

УДК 665.7.033.28

А. Н. Михайлова, Д. Т. Габдрахманов, Г. П. Каюкова,
В. М. Бабаев, И. И. Вандюкова

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО - ГРУППОВОГО СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД ДОМАНИКОВЫХ И ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ключевые слова: асфальтены, ИК - спектрометрия, структурно - групповой состав асфальтенов, доманиковые породы, пермские отложения, органическое вещество.

С применением ИК Фурье – спектроскопии изучены особенности структурно – группового состава и свойств асфальтенов, полученных из пород доманиковых и пермских отложений Татарстана, до и после гидротермальных воздействий. Проведен сравнительный анализ полученных характеристик. Выявлены отличительные особенности.

Keywords: asphalt, IR - spectrometry, structural – group composition of asphaltenes Domanicrocks, Permian deposits, organic matter.

Using FTIR - spectroscopy studied especially structural - group composition and properties of the asphaltenes obtained from Domanik rocks and Permian deposits of Tatarstan, before and after the hydrothermal effects. A comparative analysis of the performance. Distinctive features.

Введение

В связи с истощением запасов легких нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в продуктах нефтехимии становятся нетрадиционные источники углеводородов [1]. Вопрос создания наиболее оптимальной технологии добычи данного вида сырья стоит очень остро, однако его изучение требует более глубоких знаний о составе тяжелого углеводородного сырья, характере его поведения при различных вариантах тепловых воздействий, а также о качестве получаемых продуктов.

Высокое содержание асфальтенов является характерной особенностью тяжелых нефтей и природных битумов [2-4]. Асфальтены представляют собой класс компонентов углеводородного сырья, состав которого включает ароматические, нафтеновые, гибридные и гетероатомные циклы с алифатическими боковыми цепями [5-6]. Высокие значения молекулярной массы и степени ароматичности асфальтенов указывают на их склонность к образованию молекулярных ассоциаций, вследствие чего предсказать их химическое и физическое поведение в нефтяных системах практически невозможно [7]. Это в свою очередь осложняет процесс извлечения и переработки тяжелого углеводородного сырья. Кроме того асфальтены склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, а также дезактивации катализатора [8], что важно учитывать при создании и освоении новых технологий добычи такого вида углеводородного сырья.

Целью данной работы является изучение структурно – группового состава и свойств асфальтенов из экстрактов пород доманиковых и пермских отложений месторождений Татарстана до и после гидротермальных и каталитических воздействий, сравнение полученных характеристик и выявление различий и закономерностей.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили асфальтены, осажденные по стандартной методике в 40 – кратном количестве гексана из экстрактов пород: из высокоуглеродистой доманиковой породы семилукско–бурекских отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения республики Татарстан; из битуминозной породы пермских отложений Ашальчинского месторождения. Модельные опыты по преобразованию органического вещества битуминозных пород доманиковых и пермских отложений проведены в автоклаве 4570 фирмы «Parr» с $V = 1$ л в среде углекислого газа, что связано с высокой растворимостью CO_2 в воде в «сверхкритических» условиях, получаемых путем повышения температуры и давления. Это в свою очередь способствует увеличению нефтеотдачи [9]. Опыты проведены при температуре 300°C , давлении - 7 Мпа и содержании воды в системе - 30% к весу взятого образца породы. В качестве катализатора использовали карбоксилаты металлов – железа и кобальта. Экстракцию образцов пород до и после гидротермально–каталитических опытов в автоклаве проводили в аппарате Соклетта смесью органических растворителей: хлороформ, изопропиловый спирт, толуол, взятых в соотношениях 1:1:1. Групповой состав экстрактов из пород, а также продуктов после гидротермально – каталитических воздействий определяли согласно ГОСТ 32269 – 2013, который является аналогом применяемого за рубежом «SARA»–анализа, на четыре фракции: насыщенные углеводороды, нафтенно-ароматические соединения, полярные ароматические соединения – смолы и асфальтены.

