

УДК 665.642:547.9

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

© 2023 г. Г. С. Певнева^{1,*}, Н. Г. Воронцовская^{1,**}, М. А. Копытов^{1,***}

¹ ФБГУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru,

**e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru,

***e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучена термическая стабильность смол и асфальтенов нафтеновой и метановой тяжелых нефтей методом термогравиметрии. На основе данных физико-химических методов анализа показано, что смолы и асфальтены исследованных нефтей имеют значительные различия по молекулярной массе, элементному составу и распределению атомов углерода в структурных фрагментах. Термогравиметрический анализ проводили при нагреве образцов от 25 до 650°C со скоростью 10°C/мин в среде аргона. Показано, что максимальная скорость потери веса смол и асфальтенов нафтеновой нефти происходит при более низких температурах по сравнению с аналогичными компонентами метановой нефти. Термостабильность смол и асфальтенов зависит от состава и структурной организации этих компонентов, что обусловлено их формированием из нефтяных дисперсных систем различных химических типов. Установлено, что термостабильность смол и асфальтенов метановой нефти выше, чем термостабильность аналогичных компонентов нафтеновой нефти.

Ключевые слова: *термическая стабильность, термогравиметрия, тяжелые нефти, асфальтены, смолы*

DOI: 10.31857/S0023117723020111, EDN: BPOFJR

ВВЕДЕНИЕ

Оценка термической устойчивости нефтяных соединений позволяет судить о возможности их участия в химических реакциях при повышенной температуре. Тип реакций, их скорость и глубина превращений зависят от термодинамической стабильности нефтяных компонентов. Для изучения термического поведения нефтяных компонентов широко используются методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [1, 2]. Метод термогравиметрии позволяет фиксировать изменение энтальпии в процессе нагрева образца, которое может свидетельствовать о фазовых переходах, влиянии растворителей, протекании химических реакций и термодеструкции [3, 4]. В работе [2] по исследованию термодеструктивного поведения нефтяных объектов методом ДСК авторы сравнивали термическую устойчивость фракций насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Диапазон температурных интервалов эндо- и экзотермических эффектов меняется в зависимости от состава каждой фракции [3]. В работе [5] показано, что используя дан-

ные о термической устойчивости сероорганических соединений, возможно оценить функциональный тип и количество серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов нефти. Наличие слабой связи углерод–сера в мостиковых алифатических группах молекул асфальтенов и смол способствует снижению их термической стабильности.

Таким образом, термическая стабильность смол и асфальтенов наравне с данными по составу и структурным особенностям является их важной характеристикой [6]. В связи с этим целью работы было изучение термической стабильности смол и асфальтенов тяжелых нефтей нафтенового и метанового типов методом термогравиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были смолы и асфальтены нефтей Усинского (Республика Коми) и Зюзеевского месторождений (Татарстан). Эти нефти тяжелые, высокосернистые, высокосмолистые, содержащие значительное количество асфальтенов (табл. 1). По химической природе

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Показатель	Значение	
	нафтенная нефть	метановая нефть
Плотность, кг/м ³	967	940
С, мас. %	84.94	81.67
Н, мас. %	11.98	12.38
S _{общ.} , мас. %	1.98	4.50
N, мас. %	0.63	0.79
Смола, мас. %	18.0	28.1
Асфальтены, мас. %	8.1	12.2
Масла, мас. %	73.9	59.7

усинская нефть (УН) является нафтенной, зюзеевская (ЗН) – метановой (парафинистой) [7]. Метановая зюзеевская нефть содержит больше смол, и асфальтенов. Содержание гетероэлементов – серы, азота и кислорода – в этой нефти выше по сравнению с нафтенной усинской.

Для выделения асфальтенов пробу нефти разбавляли 40-кратным избытком *n*-гексана. Гексановый раствор выдерживали в темном месте в течение суток. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, помещали в бумажный патрон. В аппарате Сокслета патрон с асфальтенами промывали горячим гексаном для удаления соосажденных масел и смол. Затем асфальтены с патрона экстрагировали хлороформом. Далее хлороформ удаляли, полученные асфальтены доводили до постоянного веса высушиванием. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала *n*-гексаном экстрагировали масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли, соответственно, содержание масел и смол. Масла разделяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле на фракции насыщенных и ароматических УВ. Разделение масел контролировали методами УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Термогравиметрический анализ образцов выполнялся на дериватографе “Q – 1000”. Навеску образца брали в количестве 100 мг, испытания проводили в инертной атмосфере (аргон, скорость подачи которого составляла 50 мл/мин) со скоростью нагрева печи 10°С/мин от 25 до 650°С.

