УДК 665.61:661.715

DOI: 10.15372/KhUR2021291

Влияние состава дисперсионной среды на структурные параметры смол и асфальтенов в процессе низкотемпературной депарафинизации нефти

М. В. МОЖАЙСКАЯ, Г. С. ПЕВНЕВА, В. Г. СУРКОВ

Институт химии нефти СО РАН, Томск (Россия)

E-mail: Mozhayskaya@ipc.tsc.ru

Аннотация

Изучено изменение структурных параметров молекул смол и асфальтенов в зависимости от состава дисперсионной среды в процессе низкотемпературной депарафинизации нефти. В качестве депарафинизирующего агента использованы сжиженные углеводородные газы (пропан, смеси пропан/бутан или пропан/пентан). Осадки, образовавшиеся в процессе депарафинизации, состоят из твердых парафинов, смол и асфальтенов. Смолы и асфальтены исследованы методом структурно-группового анализа, основанного на данных ЯМР-спектроскопии, элементного состава и молекулярной массы. Показано, что при варьировании нефтяной дисперсионной среды за счет разбавления сжиженными газами происходят изменения в структурных параметрах (молекулярная масса, количество ароматических и нафтеновых циклов, алкильных заместителей, количество структурных блоков в молекуле) средних молекул смол и асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, структурные параметры, депарафинизация сжиженным газом

ВВЕДЕНИЕ

В нефти асфальтены содержатся в виде коллоидных частиц, а смолы представляют собой соединения, растворенные в углеводородной среде или сорбированные на поверхности асфальтеновых частиц [1–3]. Молекулы асфальтенов и смол имеют сложную структуру, основными фрагментами которой служат конденсированные ароматические и нафтеновые ядра, обрамленные алкильными заместителями и содержащие гетероатомы. Эти нефтяные компоненты – одни из главных составляющих асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Инициаторами образования АСПО выступают кристаллы твердых парафинов, на которых происходит агломерация асфальтенов и смол [4].

В настоящее время предлагается и используется множество методов, позволяющих предотвращать или удалять отложения с поверхностей нефтяного оборудования [1, 2, 5]. Наибольшее распространение в нефтепереработке получили методы, основанные на предварительном осаждении асфальтенов или парафинов при разбавлении сырья большим объемом сжиженного пропана [6, 7].

Варьирование физико-химических характеристик, температуры и особенно состава дисперсионной среды может приводить к изменению размеров асфальтеновых наноколлоидов и возможным структурным преобразованиям [4, 8–11]. Ранее нами была показана возможность использования для депарафинизации нефти сжиженной пропан-бутановой смеси (бытовой газ) [7, 12]. Этот способ очистки нефти может быть экономически привлекательным для предотвращения образования АСПО непосредственно на промысле, так как не требует дополнительных затрат для получения пропана и позволяет использовать попутные газы в качестве депарафинизирующего агента. Также было исследовано влияние температуры процесса депарафинизации на

© Можайская М. В., Певнева Г. С., Сурков В. Г., 2021

структурные параметры молекул смол и асфальтенов [12, 13].

Цель данной работы – изучение изменения структурных параметров молекул смол и асфальтенов в зависимости от состава дисперсионной среды в процессе низкотемпературной депарафинизации нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования выбрана высокопарафинистая нефть Харьягинского месторождения (Республика Коми) со следующими физико-химическими характеристиками: плотность – 844 кг/м^3, вязкость при 25 °С – 16.2 мм^2/с, температура застывания – 160 °С, содержание твердых парафинов, смол и асфальтенов – 10.2, 5.4 и 1.6 мас. % соответственно.

Эксперименты по депарафинизации нефти проводили на лабораторной установке, состоящей из баллона со сжиженным газом, стального экстрактора объемом 280 см^3, оснащенного датчиками температуры и давления, фильтром для отделения выделившихся осадков, термостатом для охлаждения смеси [7, 12, 13]. В экстрактор помещали около 50 см^3 нефти и вводили самотеком из баллона расчетное количество сжиженного газа. Количество введенной смеси контролировали весовым методом. Скорость охлаждения в интервале температур от 20 до −20 °С составляла 5 °С/мин, а от −20 до −25 °С – около 4 °С/мин. Продолжительность выдержки экстрактора при заданных температурах составляла 10 мин. Температуру процесса контролировали с помощью термометра, помещенного во входной патрубок фильтра.

