

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/ChUR2024560

EDN: SENTNT

Влияние обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом на состав и структуру смолистых веществ

Д. С. КОРНЕЕВ, Е. М. ОСНИЦКИЙ, Л. С. КЛИМЕНКО

*Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, Россия**E-mail: korneevds90@mail.ru*

(Поступила 18.10.2023; после доработки 30.11.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Исследовано влияние обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом (ИПС) в течение 8 ч при температурах 25–100 °С на состав и структуру смолистых веществ. В качестве объектов исследования использовалась тяжелая нефть Зюзеевского месторождения (Республика Татарстан) и смолистые вещества, выделенные из этой нефти. Установлено, что после обработки тяжелой нефти ИПС при 100 °С содержание смол в полученной нефтяной системе возрастает практически на 3 мас. %. Показано, что при увеличении температуры обработки смеси “нефть – ИПС (20 мас. %)” от 25 до 100 °С в смолистых веществах повышается содержание серы и кислорода на 0.5 и 0.8 мас. % соответственно и уменьшается атомное отношение Н/С от 1.40 до 1.38. При этом на 0.17 % возрастает фактор ароматичности смол со снижением доли алифатического углерода. Сделано заключение, что обработка нефти изопропиловым спиртом для модификации высокомолекулярных соединений с целью снижения содержания в системе смолисто-асфальтеновых веществ нецелесообразна, так как приводит к нежелательному образованию дополнительного количества смол.

Ключевые слова: тяжелая нефть, изопропиловый спирт, смолы, структурные параметры смол

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует устойчивая тенденция к повышению добычи тяжелых высоковязких нефтей [1, 2]. Тяжелые нефти характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, что отрицательно влияет на процессы добычи, транспорта и переработки такого сырья [3, 4]. Основная проблема заключается в склонности асфальтеновых молекул к агрегации с образованием в нефтяных дисперсных системах наноразмерных частиц, которые, укрупняясь, формируют большие надмолекулярные структуры и осаждаются в технологическом оборудовании [5–7]. Такие свойства асфальтены приобретают в силу многообразия и особенностей строения их молекул.

Асфальтены – это смесь нефтяных компонентов, нерастворимых в *n*-алканах и растворимых в ароматических растворителях. Молекулы асфальтенов состоят преимущественно из конденсированных нафтеноароматических фрагментов с алкильными мостиками и боковыми цепями, а также включают гетероатомы и микроэлементы [8–11]. Считается, что агрегация асфальтенов происходит главным образом за счет π - π -взаимодействий (стекинг-взаимодействий) между ароматическими ядрами [8]. Также указывается на наличие в асфальтенах кислотно-основных взаимодействий, водородных связей, координационных комплексов металлов и т. д., в которых помимо ароматических фрагментов участвуют сульфоксидные и эфирные группы, пиридиновые и пиррольные циклы [12–14]. Од-

нако до сих пор вопрос ключевых механизмов самоассоциации асфальтенов в реальных нефтяных системах и роли в этом процессе конкретных функциональных групп остается открытым. Тем не менее, активно разрабатываются способы ингибирования агрегации асфальтенов, среди которых наиболее распространенным является добавление к нефти различных химических агентов, способных к активным межмолекулярным взаимодействиям. Эти соединения, концентрируясь на поверхности, стабилизируют асфальтовую частицу, препятствуя агрегации [15, 16]. Зачастую в качестве ингибиторов используются различные амфифилы ароматической природы, в том числе алкилпроизводные бензола, фенолы, фенолформальдегидные смолы [17–19]. Также для предотвращения агрегации асфальтенов предлагается использовать полимерные композиции [20], нативные и модифицированные смолы, выделенные из нефти [21]. Кроме того, существует альтернативный подход к ингибированию асфальтовых отложений, который заключается в их химической функционализации. В частности, были изучены различные варианты алкилирования асфальтенов с целью их превращения в алканорастворимую фракцию (мальтены) за счет введения алкильных заместителей и частичного разрушения ароматических и гетерофункциональных фрагментов [22, 23]. Авторами данной статьи ранее проведены исследования взаимодействия тяжелой нефти и ее асфальтовых веществ с изопропиловым спиртом (ИПС) в различных условиях [24]. Установлено, что при обработке тяжелой нефти с помощью ИПС при 65–100 °С происходит встраивание изопропильных фрагментов в структуру асфальтенов с повышением их растворимости в *n*-алканах и устойчивости к агрегации. Учитывая, что асфальтены и смолы являются во многом структурными аналогами и могут проявлять схожую реакционную способность, крайне важно понимать закономерности превращений смол при обработке нефти ИПС. Эта информация необходима для оценки целесообразности обработки нефти ИПС для снижения в ее составе содержания смолисто-асфальтовых веществ.

