

УДК 542.08+550.84.

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ОСТАТКОВ НЕФТЕЙ ПРИОБСКОГО И БАКЛАНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ**© Р. Н. Ширяева, А. Д. Бадикова, Д. В. Серебренников, А. В. Рыскулова, А. В. Рулло, Р. А. Ялалова*, С. Р. Сахибгареев***Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.**Тел. +7(347) 229 92 12.***Email: r121990@yandex.ru*

В состав асфальтенов входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из 5–8 циклов, в микроколичествах присутствуют металлы в виде металлокомплексных соединений. Металлы, содержащиеся в тяжелой нефти, загрязняют и отрицательно сказываются на эксплуатационных характеристиках катализаторов. Образцы асфальтенов, выделенных n-гептаном по SARA – методу из нефтей Приобского и Баклановского месторождений, анализировались на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS фирмы Shimadzu. Элементный состав асфальтенов представлен S, Si, Cl, Al, P, Ca, V, K, Fe, Ni, C.

Ключевые слова: асфальтены, металлы, элементный состав асфальтенов, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ.

Асфальтены – высокомолекулярные гетероциклические соединения гибридной структуры в нефтяных остатках, представляющие собой вещества черного или бурого цвета, растворимые в бензоле, толуоле, сероуглероде, трихлорметане, тетрахлорметане и не растворимые в парафиновых углеводородах, спирте, эфире, ацетоне. Их среднечисленная молекулярная масса составляет 1000–5000 а.е.м. Содержание асфальтенов в нефти колеблется от 1 до 20% [1–3].

В состав асфальтенов входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из 5–8 циклов, в микроколичествах присутствуют металлы в виде металлокомплексных соединений.

Традиционный подход к удалению серы из фракций нефти представляет собой каталитическую гидрогенизацию в присутствии молекулярного водорода при умеренных значениях давления и температуры. Этот подход эффективен с точки зрения стоимости удаления серы из перегоняемой нефти, при этом возникают проблемы, когда сырье включает металлосодержащие асфальтены. При этом присутствие в составе асфальтенов ряда металлов (ванадия, никеля) приводит к дезактивации катализаторов по причине накопления металлов на активной поверхности катализатора [4, 5].

Металлы, содержащиеся в тяжелой нефти, ухудшают эксплуатационные характеристики катализаторов в каталитической крекинг-установке в псевдооживленном слое. Кроме того, эти металлы приводят к необходимости применения более высоких давлений в реакторах гидроочистки, что усложняет их конструкцию и работу, следовательно, увеличивает стоимость.

Следовательно, при добыче, транспортировке и переработке нефти стоит вопрос определения элементного состава соединений органической и неорганической природы.

Значительная часть таких задач решается с помощью современного рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) [6–8].

В качестве объектов исследования использовались образцы асфальтенов, выделенных n-гептаном по SARA – методу из тяжелых нефтей Приобского и Баклановского месторождений.

Выделение асфальтенов осуществлялось следующим образом: навеску нефтешлама тщательно перемешивают, растворяют в петролейном эфире и выдерживают в темном месте в течение 24 ч. Выпавшие асфальтены отфильтровываются через бумажный фильтр. Затем фильтр с осадком помещают в бумажный патрон, загружают в аппарат Сокслета и экстрагируют при температуре 55–65°C до получения бесцветного раствора. Далее патрон просушивают на воздухе и вновь помещается в аппарат Сокслета для экстракции асфальтенов толуолом до получения бесцветного раствора. Растворитель отгоняют, асфальтены высушивают на воздухе.

Усредняли состав проб асфальтенов растиранием в ступке с последующим таблетированием на подложке (борная кислота) и анализировали на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS фирмы Shimadzu. Измерение проводили с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА) в атмосфере вакуума, с коллиматором 3 мм, при времени измерения 15 мин. Анализ осуществляли методом фундаментальных параметров, обеспечиваемый программным сопровождением прибора, при варьировании каналов измерений [Ti-U], [C-Sc], [S-K] [7]. По данным ЭДРФА был определен элементный состав асфальтенов (табл.)

Как видно из таблицы, в наибольшем количестве в асфальтенах содержится углерод и сера. Количество остальных элементов – незначительное.

Вероятно, ванадий и никель входят в состав порфириновых комплексов, а кремний и фосфор относятся к сопутствующим минеральным породам.