Для характеристики смол и асфальтенов рассчитывали средние структурные параметры по эмпирическим формулам на основе ¹H-ЯМР-данных, элементного анализа и значений молекуляр-

ной массы [8]. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Средние молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопией в нафталине. Элементный состав асфальтенов определяли на *CHNS*-анализаторе *Vario EL Cube* методом прямого сжигания при температуре 1200°С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности.

ИК-спектры смол и асфальтенов регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ на *FT-IR*-спектрометре “*NICOLET 5700*”. Для оценки структурных особенностей смол и асфальтенов нефтей разной химической природы использовали спектральные коэффициенты. Для расчета спектральных коэффициентов определены оптические плотности в максимумах полос поглощения: 720, 1380 и 1460 см⁻¹ – колебания связи С–Н метильных и метиленовых групп; 1710 см⁻¹ – колебания связи С=О карбонильной группы; 1600 см⁻¹ – колебания связи С=C – ароматических фрагментов; 1030 см⁻¹ – колебания связи S=O сульфоксидов. По соотношениям оптических плотностей в максимумах этих полос рассчитаны спектральные коэффициенты: ароматичности D_{1600}/D_{1460} , окисленности D_{1710}/D_{1460} , разветвленности D_{1380}/D_{1460} , парафинистости $(D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ и условного содержания сульфоксидов D_{1030}/D_{1460} [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Смола. На основе ¹H-ЯМР-данных, элементного анализа и значений молекулярной массы проведен структурно-групповой анализ СГА молекул смол – рассчитаны их средние структурные параметры. По данным СГА, молекулярная масса смол нафтенной УН ниже, чем у смол ЗН (табл. 2). Средние молекулы смол каждой из нефтей состоят из 2 структурных блоков, имеют близкие значения отношений Н/С, их полициклические ядра в среднем состоят из 4 ароматических колец. Содержание же нафтенных колец в смолах метановой нефти выше и составляет 6, против 5 в смолах УН. Атомы углерода по фрагментам средних молекул смол УН распределены практически равномерно: относительное содержание атомов углерода в ароматических кольцах (f_a) составляет 31.8%, в нафтенных (f_n) – 34.8%, на долю алифатического углерода (f_n) приходится 33.4%. В смолах ЗН атомы углерода преимущественно расположены в алифатических фрагментах и их доля составляет 45.9%. Количество N в смолах нафтенной и метановой нефтей сопоставимо. Наибольшее содержание S, превышающее 7.2%, характерно для

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

Параметр	Нафтеновая УН		Метановая ЗН	
	смолы	асфальтены	смолы	асфальтены
Молекулярная масса, а.е.м.	812	1400	827	1800
Содержание, мас. %				
С	81.2	79.0	79.7	81.0
Н	9.3	7.8	9.1	8.4
N	1.1	1.1	1.2	1.6
S	2.9	4.0	7.2	7.7
O	5.5	8.1	2.8	1.3
Число атомов в средней молекуле				
С	54.9	92.5	54.9	124.4
Н	75.1	109.1	74.7	154.2
N	0.6	1.1	0.7	2.1
S	0.7	1.7	1.9	4.4
O	2.8	7.1	1.5	1.5
H/C	1.37	1.18	1.37	1.25
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле				
C _{ар}	17.5	42.2	15.9	51.1
C _н	19.1	20.5	25.2	38.0
C _п	18.4	29.8	13.8	35.3
Количество колец				
K _о	8.9	15.8	10.2	22.7
K _а	4.2	10.6	4.0	13.2
K _{нас}	4.7	5.2	6.2	9.5
Распределение атомов С, %				
f _а	31.7	45.7	29.0	41.1
f _н	34.8	22.2	45.9	30.6
f _п	33.5	32.1	25.1	28.3
m _а	1.8	3.1	1.8	3.7

Примечание. Параметр C_{ар} – углерод ароматический; C_н – углерод в нафтеновых кольцах; C_п – углерод в алифатических цепях; K_о – общее количество колец; K_{ар} – количество ароматических колец; K_н – количество нафтеновых колец; f_а, f_н, f_п – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых парафиновых фрагментах; m_а – число блоков в молекуле.