Цель данной работы – изучение влияния обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом на состав и структуру смолистых веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовалась тяжелая (битуминозная) нефть Зюзеевского месторождения (Республика Татарстан, Россия) и смолистые вещества, выделенные из этой нефти. Состав и физико-химические свойства исходной нефти представлены в табл. 1. Плотность и кинематическая вязкость нефти определялись в соответствии с ГОСТ 3900-2022 и ГОСТ 33-2016 соответственно.

Обработка нефти изопропанолом проводилась при 25, 65, 100 °С в течение 8 ч при каждой заданной температуре. В круглодонную колбу объемом 25 мл помещалась навеска нефти (10 г) и добавлялось 2.5 г (20 мас. %) ИПС (квалификация “х. ч.”, АО РЕАХИМ, Россия), смесь гомогенизировалась. Затем колба оснащалась обратным холодильником и помещалась в масляную баню для термостатирования при заданной температуре в течение 8 ч. После обработки нефти изопропанолом последний извлекался из смеси с использованием ротационного испарителя. Из полученного продукта взаимодействия нефти с ИПС выделялись смолы по описанной ниже методике. Для учета воздействия температуры на состав нефти и структуры смол проведена серия “холостых” экспериментов при 25, 65, 100 °С в течение 8 ч без добавления в нефтяную систему ИПС.

Определение содержания смолистых веществ в исходной нефти и после обработки ИПС проводилось по стандартной методике определения вещественного состава нефти. К навеске образца (3 г) добавлялся *n*-гексан в 40-кратном массовом избытке для осаждения асфальтенов. Осаждение проводилось в течение 24 ч, после чего асфальтены отделялись от мальтенов фильтрованием (фильтр “Синяя лента”).

Мальтены фильтрата и мальтены, полученные в результате очистки асфальтенов, объединялись и освобождались от растворителя

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходной нефти Зюзеевского месторождения

Вещественный состав, мас. %			Плотность при 20 °С, г/см ³	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с
Масла	Смолы	Асфальтены		
67.31	22.33	10.36	0.943	742.9

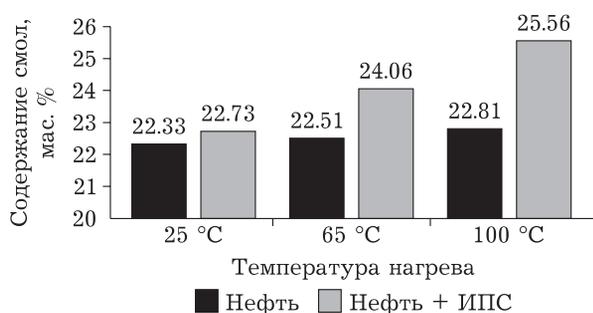


Рис. 1 Температурные зависимости содержания смолистых веществ в образцах исходной нефти и после ее обработки изопропиловым спиртом (ИПС).

(*n*-гексан) на ротационном испарителе. Мальтены наносились на силикагель (АСКГ фр. 0.2–0.5 мм) в соотношении 1 : 20 и методом жидкостной адсорбционной хроматографии разделялись на масла и смолы. Масла элюировались *n*-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в объемном соотношении 1 : 1, после чего образцы упаривались для удаления растворителя и сушились до постоянного веса. Смолы сушились в сушильном шкафу при 50 °С. Доверительный интервал значений по содержанию смол в образцах не превышал 0.30 мас. %.

Элементный состав смол определялся с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube (Германия) методом прямого сжигания при 1200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Абсолютная ошибка не превышала ± 0.1 % для каждого определяемого элемента. Содержание кислорода определялось как разность между 100 мас. % и суммарным содержанием атомов С, Н, N, S.

Спектры ЯМР ^1H смол регистрировались с помощью Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-

