

УДК 665.662.3

**А. С. Шариф**, аспирант (БГТУ);**Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРЯМУЮ ПЕРЕГОНКУ НЕФТИ**

Предложено использовать для активации нефтяного сырья добавки полярных органических растворителей. Показано, что для предварительной оценки активирующего действия добавок можно использовать результаты сопоставительного анализа свойств асфальтенов, выделенных из образцов нефти, не содержащих и содержащих добавку, до перегонки.

It is offered to use for activation of oil raw materials of an additive of polar organic solvents. It is shown that for a preliminary estimate of activating action of additives it is possible to use results of the comparative analysis of properties of asphaltenes, allocated of the samples of oil not containing and containing an additive, before distillation.

**Введение.** Как известно [1], нефть и практически все остаточные нефтепродукты, тяжелые, а при определенных условиях и более легкие фракции нефти являются дисперсными системами. Для регулирования коллоидно-дисперсных свойств нефтяного сырья, а следовательно, более полной реализации его потенциальных возможностей в процессе переработки, можно использовать простой, но достаточно эффективный метод – активацию нефтяного сырья добавками соединений различной природы.

Традиционно для оценки воздействия активирующих добавок на процесс перегонки нефти помимо результатов материального баланса атмосферно-вакуумной перегонки нефти исследуют структурно-групповой состав выделенных дистиллятов, остатков от перегонки (мазута, гудрона), а также выделенных из остаточных нефтепродуктов асфальтенов [1, 2–4]. При этом влияние добавок на нефтяную дисперсную систему связывают с изменением свойств дисперсионной среды – увеличением ее растворяющей способности, полярности [5].

В настоящее время в качестве активирующих добавок для модификации нефти перед прямой перегонкой исследован широкий круг веществ различной химической природы [3–9]. Это нефтепродукты с высоким содержанием ароматических структур (экстракты селективной очистки масел, различные фракции газойля каталитического крекинга, фракции каменноугольной смолы и т. д.), углеводороды (твердые парафины), соединения с функциональными группами  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{COOH}$  и др.

По характеру воздействия этих веществ на нефтяные дисперсные системы активирующие добавки можно разделить на три группы. К первой группе относятся вещества, которые могут выполнять функцию новых зародышей дисперсной фазы. Они формируют новые сложные структурные единицы (ССЕ) за счет уменьшения размеров сольватных оболочек и даже надмолекулярных структур, находящихся

в исходной нефти ССЕ. В результате уменьшения размеров частиц дисперсной фазы снижается вязкость перегоняемого нефтяного сырья и создаются более благоприятные условия для отбора дистиллятных фракций.

Вторая группа – это вещества, снижающие вязкость дисперсионной среды, т. е. разбавители. По-видимому, такой результат достигается при смешении нефтей различной вязкости.

В третью группу входят вещества, которые влияют на полярность дисперсионной среды, ее растворяющую способность. Это приводит к разрушению адсорбционно-сольватных слоев ССЕ и, соответственно, к увеличению отбора дистиллятных фракций при перегонке нефти.

Однако пока из-за отсутствия достаточного объема данных систематических исследований сложно представить, какой из указанных механизмов воздействия добавки на нефтяную дисперсную систему будет определять количественные и качественные показатели прямой перегонки нефти.

В связи с вышеизложенным в данной работе ставилась задача исследовать возможности расширения ресурсов активирующих добавок, а также разработать мобильный метод оценки их активирующего действия в процессе прямой перегонки нефти.

**Основная часть.** Объектами исследования в данной работе являлись две группы асфальтенов. Первая группа асфальтенов была выделена из гудрона – остаточного продукта атмосферно-вакуумной перегонки нефти, перерабатываемой на ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк). Прямую перегонку нефти осуществляли по известной методике без активирующей добавки, а также с добавками в количестве 1,5 мас. % на нефть полярных растворителей – капролактама (КЛ), N-метилпирролидона (N-МП), сульфолана, этиленгликоля (ЭГ) [8].

Вторая группа асфальтенов была выделена из исходной нефти и нефти, в которую были введены перечисленные добавки растворителей в количестве 1,5 мас. % на нефть.

В обоих случаях выделение асфальтенов осуществляется согласно [10] – обработкой навески нефтяного сырья 40-кратным количеством *n*-гептана, выдерживанием полученной системы в течение суток и отфильтровыванием выпавшего осадка. В табл. 1 приведена температура начала отгона нефтяных дистиллятов при атмосферной перегонке нефти ( $t_{н.к}$ ).

