Савиных Ю.В.¹, Нейфельд А.Л.², Копытов М.А.¹, Орловский В.М.³
Воздействие пучка электронов на смолисто-асфальтовые компоненты нефти в
атмосфере различных газов

¹Институт химии нефти СО РАН

²Томский политехнический университет

³Институт сильноточной электроники СО РАН
(Россия, Томск)

doi 10.18411/gq-31-03-2021-17

idsp sciencerussia-31-03-2021-17

Аннотация

В работе представлены результаты воздействия электронного пучка на смолисто-асфальтовые компоненты нефти Усинского месторождения. Полученные результаты показывают, что электронный пучок малой интенсивности (90 эВ) не приводит к деструкции химических связей в смолисто-асфальтовых компонентах нефти. Происходит диссоциация сложных структурных единиц (ССЕ) (в атмосфере пропан-бутан и воздух) или ассоциация ароматических УВ, смол и асфальтенов в ССЕ в атмосфере водорода.

Ключевые слова: пучек электронов, смолы, асфальтены, воздух, аргон, водород, пропан-бутановая смесь

Воздействие электронного пучка на нефть и нефтепродукты исследуется достаточно интенсивно. Многочисленные работы по воздействию пучка электронов на углеводороды (УВ) нефти показывают, что образующиеся при радиолизе УВ продукты можно разбить на три основные группы: продукты разрушения или деструкции с молекулярной массой меньше исходного УВ; продукты изомеризации и соединения с более высокой молекулярной массой [1, 2]. Большое значение имеет УВ состав нефти. Так, при высоком содержании ароматических УВ в нефти её вязкость возрастает вследствие сшивки ароматических колец и образования полифениленов [3]. Воздействие пучка электронов на нефть приводит к разнонаправленным эффектам, в зависимости от дозы. Так, при воздействии на нефть при дозе менее 20 кГр происходит увеличение вязкости и плотности, при дозах более 30 кГр – снижение этих параметров [4]. Воздействие пучка электронов на высокомолекулярные соединения нефти – смолы и асфальтены практически не изучено. Цель этой работы – определить эффекты воздействия пучка электронов на смолисто-асфальтовые вещества в атмосфере различных газов.

В качестве источника электронного пучка для обработки углеводородов использовали импульсный сильноточный электронный ускоритель «Астра» [5]. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 90 кэВ, плотность тока пучка 65 А/см², энергия в пучке 0,2 Дж за импульс, длительность импульса выведенного тока 60 нс (на полувысоте), частота следования импульсов 5 имп./сек. Исследуемый образец облучали в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм. Облучение образцов проводили в одинаковых условиях при стандартной дозе в 448 кГр. Анализ исходных и облученных полимеров проводили с использованием ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре «ФТ-801» с широкодиапазонным инфракрасным микроскопом «МИКРАН-2». По оптическим плотностям D характеристических полос поглощения в ИК-области спектра рассчитывали спектральные коэффициенты C :

$C1 = D1610/D1461$ - условное соотношение ароматических структур к алифатическим структурам;

$C2 = D820/D1610$ - условное отношение полизамещенных ароматических структур к их общему содержанию;

$C3 = D1710/D1461$ - условное содержание групп $C = O$ карбоновых кислот;

$C4 = D1380/D1461$ - коэффициент разветвления, характеризующий условное содержание CH_3 -групп;

$C5 = D1030/D1461$ - условное содержание сульфоксидных групп

Анализ группового состава нефти проводили методом градиентно-вытеснительной хроматографии, определяя парафино-нафтеновые углеводороды (ПНУ), ароматические углеводороды (АрУВ), смолы и асфальтены. Разделение в аналитическом режиме проводили на приборе «Градиент», производства БашНИИ НП [6].

В качестве объектов исследования были выбраны смолисто-асфальтовые компоненты нефти Усинского месторождения. Их выделение осуществляли нанесением нефти на силикагель с последующей отмывкой парафино-нафтеновых углеводородов гексаном в аппарате Сокслета. Смыв смолисто-асфальтовых компонентов проводили спирт-бензольной смесью.

Анализ группового состава образцов после их облучения в окислительной атмосфере на воздухе, нейтральной атмосфере в аргоне, восстановительной атмосфере водорода и пропан-бутановой смеси показал неоднозначные результаты (табл.1).