Структурно – групповой состав асфальтенов, выделенных из экстрактов пород до и после опытов в автоклаве, определяли методом молекулярной инфракрасной спектроскопии путем снятия ИК-

спектров образцов на спектрометре «TENSOR 27» фирмы «Bruker» в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ в лаборатории молекулярной спектроскопии ИОФХ им А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

ИК-спектры поглощения исследуемых продуктов сравнивались по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения. Для средней молекулы оценивалось содержание метиленовых групп (CH₂) по полосе поглощения 720 см⁻¹, метильных групп (CH₃) по полосе поглощения 1380 см⁻¹, сульфоксидных групп (SO) по полосе поглощения 1030 см⁻¹ и карбонильных групп (CO) в области 1710 (карбонильные группы в кислотах C=O) и 1740 (карбонильные группы в сложных эфирах COO) см⁻¹ относительно ароматических C=C-связей по полосе поглощения 1600 см⁻¹. Полоса 1710 см⁻¹ широко используется для выяснения степени окисленности. На основании полученных значений оптической плотности рассчитывали спектральные коэффициенты, характеризующие химическую структуру соединений нефти:

C1 = D1600 / D720 (ароматичности);

C2 = D1710 / D1465 (окисленности);

C3 = D1380 / D1465 (разветвленности);

C4 = D720 + D1380 / D1600 (алифатичности).

C5=D1030/D1465(осерненности)

Результаты и обсуждение

Изучение продуктов экстракции из пород доманиковых и пермских отложений методом, аналогичным зарубежному SARA-анализу, показало, что гидротермальные и гидротермально-каталитические условия проведения опытов оказывают большое влияние на изменение

группового состава продуктов опытов по сравнению с экстрактами исходных образцов. Групповой состав продуктов опытов наиболее ярко демонстрирует отличительные особенности преобразования органического вещества доманиковой породы (образец 1 и 2). По сравнению с исходным экстрактом в продуктах опыта увеличивается содержание асфальтенов - с 14,16 до 33,33 %, при этом присутствуют до 6% новообразованные углистые вещества типа карбенов и карбоидов, нерастворимые в ароматических растворителях, вследствие чего относительное содержания насыщенных углеводородов снижается (табл. 1). Согласно литературным данным [10], образующиеся в процессе гидротермальных превращений углеводородные и гетероатомные соединения являются структурными звеньями керогена, представляющего собой природный геополимер. Это согласуется с данными по термическому анализу пород, согласно которому наибольшее содержание органического вещества выявлено в исходном образце доманиковой породы – 35,48 %, причем значительная часть 25,43 % его приходится на кероген. После гидротермального воздействия на породу и экстракции содержание органического вещества в ней снижается до 12,92 %, наблюдается значительная деструкция керогена – 6,62 %. Это еще раз подтверждает тот факт, что кероген, содержащийся в исследованной породе, обладает неустойчивой структурой. Воздействие гидротермальных процессов на породу из пермских отложений не приводит к таким существенным изменениям в групповом составе продуктов опытов (образцы 3 и 4). По сравнению с исходной породой, содержание смол увеличивается с 15,98 % до 21,77%, в то время как в каталитическом опыте их содержание снижается до 14,96%.

Таблица 1 – Групповой состав экстрактов из пород до и после гидротермально-каталитических опытов

№ обр.	Объект исследования	Выход экстр., мас. %	*Содержание, мас. %				
			НУ	АС	Смолы	Асфальтены	
Порода доманиковых отложений. Березовская площадь, скв. 329416, интервал отбора 1712,5-1718 м							
1	Экстракт из исходной породы	0,25	18,58	38,94	28,32	14,16	
2	Экстракт из породы после опыта (Т = 300 °С, Р =7 МПа)	3,85	12,28	23,1	25,15	Фр. А 33,33	Фр. Б 6,14
Порода пермских отложений. Ашалчинское месторождение, скв. 107, интервал отбора 176,5-178,5 м							
3	Экстракт из исходной породы	8,96	37,86	39,95	15,98	6,21	
4	Экстракт из породы после опыта (Т = 300 °С, Р =7 МПа)	8,62	37,57	34,49	21,77	6,17	
5	Экстракт из породы после опыта (Т = 300 °С, Р =7 МПа, кат. Fe + Co)	7,03	47,43	31,63	14,96	5,98	

*НУ - Насыщенные углеводороды; АС - Ароматические соединения; Фр. А – асфальтены, растворимые в бензоле; Фр.Б– асфальтены, нерастворимые в бензоле(карбены и карбоиды).

Применение композиции катализаторов – карбоксилатов железа и кобальта позволило снизить в продуктах опыта содержания асфальтенов с 6,21 до 5,98% и увеличить содержание в ней

насыщенных фракций с 37,86 до 47,43 % (образец 5). Содержание ароматических соединений, так же как и смол несколько снижается с 34,49 до 31,63%.