Для варьирования состава дисперсионной смеси в качестве депарафинизирующего агента использовали различные сжиженные газы (пропан, смеси пропан/бутан или пропан/пентан). Обработку нефти проводили при −25 °С при соотношениях: нефть/пропан = 1 : 3, нефть/пропан/бутан = 1 : 1.6 : 1.4, нефть/пропан/пентан = 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 2, с получением осадка (смеси твердых парафинов, смол и асфальтенов) и очищенной нефти. Следует отметить, что при депарафинизации соотношение нефть/сжиженный газ во всех экспериментах сохранялось постоянным (1 : 3).

Вещественный состав нефти – содержание асфальтенов, смол и масел – определяли по методике [14]. Нефть разбавляли 40-кратным избытком *н*-гексана, выдерживая раствор в течение 1 сут. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, отмывали горячим гексаном от масел (углеводородов) и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (1 : 15 по массе) и в экстракторе Сокслета последовательно вымывали нефтяные масла *н*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1 по объему).

Вещественный состав осадков, полученных при депарафинизации, определяли по методике, описанной выше. Осадки переводили в жидкое состояние, предварительно нагревая их до 40–50 °С, затем добавляли 40-кратный избыток *н*-гексана для выделения асфальтенов, мальтены разделяли на масла и смолы.

Структурно-групповой анализ (СГА) высокомолекулярных соединений основан на данных ЯМР-спектроскопии, элементного состава и средней молекулярной массы (ММ) [15]. Спектры ЯМР H^1 регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE AV 300 (Bruker, Германия, растворитель – $CDCl_3$, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1 %-й концентрации образца. Среднюю ММ асфальтенов измеряли криоскопическим методом в нафталине. Элементный состав определяли с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube (Elementar Analisensysteme GmbH, Германия) [15].

Построение средних структур молекул асфальтенов и смол, расчет их минимальной стерической энергии проводили с помощью разработанной в Институте химии нефти СО РАН программы [16], основанной на подходе Монте-Карло, предложенном в работе [17]. При построении структур средних молекул смол и асфальтенов использовали данные СГА: количество ароматических и нафтеновых колец, количество парафиновых фрагментов, содержание углерода, водорода, серы, азота и кислорода, количество структурных блоков в молекуле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Депарафинизация нефти с применением сжиженных газов (пропана, смесей пропан/бутан или пропан/пентан) с последующим выделением осадков АСПО выполнена при температуре −25 °С. Количество выделившегося после депарафинизации осадка колеблется в интервале 22.6–29.7 мас. % (табл. 1). По данным вещественного состава установлено, что в полученных

ТАБЛИЦА 1

Состав продуктов депарафинизации

Соотношение нефть/растворитель (сжиженный газ)	Выход осадка, мас. %	Содержание в осадке, мас. %		
		Масла	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	–	10.2	5.4	1.6
Нефть/пропан (1 : 3)	22.6	18.5	2.5	1.6
Нефть/пропан/бутан (1 : 1.6 : 1.4)	23.1	19.2	2.3	1.6
Нефть/пропан/пентан (1 : 2 : 1)	29.7	25.7	2.1	1.6
Нефть/пропан/пентан (1 : 1 : 2)	22.8	18.4	2.8	1.6

осадках концентрируются все асфальтены и примерно 50 % смол (см. табл. 1). Таким образом, проведенный процесс позволяет получить полностью деасфальтенизированную, частично обессмоленную и депарафинизированную нефть.

Особенностью использования при депарафинизации неполярных растворителей (например, сжиженных углеводородных газов), заключается в их смешивании с жидкими углеводородами нефти в любых соотношениях за счет взаимодействия между молекулами растворителя и нефтяных углеводородов с помощью дисперсионных сил. Кроме того, известно, что с увеличением молекулярной массы растворителя в ряду: пропан → пропан/бутан → пропан/пентан – повышается растворяющая способность к низкомолекулярным компонентам, что, в свою очередь, может привести к изменению сил межмолекулярных взаимодействий и повлиять на структурные параметры высокомолекулярных компонентов.

На основе метода СГА рассчитаны параметры средних молекул смол и асфальтенов, выделенных из осадков, определены особенности их структурной организации и выявлены изменения в структуре таких молекул после депарафинизации.