AV-300 (США) с рабочей частотой 300 МГц. В процессе пробоподготовки образцы растворялись в CDCl_3 , концентрация веществ в растворе составляла 1 мас. %. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилди-силоксан. При обработке полученные спектры ЯМР ^1H разделялись на четыре зоны для количественной оценки распределения атомов водорода в структуре смолистых веществ. Разделение спектров на зоны проводилось в соответствии с диапазонами химических сдвигов, в которых фиксируется сигнал атомов водорода, находящихся в определенных молекулярных фрагментах. $\text{H}_{\text{ар}}$, H_{α} , H_{β} , H_{γ} – количество атомов водорода: в ароматических ядрах; в группах CH_3 , CH_2 и CH , находящихся в α - и β -положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным группам; в терминальных метильных группах соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При варьировании термической обработки нефти без ИПС (25, 65 или 100 °С) содержание смол практически не изменяется и при повышении температуры прирост содержания смолистых веществ составляет не более 0.5 мас. % (рис. 1). Нагрев смеси “нефть – ИПС (20 мас. %)” приводит к иным результатам. Так, после обработки при 25 °С не наблюдается значительных изменений состава нефтяной смеси, однако с повышением температуры до 100 °С содержание смол в нефти возрастает практически на 3 мас. % (см. рис. 1). При этом ключевые изменения по количеству смол происходят в температурном диапазоне 65–100 °С. Так, в продуктах взаимодействия нефти и ИПС только при 65 °С наблюдается возрастание количества смо-

ТАБЛИЦА 2

Изменение элементного состава смол при обработке нефти изопропиловым спиртом (ИПС)

Объект	$\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$	Содержание элементов, мас. %				
		С	Н	N	S	O
$\text{C}_{\text{исх}}$	1.40	79.62 \pm 0.10	9.28 \pm 0.09	0.92 \pm 0.03	6.03 \pm 0.05	4.15
C_{25}	1.40	79.27 \pm 0.09	9.24 \pm 0.07	0.93 \pm 0.02	6.10 \pm 0.07	4.46
C_{65}	1.38	78.94 \pm 0.09	9.07 \pm 0.10	0.90 \pm 0.05	6.35 \pm 0.10	4.74
C_{100}	1.38	78.61 \pm 0.10	9.03 \pm 0.10	0.90 \pm 0.01	6.53 \pm 0.09	4.93

Примечание. Здесь и в табл. 3: $\text{C}_{\text{исх}}$, C_{25} , C_{65} , C_{100} – смолы, выделенные из исходной нефти и продуктов ее взаимодействия с ИПС при температурах 25, 65, 100 °С соответственно.

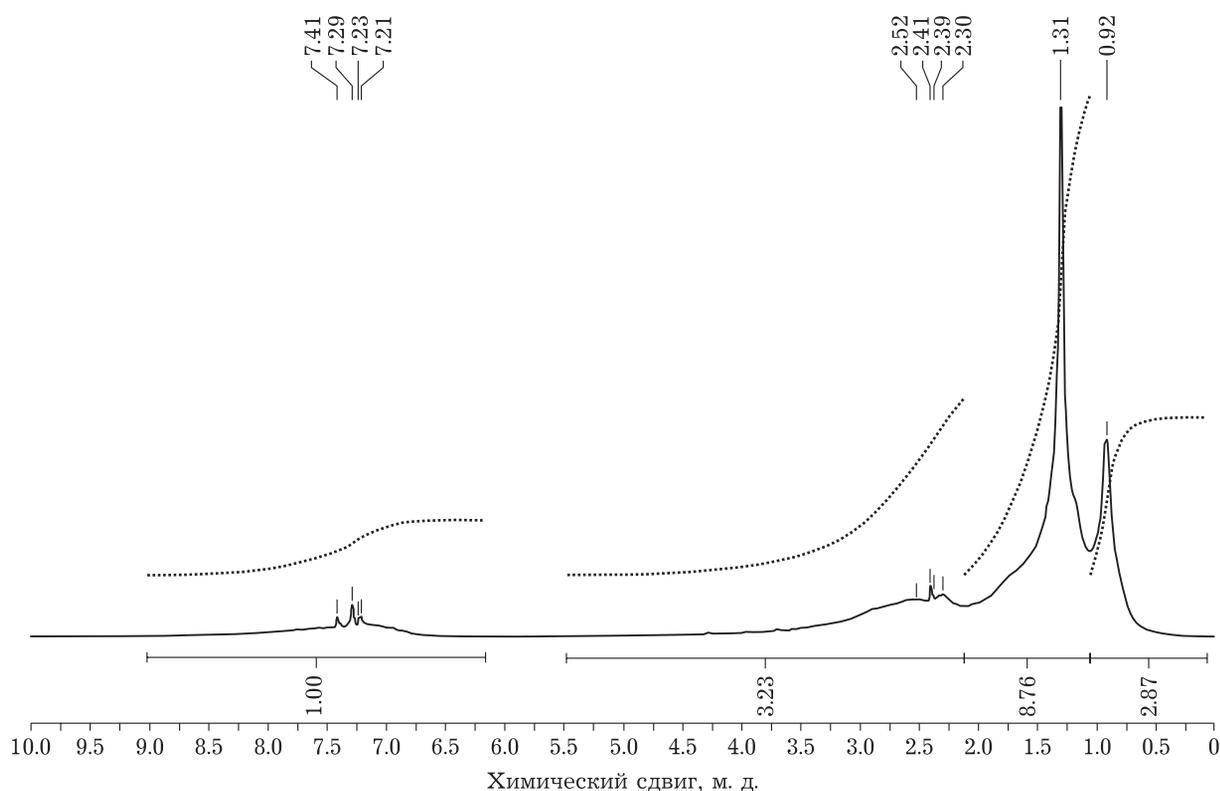


Рис. 2 Типичный спектр ЯМР ^1H смол, выделенных из исходной нефти и продуктов ее обработки изопропиловым спиртом (ИПС).