Таблица 1  
Температуры начала кипения нефтяного сырья при атмосферном давлении

Нефтяное сырье	$t_{н.к}$ , °С
Нефть	75
Нефть + 1,5 мас. % КЛ	80
Нефть + 1,5 мас. % N-МП	70
Нефть + 1,5 мас. % сульфолана	80
Нефть + 1,5 мас. % ЭГ	70

Образцы асфальтенов анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре NEXUS (Thermo Nicolet, США) в таблетках KBr с обработкой данных на ЭВМ. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах осуществляли по [11]. Коэффициенты относительной интенсивности поглощения ароматических углеводородов и парафиновых углеводородов нормального строения определяли отношением  $A_1 = D_{1600} / D_{720}$ , полизамещенных ароматических углеводородов и парафиновых углеводородов –  $A_2 = D_{750} / D_{720}$ , коэффициент разветвленности определяли через отношение интенсивности поглощения метильных и метиленовых структур:  $P = D_{1380} / D_{720}$ ; коэффициент относительной интенсивности поглощения тризамещенных и полизамещенных ароматических углеводородов определяли отношением  $A_3 = D_{815} / D_{750}$ ; условное содержание парафиновых структур находили через величину  $\Pi = D_{720} + D_{1380} / D_{1600}$ .

В табл. 2 приведены спектральные коэффициенты асфальтенов двух групп, рассчитанные по оптической плотности полос поглощения в определенной области.

С помощью сканирующего электронного микроскопа HOL JSM 5610LV с системой химического анализа EDX JEOL 2201 JEOL (Япония) было исследовано содержание в образцах асфальтенов С и S (табл. 3).

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что введение полярных добавок в нефть влияет на структуру образующихся дисперсных систем. В одних случаях (при введении в нефть КЛ и сульфолана) усиливаются межмолекулярные взаимодействия в дисперсионной среде и величина  $t_{н.к}$  нефтяного сырья возрастает, а в других случаях (при введении в нефть ЭГ, N-МП) наблюдается обратный эффект. Согласно данным табл. 2, введение в нефть добавок растворителей обеспечивает увеличение содержания в асфальтенах гудронов ароматических структур, снижение содержания парафиновых структур. Следовательно, в присутствии добавок отбор дистиллятных фракций проходит лучше за счет изменения структуры нефтяной дисперсной системы, вызванной переходом молекул сольватно-адсорбционной оболочки дисперсной фазы в дисперсионную среду. Аналогичным образом полярные добавки влияют на состав асфальтенов, выделенных из нефти.

Асфальтены, выделенные из нефти (табл. 3, образец 1а), содержат больше углерода, чем асфальтены, выделенные из гудрона (образец 1). По-видимому, это обусловлено частичным переходом молекул углеводородов парафинового основания из дисперсной фазы в дисперсионную среду за счет разбавления последней *n*-гептаном. В асфальтенах, выделенных из содержащей добавки полярных растворителей нефти, содержание углерода меньше, чем в образцах асфальтенов 2–6. Можно предположить, что увеличение полярности дисперсионной среды снижает растворимость углеводородов парафинового основания, входящих в ССЕ. В большей степени снижается содержание углерода в асфальтенах при введении в нефть добавки ЭГ, молекулы которого, вероятно, сами встраиваются в структуру ССЕ, что вполне согласуется с их свойством растворяться в смолах [12].

Таблица 2  
Спектральные коэффициенты асфальтенов, выделенных из гудрона и нефти

Асфальтены, выделенные из гудрона	Спектральные коэффициенты					Асфальтены, выделенные из нефти	Спектральные коэффициенты				
	$A_1$	$A_2$	$A_3$	P	$\Pi$		$A_1$	$A_2$	$A_3$	P	$\Pi$
Гудрон	0,98	0,98	0,91	1,95	3,0	Нефть	1,72	1,03	1,05	1,91	1,7
Гудрон (КП)	0,97	1,08	1,0	2,0	1,21	Нефть (КП)	1,81	1,07	1,02	2,04	1,26
Гудрон (N-МП)	–	–	–	–	–	Нефть (N-МП)	1,82	1,04	1,07	1,98	1,22
Гудрон (сульфолан)	2,05	1,1	1,04	2,25	1,58	Нефть (сульфолан)	1,84	–	–	1,82	1,62
Гудрон (ЭГ)	1,89	1,06	1,05	2,0	1,61	Нефть (ЭГ)	1,77	1,06	1,02	1,89	1,64