Независимо от состава сжиженного газа, ММ смол, входящих в состав осадка, в 1.3–1.4 раза меньше, чем ММ исходных смол (табл. 2). В средних молекулах смол всех осадков по сравнению с исходной смолой содержится меньшее количество нафтеновых циклов ($К_н$), резко снижается количество атомов углерода в алкильных заместителях ($С_п$), но число ароматических колец ($К_а$) практически не изменяется. Молекулы смол не обладают способностью к самоассоциации и образованию крупных агрегатов. Данный факт подтверждается тем, что количество структурных блоков ($m_а$) в исследованных средних молекулах колеблется от 1.3 до 1.5, т. е. эти молекулы являются скорее одноблочными, чем двухблочными (см. табл. 2).

Таким образом, изменение состава нефтяной дисперсионной среды за счет добавления растворителей ряда: пропан → пропан/бутан → пропан/пентан – оказывает определенное влияние на структуру средних молекул смол, хотя четкой зависимости не выявлено. В осадке, полученном при использовании пропана, средние молекулы смол имеют наименьшие размеры.

В средних молекулах асфальтенов, входящих в состав осадков, так же, как и в молекулах смол, наблюдаются изменения их структурной организации (табл. 3). Данные СГА показали, что молекулы асфальтенов осадков, выделенных из нефти сжиженным газом (пропан/бутан) или пропаном, становятся более крупными – их ММ растет до 1520–1666 а. е. м., количество структурных блоков увеличивается до 3–4 ($m_а$ = 3.2–3.6), тогда как молекулы исходных асфальтенов являются двух-трехблочными. Использование смеси пропан/пентан для депарафинизации приводит к уменьшению размеров асфальтеновых молекул – снижаются их ММ до 1066–839 а. е. м. и количество структурных блоков ($m_а$ = 2.5). В средних молекулах асфальтенов всех осадков, выделенных сжиженным газом при отрицательных температурах, снижается количество нафтеновых колец (с 9.6 до 4.3) и возрастает число ароматических циклов (с 7.4 до 13.4) по сравнению с исходной средней молекулой асфальтенов, которая состоит из 10 нафтеновых и 7 ароматических циклов. Алкильное обрамление в структуре средней молекулы исходных асфальтенов содержит 8.2 атомов углерода, тогда как в средних молекулах асфальтенов осадков их количество возрастает до 14.7–16.7 (см. табл. 3).

Таким образом, изменение состава дисперсионной среды за счет добавления к нефти сжиженного газа разного состава приводит к изменению сил межмолекулярного взаимодействия между молекулами асфальтенов как друг с другом, так и с другими нефтяными компо-

ТАБЛИЦА 2

Общие характеристики и средние структурные параметры молекул смол

Показатель	Смолы				
	нефти (исходные)	осадков (соотношение нефть/растворитель)			
		Нефть/ пропан (1 : 3)	Нефть/пропан/ бутан (1 : 1.6 : 1.4)	Нефть/пропан/ пентан (1 : 2 : 1)	Нефть/ пропан/ пентан (1 : 1 : 2)
Средняя молекулярная масса, а. е. м.	652	462	519	467	475
Элементный состав, мас. % :					
C	84.4	82.3	84.9	81.5	82.4
H	7.9	8.9	8.3	9.0	8.9
N	1.1	1.7	1.0	1.4	1.5
S	2.4	3.1	2.4	3.0	2.7
O	4.2	4.1	3.4	5.1	4.5
Число атомов в молекуле:					
C	37.7	31.8	50.8	31.7	32.6
$C_а$	11.0	9.1	14.6	8.6	8.8
$C_н$	2.3	20.7	33.5	21.1	21.7
$C_п$	24.4	2.0	2.7	2.0	2.1
H	4.8	41.3	59.1	38.4	41.6
N	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5
S	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4
O	1.4	1.2	1.5	1.5	1.3
Распределение атомов углерода, %:					
$f_а$	29.2	28.6	28.7	27.3	27.0
$f_н$	63.8	65.2	65.0	66.6	66.6
$f_п$	6.0	6.2	6.3	6.2	6.4
Кольцевой состав:					
$К_о$	12.0	7.2	8.6	8.8	8.1
$К_а$	2.5	2.1	2.1	2.0	2.0
$К_н$	9.5	5.1	6.5	6.8	6.1
Параметры структурных блоков, $m_а$	1.4	1.3	1.5	1.3	1.3

Примечание. Здесь и в табл. 3: $C_а$, $C_н$, $C_п$, – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул; $f_а$, $f_н$ и $f_п$ – доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; $К_о$ – общее число колец, $К_а$ и $К_н$ – количество ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле соответственно.