смол ЗН, тогда как для смол УН это значение составляет 2.9 мас. %.

Применение метода ИК-спектроскопии для изучения структурных характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов позволяет оценить в них условное содержание ароматических, парафиновых структур, карбонильных групп, сернистых соединений [9]. На рис. 1 приведены ИК-спектры смол, а в табл. 3 – спектральные коэффициенты, рассчитанные по соотношениям оптических плотностей в максимумах характеристичных полос поглощения. Смолы метановой ЗН характеризуются повышенным содержанием па-

рафиновых фрагментов и метильных групп (коэффициент разветвленности). Смолы нафтеновой УН имеют более интенсивные полосы поглощения ароматических фрагментов при 1602 см⁻¹ и “ароматического триплета” (870, 814, 747 см⁻¹) (рис. 1) и, как следствие, более высокую степень конденсированности ароматических структур по сравнению со смолами ЗН. Наличие характеристичной полосы поглощения в ИК-спектрах смол обеих нефтей в области 1710–1700 см⁻¹ объясняется валентными колебаниями карбонильной (C=O)-группы. Полоса поглощения, расположенная в области 1019 см⁻¹, и слабые полосы в об-

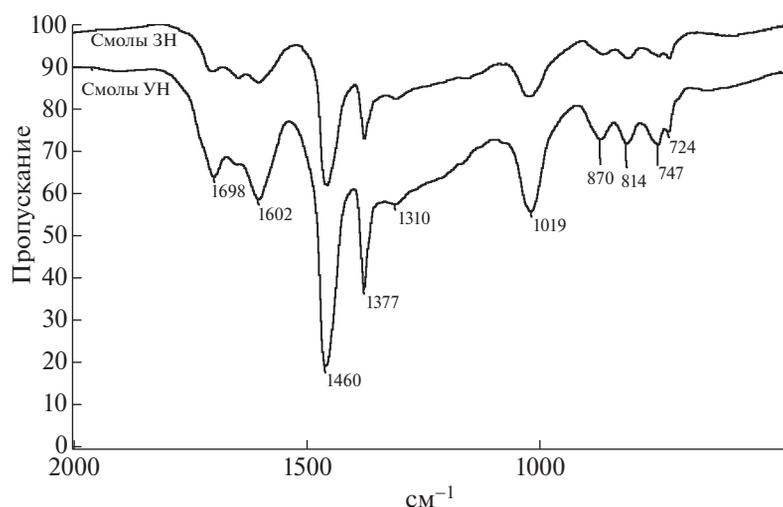


Рис. 1. ИК-спектры смол: 1 – нафтеновой УН, 2 – метановой ЗН.

ласти 1260–1060 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи С–О в спиртах, сложных эфирах.

Таким образом, на основании сравнительного анализа структурно-групповых параметров установлено, что в смолах метановой нефти атомы углерода расположены преимущественно в алифатических фрагментах, содержится больше нафтеновых циклов и атомов серы. В средних молекулах смол нафтеновой УН атомы углерода по фрагментам распределены практически равномерно. Данные ИК-спектроскопии коррелируют с данными СГА.

На рис. 2 приведены термограммы смол нафтеновой и метановой нефтей. На рис. 3 представлены производные масс для смол и асфальтенов. По данным ТГА смол потери массы образцов происходят в несколько этапов (рис. 2, 3). В диапазоне от 150 до 350°C для смол нафтеновой нефти начинается плавная потеря массы, скорее всего на первом этапе деструкции подвергаются алкильные заместители, связанные с нафтено-

ароматическим ядром через сульфидные мостики. Наиболее заметно потеря массы образца смол метановой нефти начинается при температуре выше 260°C. В интервале температур 350–500°C для смол метановой и нафтеновой нефти происходит потеря около 80 мас. %, как правило, в данном интервале протекают реакции разрыва связей С–С. При этом смолы принимают участие, как в реакциях деструкции, так и конденсации, приводящих к образованию более крупных молекул (асфальтенов) и кокса [10]. Наибольшая скорость потери массы образцов смол наблюдается в области от 400 до 500°C. В области выше 500°C потеря массы образцов замедляется и начинают преобладать реакции дегидрирования, приводящие к увеличению степени конденсированности ароматических структур. Значения температур, при которых наблюдается максимальная скорость потери массы смол УН, составляет 470°C, а для смол ЗН она выше и равна 477°C (табл. 4). В процессе ТГА смол УН при нагреве до 650°C