листных веществ на 1.7 мас. % относительно исходной нефти. С повышением температуры процесса до 100 °С количество смол дополнительно возрастает на 1.5 мас. %. По всей видимости, в интервале температур 65–100 °С происходит наиболее активное взаимодействие компонентов нефти с ИПС, приводящее к значительному увеличению содержания в системе высокомолекулярных компонентов. Это может быть обусловлено трансформацией асфальтенов и/или масел нефти в смолистые вещества под действием ИПС.

Обработка нефти изопропиловым спиртом при различных температурах способствует изменению элементного состава смолистых веществ (табл. 2). Так, с увеличением температуры процесса выше 25 °С в смолах снижается атомное отношение Н/С на 0.02. При этом возрастает содержание серы с 6.03 в исходном образце ($\text{C}_{\text{исх}}$) до 6.53 мас. % после обработки ИПС при 100 °С (C_{100}), тогда как доля азота не претерпевает значительных изменений. При этих же условиях нагревания смеси “нефть – ИПС” в смолах наблюдается планомерное увеличение содержания кислорода с 4.15 ($\text{C}_{\text{исх}}$) до 4.93 (C_{100}) мас. %. Таким образом, установлено, что с повышением температуры обработки смеси тяжелой нефти с ИПС (20 мас. %, 8 ч) с 25 до

100 °С в смолистых веществах снижается содержание насыщенных водородом алифатических фрагментов и увеличивается количество серо- и кислородсодержащих структур.

Исследование особенностей усредненной структуры углеродного скелета смолистых веществ проводилось методом спектроскопии ЯМР ^1H . На рис. 2 представлен типичный спектр ЯМР ^1H , зарегистрированный для исследуемых смол. Ана-

ТАБЛИЦА 3

Распределение атомов водорода по структурным фрагментам смол по данным ЯМР ^1H -спектроскопии

Объект	Содержание атомов водорода, %			
	$\text{H}_{\text{ар}}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
$\text{C}_{\text{исх}}$	6.13	20.21	57.05	16.61
C_{25}	6.20	20.31	56.87	16.62
C_{65}	6.27	20.20	56.46	17.06
C_{100}	6.30	20.23	55.70	17.77

Примечание. $\text{H}_{\text{ар}}$, H_{α} , H_{β} , H_{γ} – количество атомов водорода: в ароматических ядрах; в группах CH_3 , CH_2 и CH , находящиеся в α - и β -положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным группам; в терминальных метильных группах соответственно. Обозначение объектов см. примечание к табл. 2.

лиз перераспределения атомов водорода по структурным фрагментам смол при обработке нефти ИПС свидетельствует о небольшом увеличении их фактора ароматичности (на 0.17 %) с ростом температуры процесса (табл. 3). При этом значение H_v снижается на 1.35 %, а H_γ возрастает на 1.16 %, что свидетельствует об уменьшении длины алкильных цепей и появлении дополнительных терминальных метильных групп в структуре смолистых веществ. Это указывает на возможное включение изопропильных радикалов в структуру смол при взаимодействии нефти с ИПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что в процессе обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом при 100 °С содержание смол возрастает практически на 3 мас. %. Показано, что при увеличении температуры обработки смеси «нефть – ИПС (20 мас. %)» от 25 до 100 °С смолистые вещества обогащаются гетероэлементами с суммарным приростом элементного содержания по сере и кислороду до 1.3 мас. %. Основными закономерностями изменения структуры смол в данных условиях являются: 1) снижение алифатической составляющей в первую очередь за счет сокращения длины алкильных цепей; 2) повышение фактора ароматичности и разветвленности алкильных заместителей; 3) обогащение серо- и кислородсодержащими функциональными группами.