нентами и, следовательно, к изменению структурных параметров средних молекул. Такими взаимодействиями могут выступать, например, силы Ван-дер-Ваальса. Хотя они и являются слабыми, но контролируют фазовое поведение асфальтенов в нефти или π-взаимодействие ароматических фрагментов молекул асфальтенов и смол, совместно формирующих блочную структуру. Кроме того, возможны радикальное взаимодействие между двумя неспаренными электронами системы π-электронов соседних молекул асфальтенов и в меньшей степени взаимодействия за счет водородных связей с участием гетероатомов.

На основе данных СГА (см. табл. 2 и 3) смоделированы гипотетические структуры средних молекул асфальтенов и смол, которые наглядно отражают изменения структурных параметров средних молекул асфальтенов и смол в процессе депарафинизации нефти (табл. 4). При построении этих структур методом молекулярной динамики рассчитаны их полные стерические энергии, а также из большого набора определены наиболее стабильные конформации молекул смол и асфальтенов, имеющие наименьшее расхождение с параметрами, полученными по данным СГА. Построенные структуры средних молекул как исходных асфальтенов, так и выделенных из осадков имеют конфигурацию “архипелаг”. Крупные молекулы асфальтенов, состоящие из 3–4 структурных блоков и занимающие большие пространства, будут стремиться к наиболее термодинамически устойчивому состоянию и “упаковываться” в более

ТАБЛИЦА 3

Общие характеристики и средние структурные параметры молекул асфальтенов

Показатель	Асфальтены				
	нефти (исходные)	осадков (соотношение нефть/растворитель)			
		Нефть/ пропан (1 : 3)	Нефть/пропан/ бутан (1 : 1.6 : 1.4)	Нефть/пропан/ пентан (1 : 2 : 1)	Нефть/ пропан/ пентан (1 : 1 : 2)
Средняя молекулярная масса, а. е. м.	1132	1666	1520	1066	839
Элементный состав, мас. % :					
C	84.2	86.1	86.3	84.0	86.2
H	8.3	9.0	7.3	8.3	8.8
N	0.7	0.9	1.0	0.7	0.8
S	2.8	3.1	2.4	3.0	2.8
O	4.0	0.9	2.7	3.9	1.3
Число атомов в “средней молекуле”:					
C	79.4	118.4	109.3	74.6	60.2
$C_а$	31.6	55.6	45.3	34.3	22.7
$C_н$	39.6	46.1	49.3	23.7	22.8
$C_п$	8.2	16.7	14.7	16.7	14.7
H	93.6	148.9	109.9	87.7	73.4
N	0.6	1.1	1.1	0.5	0.5
S	1.0	1.6	1.3	1.0	0.7
O	2.9	1.0	2.5	2.6	0.7
Распределение атомов углерода, %:					
$f_а$	39.7	47.4	44.4	45.9	44.5
$f_н$	49.9	24.0	41.2	31.8	37.7
$f_п$	10.3	28.6	14.4	22.3	17.8
Кольцевой состав:					
$К_о$	17.0	17.7	17.1	13.9	13.1
$К_а$	7.4	13.4	10.8	8.0	7.9
$К_н$	9.6	4.3	6.3	5.9	5.2
Параметры структурных блоков, $m_а$	2.5	3.6	3.2	2.5	2.5

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

плотные структуры, чем молекулы с меньшим количеством структурных блоков.