Таблица

Аналит	Содержание, % мас.	
	Приобская нефть	Баклановская нефть
S	3.464	3.212
Si	0.263	0.047
Cl	0.178	0.878
Al	0.157	-
P	0.078	0.043
Ca	0.049	0.032
V	0.036	0.050
K	0.010	-
Fe	0.010	-
Ni	0.003	0.004
C	95.753	94.800

Результаты анализа подтверждены спектрами и энергией фотонов линий K – серий (α , β) и L – серий (α , β) по элементам соответствуют табличным значениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: ЛГУ. 1980. 172 с.
2. Богомолов А. И. и др. Химия нефти и газа. Л.: Химия. 1989. 448 с.
3. Магарил Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия. 1973. 143с.
4. Сваровская Н. А. Химия нефти и газа. М.: Наука. 2003. 111 с.
5. Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Шафигуллина Д. И. ИК-спектроскопическое, изучение химической структуры асфальтенов из нефти месторождений Оренбургской области и Северные Бузачи // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. Ч.1. №3. С. 20–23.
6. Бадикова А. Д., Лихарева А. В., Сафарьянова Э. Р. Определение элементного состава опытных образцов охристой руды // Материалы XXII международной научно-практической конференции «Наука и современность – 2013». Новосибирск. 2013. С. 200–202.
7. Бадикова АД., Кудашева Ф. Х. и др. Возможности рентгенофлуоресцентного спектрального метода при определении элементного состава ядерного материала // Вестник Башкирского университета. 2015. №4. Т.20. С. 1189–1192.
8. Лосев Н. Ф., Смагунова АН. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия. 1982. 208 с.

Поступила в редакцию 04.05.2017 г.

ANALYSIS OF ELEMENT COMPOSITION OF ASPHALTENES FROM RESIDUES OF PRIOBSKY AND BAKLANOVSKY OIL FIELDS

© R. N. Shiryaeva, A. D. Badikova, D. V. Serebrennikov, G. R. Ryskulova, A. V. Rullo, R. A. Yalalova*, S. R. Sahibgareev

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 92 12.

**Email: r121990@yandex.ru*

The composition of asphaltenes consists of heterocyclic and alicyclic fragments of condensed hydrocarbons consisting of 5–8 cycles representing black and brown substances with average molecular weight of 1000–5000 u that dissolve in benzene, toluene, carbon disulfide, trichloromethane, carbon tetrachloride and insoluble in paraffin hydrocarbons, alcohol, ether, acetone. There is a small number of metals in the form of metal complex compounds. Metals contained in heavy oils contaminate and spoil the effect of catalysts. The traditional approach to removing sulfur from oil fractions is catalytic hydrogenation in the presence of molecular hydrogen at moderate pressures and temperatures. This approach is effective in terms of the cost of removing sulfur from the distilled oil; the problems arise dealing with raw material containing metal-containing asphaltenes. At the same time, the presence of a number of metals (vanadium, nickel) in the asphaltenes leads to the deactivation of catalysts due to the accumulation of metals on the active surface of the catalyst. Samples of asphaltenes of Priobsky and Baklanovsky oil fields, extracted with n-heptane by SARA method, were analyzed on energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer EDX-800HS (Shimadzu Company). The elemental composition of asphaltenes is represented by S, Si, Cl, Al, P, Ca, V, K, Fe, Ni, C.

Keywords: asphaltenes, metals, elemental composition of asphaltenes, X-ray fluorescence spectral analysis.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Pokonova Yu. V. *Khimiya vysokomolekulyarnykh soedinenii nefii* [Chemistry of macromolecular compounds of oil]. Leningrad: LGU. 1980.
2. Bogomolov A. I. i dr. *Khimiya nefii i gaza* [Chemistry of oil and gas]. Leningrad: Khimiya. 1989.
3. Magaril R. Z. *Obrazovanie ugleroda pri termicheskikh prevrashcheniyakh individual'nykh uglevodorodov i nefteproduktov* [Carbon formation in thermal reactions of individual hydrocarbons and petroleum products]. Moscow: Khimiya. 1973.
4. Svarovskaya N. A. *Khimiya nefii i gaza* [Chemistry of oil and gas]. Moscow: Nauka. 2003.
5. Shiryaeva R. N., Kudasheva F. Kh., Shafigullina D. I. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*. 2015. Pt. 1. No. 3. Pp. 20–23.
6. Badikova A. D., Likhareva A. V., Safar'yanova E. R. *Materialy XXII mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Nauka i sovremennost' – 2013»*. Novosibirsk. 2013. Pp. 200–202.
7. Badikova AD., Kudasheva F. Kh. i dr. *Vozmozhnosti rentgenofluoretsentnogo spektral'nogo metoda pri opredelenii elementnogo sostava kernovogo materiala*. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2015. No. 4. Vol. 20. Pp. 1189–1192.
8. Losev N. F., Smagunova AN. *Osnovy rentgenospektral'nogo fluoretsentnogo analiza* [Basics of x-ray spectral fluorescence analysis]. Moscow: Khimiya. 1982.

Received 04.05.2017.