальтенов являются специфическими и отражающими характеристики нефтей. Так, например, в нефтях с повышенным содержанием

таких микроэлементов как ванадий и никель отмечается их повышенное содержание и в асфальтенах. Аналогично происходит и с другими гетерокомпонентами – в первую очередь сера- и азотсодержащими.

Литература

1. Галимов Р.А. Металлоносность флюидов в обедненных битумами породах / Галимов Р.А., Марданшин Р.Н., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанского технологического университета. 2008.-№3.- С.92-96.
2. Зайдуллин И.М. Состав тяжелых нефтей и структурные характеристики компонентов как факторы, влияющие на устойчивость нефтей к осаждению асфальтенов / Зайдуллин И.М., Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р. // Вестник Казанского технологического университета. 2011.-№10.-С.152-154.
3. Серебренникова О.В. Особенности состава нефтяных порфиринов / О.В. Серебренникова, Н.И. Шилоносова, В.Н. Буркова [и др.] // Геология нефти и газа. -1989. - № 5. -С.46-51.
4. Ратовская А.А. Физико-химическая характеристика асфальтенов арланской нефти / А.А. Ратовская // Химия и технология топлив и масел.-1973.- №2. – С. 15-18.
5. Галимов Р.А. Экстракционное извлечение ванадилпорфиринов из асфальтенов / Р.А. Галимов, Л.Б. Кривоножкина, В.В. Абушаева [и др.] // Нефтехимия.- 1993. - Т.33.- №6. – С. 552-556.
6. Измайлова Д.З. Особенности молекулярного состава металлопорфиринов нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции / Д.З. Измайлова, В.М. Серебренников, Т.К. Мозжелина [и др.] // Нефтехимия.- 1996. - Т.36.- №2. – С. 116-121.
7. Алешин Г.Н. Исследование распределения ванадия в фракциях ИТК нефтей Западной Сибири / Г.Н. Алешин, Г.Г. Глухов, Л.М. Рыжова [и др.]. // Изв. ТПИ им. С.М. Кирова, 1977. – Т.300. – С.93-96.
8. Абызгильдин Ю.М. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей / Ю.М. Абызгильдин, Ю.М. Михалюк, К.С. Яруллин [и др.]. – М.: Наука, 1977. – 88 с.
9. Якубова С.Г. Особенности экстракционного извлечения ванадилпорфиринов из высокомолекулярных нефтяных компонентов / С.Г. Якубова, М.Р. Якубов, Г.Ш. Усманова // Сб. докладов Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» 5-9 июня 2006. Пермь: ООО «ПС Гармония», 2006. - С. 340-344.

© **М. Р. Якубов** - канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. переработки нефти и природных битумов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, yakubovmr@mail.ru, **С. Г. Якубова** – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории того же института, yakubovasg@mail.ru, **Д. В. Милордов** – аспирант лаб. переработки нефти и природных битумов того же института, **Г. Ш. Усманова** – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории того же института, g.usmanova@yandex.ru, **П. И. Грязнов** - канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории того же института, pavelgr@iopc.ru, **Г. В. Романов** – д-р хим. наук, проф., зав. лаб. химии и геохимии нефти Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, доцент каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, v-ing@mail.ru.