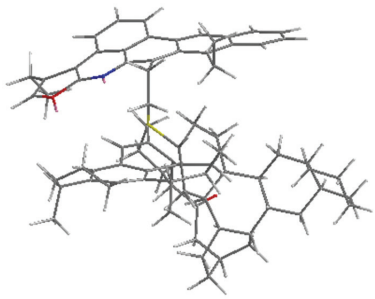
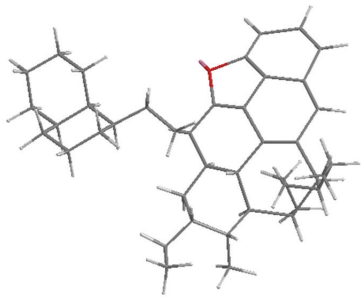
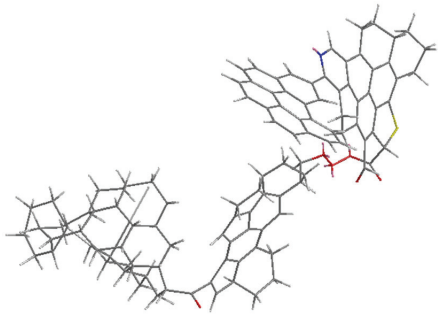
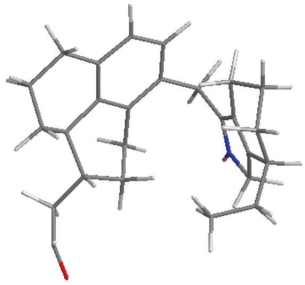
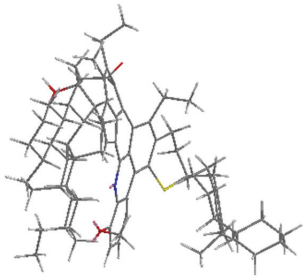
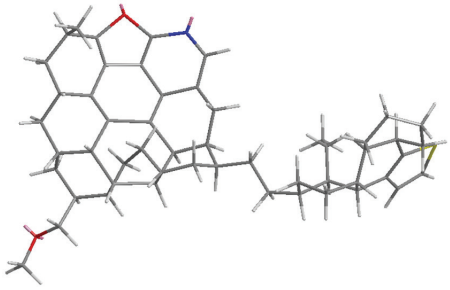
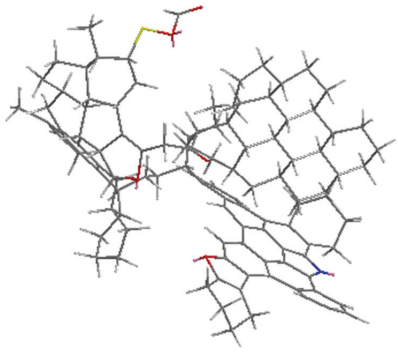
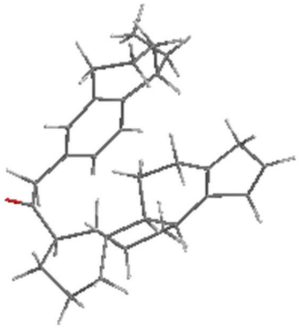
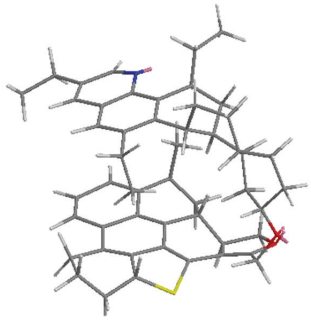
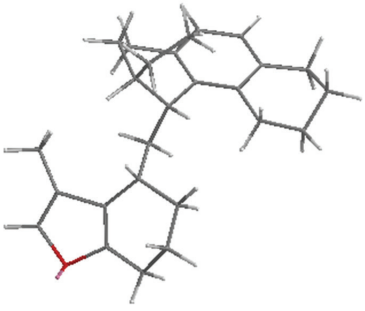
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные показали, что в процессе депарафинизации нефти сжиженными газами происходит значительное снижение содержания твердых парафинов в нефти, полная деасфальтенизация и частичное обессмоливание.

Установлено, что изменение состава нефтяной дисперсионной среды за счет разбавления нефти сжиженными углеводородными газами (пропан, пропан/бутан и пропан/пентан) оказывает влияние на структурные параметры молекул смол и асфальтенов. Молекулы смол осадков, выделенных с использованием различных растворителей, имеют меньшие размеры по сравнению с исходными. Снижается их ММ за счет уменьшения количества нафтеновых циклов и атомов углерода в парафиновых фрагментах (алкильных заместителях). В изменениях структурных параметров асфальтенов при варьировании состава нефтяной дисперсионной среды за счет разбавления растворителями в ряду: пропан → пропан/бутан → пропан/пентан – четкой зависимости не выявлено. Показано, что, по сравнению с исходными, в них меняется количество структурных блоков в молекуле, число ароматических и нафтеновых колец, а также общее количество алкильных заместителей и их разветвленность. На основе данных СГА построены гипотетические средние молекулы смол и асфальтенов, которые наглядно отображают произошедшие изменения в их структуре. Крупные молекулы асфальтенов “упаковываются” в