Таблица 3

## Содержание в асфальтенах С и S

Номер образца	Нефтяное сырье	Элемент	Содержание, мас. %	Ошибка, %	Номер образца	Нефтяное сырье	Элемент	Содержание, мас. %	Ошибка, %
1	Гудрон (о)	C	81,14	1,19	1a	Нефть (о)	C	85,05	1,61
		S	6,34	0,63			S	7,05	0,72
2	Гудрон (КП)	C	87,98	1,59	2a	Нефть (КП)	C	86,94	1,54
		S	6,68	0,6			S	6,98	0,68
3	Гудрон (N-МП)	C	86,95	1,41	3a	Нефть (N-МП)	C	85,81	1,15
		S	6,45	0,67			S	6,88	0,6
4	Гудрон (сульфолан)	C	88,78	1,65	4a	Нефть (сульфолан)	C	87,32	1,42
		S	6,34	0,77			S	6,97	0,66
5	Гудрон (ЭГ)	C	89,23	1,61	5a	Нефть (ЭГ)	C	74,16	1,10
		S	6,53	0,99			S	7,51	0,39

Содержание серы (табл. 3) в асфальтенах гудрона при введении в нефть полярных добавок возрастает за счет разрушения сольватных оболочек ССЕ. При этом в асфальтенах нефти серы содержится больше, чем в асфальтенах гудронов. Это можно объяснить ослаблением молекулярного силового поля дисперсионной среды из-за введения в нефть *n*-гептана. Таким образом, активирование нефти добавками полярных органических растворителей приводит к изменению структуры нефтяной коллоидно-дисперсной системы.

При этом в зависимости от природы вводимой добавки, ее молекулярного силового поля изменения в составе дисперсной фазы будут проявляться в большей или меньшей степени. Однако направленность этих изменений носит практически одинаковый характер и для асфальтенов, выделенных из остаточного продукта атмосферно-вакуумной перегонки активированной нефти, и для асфальтенов, выделенных из активированной нефти.

**Заключение.** Показано, что добавки полярных органических растворителей могут повлиять на интенсивность межмолекулярных взаимодействий в дисперсионной среде нефтяной дисперсной системы. По результатам анализа асфальтенов, полученных при сольвентной обработке нефти, содержащей и не содержащей активирующей добавки, можно оценить влияние последней на процесс перегонки нефти.

## Литература

1. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / под ред. Р. З. Сафиевой, Р. З. Сюняева. – М.:

Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.

2. Антошкин, А. С. Регулируемые фазовые переходы в нефтяных дисперсных системах и интенсификация на их основе прямой перегонки нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / А. С. Антошкин: Московский ин-т нефтехим. и газовой пром-ти им. И. М. Губкина. – М., 1984. – 22 с.

3. Фролова Т. С. Регулирование физико-химических свойств нефтяных дистиллятов введением добавок и лазерным излучением: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Т. С. Фролова: гос. академия нефти и газа. – М., 1996. – 24 с.

4. Влияние активации прямой перегонки нефти на свойства гудрона как сырья для производства битума / А. О. Шруббок [и др.] // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. науч.-техн. конф.: в 3 т. Т. 3 / отв. ред. О. Ф. Данилов. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – С. 236–238

5. Глаголева, О. Ф. Регулирование активного состояния нефтяного сырья / О. Ф. Глаголева. – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1986. – 59 с.

6. Влияние добавок полициклических аренов на прямую перегонку нефти // А. С. Шариф [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 119–121.

7. Способ получения дистиллятных фракций: пат. 16379 Респ. Беларусь, МПК (2006) C10G7/00 / Е. И. Грушова, А. С. Шариф, А. О. Шруббок, А. И. Юсевич; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20110520; заявл. 21.04.2011; опубл. 30.10.2012 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр. інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 6. – С. 131.

8. Шариф, А. С. Использование отходов производства эфиров кислот рапсового масла для интенсификации перегонки нефти / А. С. Шариф, Е. И. Грушова // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф. 25–27 янв. 2011 г. БГТУ / Бел. гос. техн. ун-т. – Минск, 2011. – С. 241–243.

9. Grushova, E. I. The Intensification of the Atmospheric Distillation of Crude Oil / E. I. Grushova, A. S. Sharif, A. O. Shrubok. // 1<sup>st</sup> Scientific Conference on Modern Technologies in Oil & Gas Refining, 25–27 April 2011. – Baghdad, 2011. – P. 2.

10. Дмитриев, Д. Е. Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д. Е. Дмитриев, А. К. Головкин // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 118.

11. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1985. – 214 с.

12. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окиси этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 373 с.

*Поступило 27.02.2013*