Таблица 3. Спектральные коэффициенты смол и асфальтенов

Отнесение	Спектральный коэффициент	Нафтеновая УН		Метановая ЗН	
		смолы	асфальтены	смолы	асфальтены
Условное содержание парафиновых структур (НОП при 725 см^{-1})	D_{725}/D_{1460}	0.14	0.18	0.17	0.25
Коэф-нт разветвленности – условное содержание СНЗ-групп	D_{1378}/D_{1460}	0.60	0.74	0.65	0.78
Условное содержание конденсированной ароматики	D_{750}/D_{720}	1.21	1.35	0.93	1.07
Условное содержание ароматических структур	D_{1605}/D_{1460}	0.30	0.53	0.31	0.44
Условное содержание карбонильных С=О	D_{1705}/D_{1460}	0.24	0.19	0.25	н.о.
Условное содержание сернистых соединений S=O	D_{1030}/D_{1460}	н.о.	0.34	н.о.	0.33

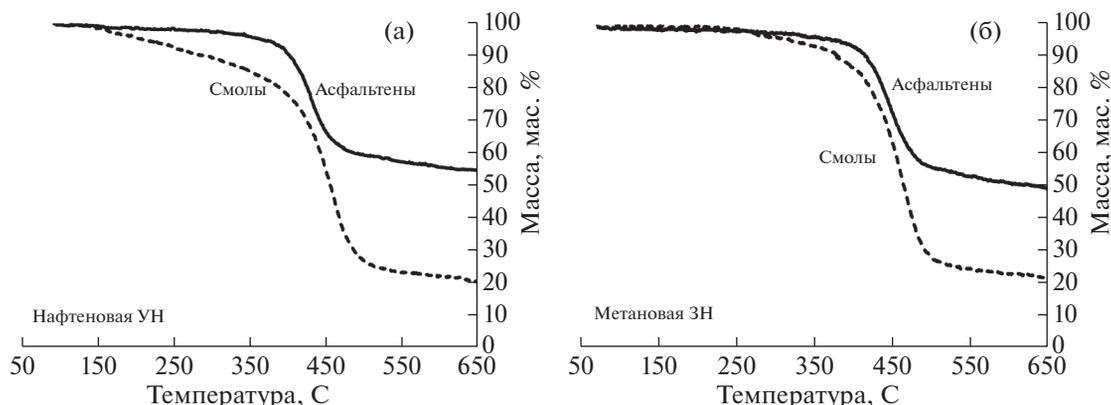


Рис. 2. Термограммы смол и асфальтенов нафтенной (а) и метановой (б) нефтей.

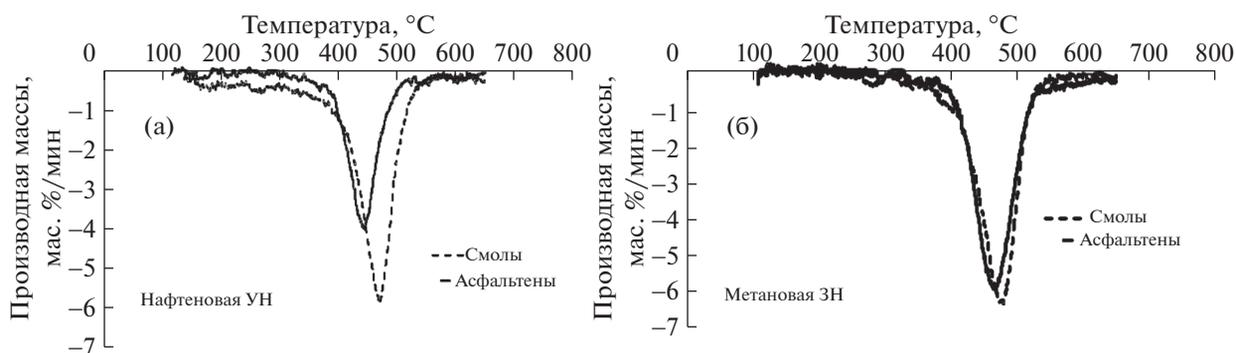


Рис. 3. Производные масс для смол и асфальтенов нафтенной (а) и метановой (б) нефтей.

остается до 20.8% коксового остатка, для смол ЗН – 22.1 мас. %.