Таким образом, обработка нефти ИПС для модификации высокомолекулярных соединений с целью снижения содержания в системе смолисто-асфальтеновых веществ нецелесообразна, т. к. приводит к нежелательному образованию дополнительных количеств смол. Асфальтены в данных условиях, напротив, показывают тенденцию к увеличению доли алифатического углерода, в том числе за счет встраивания в свою структуру изопропильных фрагментов [24]. Результаты работы подтверждают значительную трансформацию всех нефтяных компонентов при взаимодействии нефти с ИПС, а также указывают на различную реакционную способность смолистых и асфальтеновых высокомолекулярных соединений нефти и их переходе из одной фракции в другую под действием ИПС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры в рамках проекта № 22-23-20200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Вьюков М. Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти // *Вопр. отраслевого упр.* 2016. № 3. С. 49–59.
- 2 Прищепина О. М. Состояние сырьевой базы и добычи трудноизвлекаемых запасов нефти в России // *Минер. ресурсы России. Экономика и упр.* 2019. № 5. С. 14–20.
- 3 Корнеев Д. С., Певнева Г. С., Головкин А. К. Изменение состава остаточных фракций и структуры молекул асфальтенов в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019. Т. 27, № 5. С. 483–488.
- 4 Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A. G., Rodgers R. P., Mullins O. C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic but rich in potential // *Oilfield Rev.* 2007. Vol. 19, No. 2. P. 22–43.
- 5 Barré L., Simon S., Palermo T. Solution properties of asphaltenes // *Langmuir.* 2008. Vol. 24, No. 8. P. 3709–3717.
- 6 Mullins O. C., Betancourt S. S., Cribbs M. E., Dubost F. X., Creek J. L., Andrews A. B., Venkataramanan L. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21, No. 5. P. 2785–2794.
- 7 Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии.* 2011. Т. 80, № 10. С. 1034–1050.
- 8 Mullins O. C. The modified Yen model // *Energy Fuels.* 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
- 9 Shuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O. C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, No. 31. P. 9870–9876.
- 10 Acevedo S., Castro A., Negrin J. G., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21, No. 4. P. 2165–2175.
- 11 Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин П. С. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56, № 1. С. 13–18.
- 12 Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltene // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25, No. 7. P. 3125–3134.
- 13 Gabrienko A. A., Lai C. H., Kazarian S. G. In situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by *n*-heptane // *Energy Fuels.* 2014. Vol. 28, No. 2. P. 964–971.
- 14 Мартынов О. Н., Ларичев Ю. В., Морозов Е. В., Трухан С. Н., Kazarian S. G. Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // *Успехи химии.* 2017. Т. 86, № 11. С. 999–1023.
- 15 Rogel E. Effect of inhibitors on asphaltene aggregation: a theoretical framework // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25, No. 2. P. 472–481.
- 16 Campen S., Moorhouse S. J., Wong J. S. S. Mechanism of an asphaltene inhibitor in different depositing environments: influence of colloid stability // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. Vol. 184. Art. 106502.
- 17 Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z. Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols // *Langmuir.* 2014. Vol. 30, No. 19. P. 5394–5403.

- 18 Wei D., Orlandi E., Simon S., Sjöblom J., Suurkuusk M. Interactions between asphaltenes and alkylbenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. Vol. 120. P. 1835–1846.
- 19 León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Espidel J., Acevedo S. The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation // *Energy Fuels.* 2001. Vol. 15, No. 5. P. 1028–1032.
- 20 Xu J., Zou R., Gai D., Theil P., Pickenbach L., Li T., Li L., Stuart M. A. C., Guo X. Effect of aromatic and aliphatic pendants in poly(maleic acid amide-co-vinyl acetate) on asphaltene precipitation in heavy oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57, No. 31. P. 10701–10708.
- 21 Marques L. C. C., Pereira J. O., Bueno A. D., Marques V. S., Lucas E. F., Mansur C. R. E., Machado A. L. C., González G. A study of asphaltene-resin interactions // *J. Braz. Chem. Soc.* 2012. Vol. 23, No. 10. P. 1880–1888.
- 22 Cagniant D., Nosyrev I., Cebolla V., Vela J., Membrado L., Gruber R. Structural modifications of petroleum asphaltenes by reductive alkylation investigated by TLC-FID // *Fuel.* 2001. Vol. 80, No. 1. P.107–115.
- 23 Siddiqui M. N. Alkylation and oxidation reactions of Arabian asphaltenes // *Fuel.* 2003. Vol. 82, No. 11. P. 1323–1329.
- 24 Корнеев Д. С., Осницкий Е. М., Воронцовская Н. Г., Певнева Г. С., Клименко Л. С. Изменение состава тяжелой нефти и структуры асфальтенов при обработке изопропиловым спиртом // *Химия твердого топлива.* 2023. № 2–3. С. 54–58.