Известно, что катализаторы на основе металлов переменной валентности обладают повышенной селективностью к высшим углеводородам. Поэтому можно предположить, что применяемые нами катализаторы инициируют образование более легких соединений за счет перераспределения водорода от асфальтенов и смол в сторону масляных фракций.

На рисунках 1 и 2 приведены ИК-спектры асфальтенов из экстрактов доманиковой и пермской пород. В таблице 2 приведены значения спектральных показателей, согласно которым в структурно-групповом составе асфальтенов, выделенных из экстрактов пород после опытов, во всех случаях наблюдается увеличение ароматических структур относительно экстракта исходной породы. Данные результаты подтверждаются ранними работами [10], согласно которым термические воздействия в среде водяного пара ведут к однонаправленным изменениям в структуре ароматических ядер керогена.

На ИК-спектрах асфальтенов из продуктов опытов доманиковой породы в отличие от асфальтенов из исходного экстракта (обр. 1) увеличивается интенсивность полос поглощения в области 1568 – 1642 см⁻¹ (рис. 1А), характерных для

ароматических структур, что находит свое отражение в увеличении значений показателя ароматичности С1. Ароматичность асфальтенов из экстрактов доманиковых пород почти в 3 раза выше, чем для асфальтенов из экстрактов пород пермских отложений, при этом наивысшее значение данного показателя наблюдается у карбено – карбоидов фр. Б (табл. 2). В нерастворимых асфальтенах (фракция Б) интересным видится наличие двух интенсивных пиков в области валентных колебаний 1170 – 1110 см⁻¹, свидетельствующих о повышении содержания в их структуре спиртовых и эфирных групп, увеличивается интенсивность и полосы поглощения карбонильных (СО) - 1770 см⁻¹ и сульфоксидных (SO) - 1030 см⁻¹ групп, что согласуется с повышенными значениями окисленности С2 и осерненности С5. В асфальтенах фракции А, как и в асфальтенах исходного экстракта, имеются пики в области 1450 см⁻¹ валентных колебаний метильных групп -СН₃, одновременно в продуктах фракции Б данного пика не обнаружено. При этом степень их парафинистости (С4) снижается. В асфальтенах продуктов превращений пермских пород наиболее заметны изменения показателей ароматичности и окисленности.