Таким образом, показано, что максимальная скорость потери массы смол метановой нефти происходит при более высоких температурах и, следовательно, их термостабильность выше, чем смол нафтенной нефти. Однако в смолах метановой ЗН содержание серы более высокое, чем в смолах нафтенной нефти. Из литературы известно, что наличие слабой связи углерод–сера в мостиковых алифатических группах молекул смол

способствует снижению их термической стабильности. Вероятно, что в смолах ЗН атомы серы располагаются не только в сульфидных мостиках, но и значительная их часть входит в циклические структуры, которые обладают более высокой термической стабильностью [5].

Асфальтены нафтенной нефти имеют молекулярную массу 1400 а.е.м., состоят в среднем из трех структурных блоков (табл. 2). Молекулы асфальтенов метановой ЗН крупнее. Их молекулярная масса равна 1800 а.е.м. Они состоят из 4 струк-

Таблица 4. Параметры термического анализа смол и асфальтенов

Объект исследования	Интервал максимальной скорости потери массы образцов, °С	T_{\max} потери массы, °С	Выход кокса, мас. %
Нафтенная усинская нефть			
Смолы	388–537	470	20.8
Асфальтены	380–519	446	54.9
Метановая зюзеевская нефть			
Смолы	380–533	477	22.1
Асфальтены	380–535	471	49.4

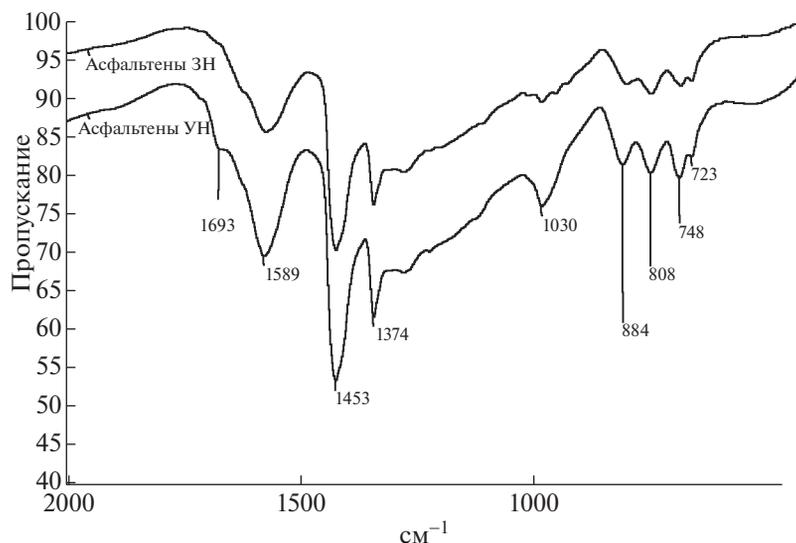


Рис. 4. ИК-спектры асфальтенов: 1 – нафтенной УН, 2 – метановой ЗН.

турных блоков, в каждом из которых содержится 13 ароматических и 9 нафтенных колец, имеющих в своем окружении 14 атомов углерода в алкильных мостиках и алифатических заместителях. Средняя молекула асфальтенов нафтенной УН представляет собой полициклоароматическое ядро, содержащее 11 ароматических и 5 нафтенных колец, а также алифатическое окружение из 30 атомов углерода. В асфальтенах обеих нефтей атомы углерода преимущественно расположены в ароматических фрагментах, причем в асфальтенах УН их доля выше. По данным элементного состава значение отношений Н/С в асфальтенах УН равно 1.19, а в асфальтенах ЗН – 1.25. В асфальтенах метановой ЗН содержание гетероатомов – серы и азота выше, чем в асфальтенах УН.

По данным ИК-спектроскопии, для средних молекул асфальтенов метановой ЗН характерно повышенное содержание парафиновых фрагментов и метильных групп (коэффициент разветвленности), а для асфальтенов нафтенной УН – повышенное содержание ароматических структур и степень их конденсированности (рис. 4, табл. 3). Содержание сульфоксидных групп в асфальтенах обеих нефтей близкое, хотя по элементному составу в асфальтенах ЗН содержание серы значительно выше. Вероятно, значительная часть атомов серы в асфальтенах ЗН встроена в полиароматическое ядро в виде бензо- и дибензотиофеновых структур. Интенсивность полосы поглощения в области $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, относящейся к кислородсодержащим соединениям, в ИК-спектрах асфальтенов ЗН очень низкая, что не позволило рассчитать коэффициент D_{1705}/D_{1460} для оценки содержания карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, показано, что асфальтены метановой ЗН крупнее, содержат больше атомов серы и азота, большее количество нафтенных и ароматических циклов по сравнению с асфальтенами нафтенной УН. Данные ИК-спектроскопии коррелируют с данными СГА.