ТАБЛИЦА 4

Гипотетические структуры молекул смол и асфальтенов (гетероатомы выделены цветом)

Соотношение нефть/ растворитель (сжиженный газ)	Асфальтены	Смолы
Исходная нефть		
Нефть/пропан (1 : 3)		
Нефть/пропан/бутан (1 : 1.6 : 1.4)		
Нефть/пропан/пентан (1 : 2 : 1)		
Нефть/пропан/пентан (1 : 1 : 2)		

более плотные “клубки”, чем молекулы с меньшим числом структурных блоков в молекуле, стремясь таким образом к наиболее термодинамически устойчивому состоянию.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТКРАТУРЫ

1 Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates // Energy & Fuels. 2000. Vol. 14, No. 3. P. 566–574.
2 Sabbagh O., Akbarzadeh K., Badamchi-Zadeh A., Svrcek W. Y., Yarranton H. W. Applying the PR-EoS to asphaltene precipitation from *n*-alkane diluted heavy oils and bitumens // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20, No. 2. P. 625–634.
3 Nyadong L., Lai J., Thompsen C., LaFrancois C. J., Cai X., Song C., Wang J., Wang W. High-field orbitrap mass spectrometry and tandem mass spectrometry for molecular characterization of asphaltenes // Energy & Fuels. 2018. Vol. 32, No. 1. P. 294–305.
4 Ebtisam F. G., Abeer M. R., Muhieddine A. S., Rachid C. S., Saleh M. Al-J. Mitigation of asphaltenes precipitation phenomenon *via* chemical inhibitors // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2019. Vol. 175. P. 495–507.
5 Нагимов Н. М., Ишкаев Р. К., Шарифуллин А. В., Козин В. Г. Эффективность воздействия на асфальтосмолопарафиновые отложения различных углеводородных композитов // Нефть России. Техника и технология добычи нефти. 2002. № 2. С. 68–70.
6 Строганов В. М., Турукалов М. Б., Ясьян Ю. П.. Некоторые аспекты удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений с применением углеводородных растворителей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 12. С. 25–28.
7 Можайская М. В., Певнева Г. С., Сурков В. Г., Головко А. К. Моделирование процесса осадкообразования в зависимости от состава асфальтено-смоло-парафиновых компонентов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 12. С. 32–35.
8 Santos Silva H., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Bouyssiere B., Baraille I. Sensitivity of asphaltene aggregation toward the molecular architecture under desalting thermodynamic conditions // Energy & Fuels. 2018. Vol. 32, No. 3. P. 2681–2692.
9 Sirota E. B. Physical structure of asphaltenes // Energy & Fuels. 2005. Vol. 19, No. 4. P. 1290–1296.
10 Mostowfi F., Indo K., Mullins O. C., McFarlane R. Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation // Energy & Fuels. 2009. Vol. 23, No. 3. P. 1194–1200.
11 Jun K., Josiah Ya., Shayan E., Nigel E., Jianxin W., Francisco M. V. Evaluation of solvents for *in-situ* asphaltene deposition remediation // Fuel. 2019. Vol. 241. P. 1076–1084.
12 Можайская М. В., Певнева Г. С., Сурков В. Г. Изменения структурных параметров смол и асфальтенов при депарафинизации нефти сжиженным газом // Химия уст. развития. 2020. Т. 28, №. 3. С. 273–279.
13 Mozhayskaya M. V., Pevneva G. S., Surkov V. G., Golovko A. K. Effect of high-molecular components on the process of oil dewaxing with liquefied gas // AIP Conference Proceeding. 2019. Vol. 2167, No. 1. P. 020235.
14 Pevneva G. S., Voronetskaya N. G., Grin'ko A. A., Golovko A. K. Influence of resins and asphaltenes on thermal transformation of hydrocarbons of paraffine-base heavy oil // Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56, No. 8. P. 690–696.
15 Головко А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Геология и Геофизика. 2012. Т. 53, № 12. С. 1786–1795.
16 Дмитриев Д. Е., Головко А. К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612415 от 06.04.2010.
17 Boek E. S., Yakovlev D. S., Headen T. F. Quantitative molecular representation of asphaltenes and molecular dynamics simulation of their aggregation // Energy & Fuels. 2009. Vol. 23, No. 3. P. 1209–1219.