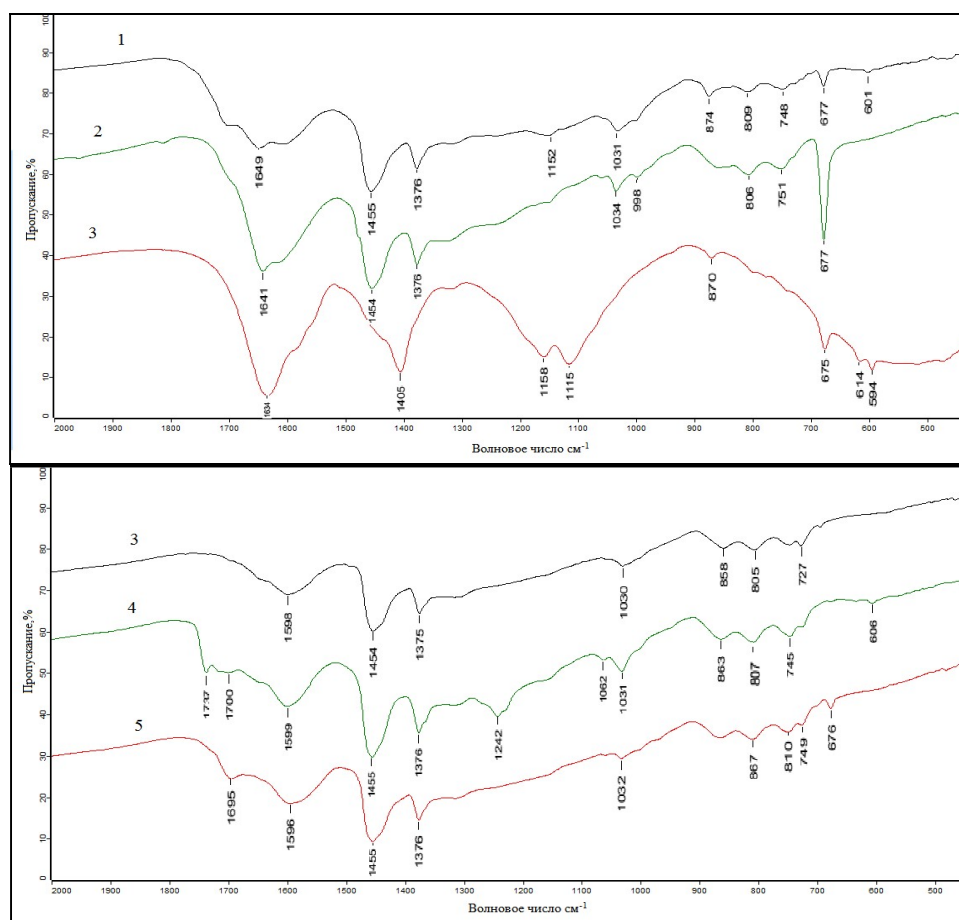


Рис. 1 - ИК-спектры асфальтенов из пород до и после гидротермальных и каталитических опытов: А) из доманиковой породы: 1 – асфальтены из исходной породы; 2 – асфальтены из продукта образца 2 (Фр. А); 3 – асфальтены из продукта опыта 2 (Фр. Б); Б) из пермской породы: 3 – асфальтены из исходной породы; 4 – асфальтены из продукта образца 4; 5 – асфальтены из продукта образца 5

Таблица 2 – Результаты ИК-спектрального анализа асфальтенов из экстрактов пород до и после гидротермально-каталитических опытов

№ образца	Оптическая плотность D в макс полосы поглощения при λ , см-1							Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Асфальтены из экстрактов пород доманиковых отложений												
1	0,27	0,69	1,04	2	1,49	0,87	0,29	3,61	0,35	0,75	1,71	0,44
2.Фр.А	0,05	0,27	1,35	2	1,52	0,60	0,29	4,67	0,14	0,76	1,34	0,30
2.Фр.Б	0,08	0,23	1,14	0,59	0,68	0,38	0,17	6,81	0,39	1,14	0,74	0,64
Асфальтены из экстрактов пород пермских отложений												
3	0,03	0,09	0,94	2	1,55	0,73	0,48	1,96	0,05	0,78	2,16	0,37
4	0,49	0,53	1,00	2	1,49	0,69	0,31	3,21	0,26	0,75	1,80	0,35
5	0,11	0,40	1,04	2	1,51	0,69	0,45	2,33	0,20	0,76	1,88	0,35

Под воздействием окислительных и биохимических процессов, протекающих в верхней части осадочной толщ, происходит закономерное преобразование углеводов в смолы и асфальтены, что приводит к относительному обогащению последних микроэлементами [11]. Наибольший интерес здесь представляют ванадий и никель, изменения содержания которых представлены на рис. 2. Важно отметить, что в асфальтенах из доманиковых пород после опытов (обр. 2), основная часть ванадия (9,1 %) и никеля (1,74 %) сосредоточена во фракции А. Во фракции Б содержание ванадия снижается с 9,1 % до 0,37 %, а присутствие никеля не выявлено. Это можно связать с разрушением порфириновых комплексов [12].

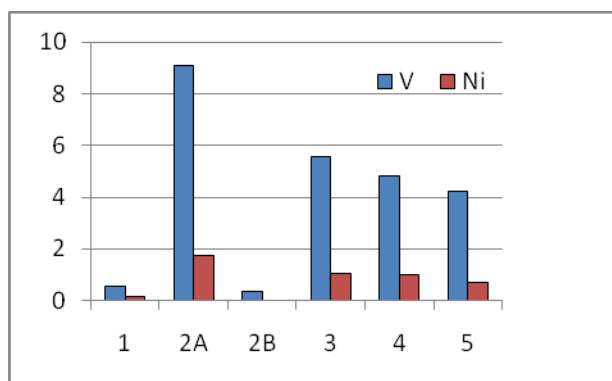


Рис. 2 - Диаграмма изменения содержания V и Ni в асфальтенах из пород до и после гидротермального воздействия

Содержание микроэлементов в асфальтенах продуктов гидротермального и гидротермально-каталитического опытов пермских пород наоборот снижается по сравнению с исходным продуктом: содержание ванадия с 5,58 до 4,81 и 4,22%, а содержание никеля с 1,02 до 0,98 и 0,70%, соответственно. Таким образом, применение катализатора позволяет несколько снизить содержание микроэлементов в продуктах опыта, по сравнению с продуктами, полученными в опыте без катализатора.

Выводы

1. Результаты по групповому составу экстрактов из пород говорят о неустойчивости керогена доманиковых пород, который преобразуется с частичным разрушением структуры и образованием значительного количества нерастворимого вещества в среде углекислого газа при гидротермальном воздействии.