Асфальтены представляют собой полициклоароматическое ядро, содержащее ароматические и нафтенные циклы, периферические алифатические заместители с гетероэлементами. В процессе ТГА асфальтенов при нагреве до 350°C потеря их массы составляет менее 10 мас. % (рис. 2, 3). Наибольшая потеря массы образцов асфальтенов наблюдается в интервале от 450 до 500°C . При этих температурах преобладают процессы деградации асфальтенов за счет разрушения $\text{C}\text{--}\text{C}$ связей алкильных заместителей и нафтенных циклов полициклоароматического ядра [10]. В области выше 500°C потери массы образцов асфальтенов заметно снижаются и начинают преобладать реакции конденсации с образованием коксового остатка. Максимальная скорость потери веса асфальтенов нафтенной УН происходит при температуре 446°C , а асфальтенов метановой ЗН – при 471°C (табл. 4). Выход коксового остатка при ТГА асфальтенов УН составляет 54.9 и 49.4% – для асфальтенов ЗН.

Таким образом, максимальная скорость потери веса асфальтенов метановой нефти происходит при более высоких температурах и, следовательно, их термостабильность выше, чем смол нафтенной нефти. В асфальтенах метановой ЗН содержится больше серы, чем в асфальтенах нафтенной нефти. Вероятно, что и в асфальтенах, и в смолах ЗН атомы серы располагаются не толь-

ко в сульфидных мостиках, но и в циклических структурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом термогравиметрии изучена термическая стабильность смол и асфальтенов нафтеновой и метановой тяжелых нефтей. На основе ^1H -ЯМР данных, элементного анализа и значений молекулярной массы рассчитаны средние структурные параметры смол и асфальтенов. Показано, что смолы и асфальтены исследованных нефтей имеют значительные различия по молекулярной массе, элементному составу и распределению атомов углерода в структурных фрагментах. По данным ИК-спектроскопии, установлено, что средние молекулы смол и асфальтенов метановой ЗН содержат больше парафиновых фрагментов и метильных групп (коэффициент разветвленности), а смолы и асфальтены нафтеновой УН являются более ароматическими с большей степенью конденсированности.

Выявленные особенности состава и структурной организации смол и асфальтенов нафтеновой и метановой нефтей обусловлены их формированием из нефтяных дисперсных систем различных химических типов. Это находит отражение и в различном поведении смолисто-асфальтеновых компонентов при термическом воздействии. Показано, что термостабильность смол и асфальтенов метановой нефти выше, чем термостабильность аналогичных компонентов нафтеновой нефти, о чем свидетельствуют различия по температурам максимальной скорости потери массы как смол, так и асфальтенов исследованных нефтей. Кроме того, при нагревании смол нафтеновой нефти кокса образуется меньше, чем для метановой нефти. Тогда как выход кокса при нагревании асфальтенов нафтеновой нефти выше, чем асфальтенов метановой нефти.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. // *Catalysis Today*. 2010. V. 150. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.091>
2. Varfolomeev M.A., Galukhin A., Nurgaliev D.K., Kok M.V. // *Fuel*. 2016. № 186. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.042>
3. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 172. [Korneev D.S., Pevneva G. S., Voronetskaya N.G. // *Petroleum Chemistry*. 2021. vol. 61. No. 2. P. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158> <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052>
4. Alcazar-Vara L.A., Buenrostro-Gonzalez E. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012. V. 107. № 3. P. 1321. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1592-8>
5. Поконова Ю.В. *Химия высокомолекулярных соединений нефти*. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
6. Junhui Hao, Yuanjun Che, Yuanyu Tian, Dawei Li, Jinhong Zhang, and Yingyun Qiao // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 1295. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02598>
7. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Копытов М.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. № 4 С. 406. [Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Kopytov M.A. // *Chemistry for Sustainable Development*. 2022. vol. 30. P. 395. <https://doi.org/10.15372/CSD2022396> <https://doi.org/10.15372/KhUR2022396>
8. Patrakov Yu.F., Kamyanov V.F., Fedyaeva O.N. // *Fuel*. 2005. V. 84. № 2–3. С. 189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
9. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // *Вестн. Башкир. ун-та*. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
10. Alvarez E., Marroquín G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Díaz J.A.I. // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 3602. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.046>