2. Согласно данным ИК-спектроскопии асфальтены из продуктов опытов характеризуются увеличением показателя ароматичности (C₁). Ароматичность асфальтенов из экстрактов доманиковых пород почти в 3 раза превышает данный показатель для асфальтенов из экстрактов пород пермских отложений, при этом наивысший показатель C₁ у асфальтенов Фр. Б.

3. В результате гидротермального воздействия на породу в продуктах опытов происходит увеличение содержания карбонильных групп, чьи характерные полосы поглощения проявляются в области 1700-1740 см-1. Это показывает увеличение содержания кислородсодержащих соединений, что находится в соответствии со значениями показателя окисленности.

Таким образом, с применением метода ИК – спектроскопии выявлены отличительные особенности преобразования органического вещества пород доманиковых и пермских отложений в гидротермальных процессах, которые необходимо учитывать при разработке новых технологий освоения нетрадиционных коллекторов углеводородного сырья.

Литература

- Д. А. Халикова, С. М. Петров, Н. Ю. Башкирцева. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 3. С. 217-221.
- Прищепа О., Халимов Э. Трудноизвлекаемая нефть: потенциал, состояние и возможности освоения // Нефтегазовая вертикаль. 2011. № 5. С.24-29.
- Муслимов Р.Х. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы республики Татарстан / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов,

- Г.П. Каюкова, Н.И. Искрицкая и др. – Казань: ФЭН АН РТ, 2012. – 396 с.
4. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. – М.: ГЕОС, 2015. – 343с.
 5. Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – Недра, 1972.- 276 с.
 6. Шуткова С.А., Доломатов М.Ю., Бахтизин Р.З., Телин А.Г., Шуляковская Д.О., Харисов Б.Р., Дезорцев С.В. Исследование надмолекулярной структуры наночастиц-нефтяных асфальтенов // Башкирский химический журнал, 2012. - Т.19, - №4. - С.220-226.
 7. Г. П. Каюкова, И. Р. Якупов, А. Н. Михайлова, М. С. Петровнина, С. М. Петров. Особенности элементного, структурно-группового и микроэлементного состава асфальтенов природных битумов пермских отложений Татарстана // Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №6. С. 36-41.
 8. Бушнев Д.А. Химическая структура керогена и условия его формирования / Д.А. Бушнев, Н.С. Бурдельная // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 7. – С. 822–829.
 9. GregJohnson. Перевод Т. Склярской. Увеличение нефтеотдачи посредством закачки в пласт CO₂ // Арматуростроение № 1 (94), 2015. - с. 48.
 10. Бурдельная, Н.С. Фрагмент химической структуры II и II-S типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы / Н.С. Бурдельная, Д.А. Бушнев // Геохимия. – 2010. – № 5. – С. 525-537.
 11. Пуанова С.А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. - М.: Недра, 1974. – 216 с.
 12. Хаджиев С.Н., Сагитов С.А., Лядов А.С. и др. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железокобальтового катализатора, синтезированными insitu в углеводородной среде // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 84 – 96.

© **А. Н. Михайлова** – аспирант ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, магистр кафедры «Общая химическая технология» КНИТУ, stasu07@mail.ru; **Д. Т. Габдрахманов** – магистр К(П)ФУ, damir_chelny@mail.ru; **Г. П. Каюкова** – д-р хим. наук, проф. каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ, kayukova@iopc.ru; **В. М. Бабаев** – кандидат хим. наук, науч. сотрудник ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, babaev@iopc.ru; **И. И. Вандюкова** – кандидат ф.-м. наук, ст.науч.сотрудник ИОФХ им. А.Е. АрбузоваКазНЦРАН.

© **A. N. Mikhailova** – PhD student A.E. Arbuzov institute of organic and physical chemistry, Kazan Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, undergraduate year of study KRNTU, stasu07@mail.ru; **D. T. Gabdrakhmanov** - undergraduate year of study KFU, damir_chelny@mail.ru; **G. P. Kaykova** – professor KRNTU, kayukova@iopc.ru; **V. M. Babayev** - candidate of chemical sciences, Research Officer A.E.Arbuzov institute of organic and physical chemistry, Kazan Scientific Center RAS, babaev@iopc.ru; **I. I. Vandyukova** - Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Senior Research Officer A.E. Arbuzov institute of organic and physical chemistry, Kazan Scientific Center RAS.