Таблица 1

Групповой состав образцов после воздействия пучка электронов

Образец в атмосфере	Групповой состав, % отн.			
	Парафино-нафтеновые УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены
Исходный	следы	13.2	41.3	45.5
Воздуха	1.9	17.5	58.3	22.3
Водорода	1.4	7.7	17.2	73.7
Аргона	3.7	7.7	49.1	39.5
Пропан-бутана	9.3	15.7	48.9	26.1

Как в окислительной атмосфере на воздухе, так и в восстановительной атмосфере пропан-бутановой смеси произошло уменьшение доли асфальтенов и увеличение доли ароматических углеводородов и смол. Известно, что в структуре асфальтенов присутствует ассоциированная с ними фракция углеводородов и смол, что определяется как сложная структурная единица (ССЕ) [7]. Под действием электронного пучка происходит разрушение ССЕ с выделением в отдельную фракцию УВ и смол. Разрушение молекулы асфальтенов не происходит вследствие стабилизирующего эффекта неспаренного электрона и полициклоароматической системы асфальтена. Повышенное содержание парафино-нафтеновых УВ при облучении образца в токе пропан-бутана обусловлено получением жидких УВ при действии электронного пучка на газообразную смесь [8].

При облучении образца смолисто-асфальтовых веществ в токе водорода наблюдается обратный эффект – образование ССЕ. Облучение в атмосфере аргона не приводит к заметным изменениям.

Анализ ИК-спектров (таблица 2) не показал значительных изменений в спектральных коэффициентах обработанных электронным пучком образцов по сравнению с исходным. ИК-спектроскопия, как показывает анализ работ [9, 10] не является высокоинформативным методом при анализе пиролиза нефтепродуктов под действием пучка электронов.

Таблица 2

Спектральные коэффициенты образцов после воздействия пучка электронов

Образец в атмосфере	Спектральные коэффициенты				
	C1	C2	C3	C4	C5
Исходный	0.44	0.47	0.32	0.72	0.33
Воздуха	0.41	0.47	0.29	0.70	0.30
Водорода	0.41	0.48	0.32	0.70	0.34
Аргона	0.42	0.45	0.30	0.70	0.32
Пропан-бутана	0.43	0.48	0.30	0.71	0.32

Полученные результаты показывают, что электронный пучек малой интенсивности (90 кэВ) не приводит к деструкции химических связей в смолисто-асфальтовых компонентах нефти. Происходит диссоциация ССЕ (в атмосфере пропан-бутан и воздух) или ассоциация ароматических УВ, смол и асфальтенов в ССЕ в атмосфере водорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

***

1. Савиных Ю.В. Инициирование окисления углеводородов воздействием электронного пучка / Савиных Ю.В., Орловский В.М.//Известия высших учебных заведений. Физика.- 2016. -Т. 59. № 9-3.- С. 143-145.
2. Zaikin Yu.A. Low-temperature radiation-induced cracking of liquid hydrocarbons// Radiation Physics and Chemistry.- 2008.- Volume 77. Issue 9.- P. 1069-1073
3. Савиных Ю.В. Воздействие электронного пучка на вязкостные характеристики нефти / Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Ю.В.// Известия высших учебных заведений. Физика. - 2015. -Т. 58. № 9-3.- С. 131-134.
4. Махмудов О.М. Влияние ионизирующего излучения на физико-химические свойства сырой нефти / Махмудов О.М, Аскерова В.Р, Гарибов А.А. //Физико-химические основы новейших технологий XXI века: тезисы докл. IV Ваковской конференция по радиационной химии (Москва, 1-3 июня 2005 г.) – С.125-128
5. Gubanov V.P., Radiation-chemical reactor on the basis of high-current nanosecond pulsed electron beam / Gubanov V.P., Korovin S.D., Orlovskii V.M., Stepchenko A.S., Tarasenko V.F., Kuvshinov V.A., Savinykh Yu.V. // Instruments and Experimental Techniques. - 1998. -V. 41. № 3. - P. 368-369.
6. Соколова В.И. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. / Соколова В.И., Колбин М.А. - М.: Химия, 1984. - С. 41–51.
7. Абдрафикова И.М. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-фурье спектроскопии / Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И.// Вестник Казанского технологического университета. - 2011. -№ 9. - С. 179-183.
8. Ponomarev A.V. Electron-beam radiolysis of gaseous alkanes under circulation conditions: Gas-to-liquid transformation //Radiation Physics and Chemistry.- 2009.- Volume 78, Issue 1.-P. 48-56
9. Джаббарова Л.Ю. ИК-спектры синтетической нефти из нефтебитуминозных пород и продукты их радиационно-химических превращений / Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ахмедбекова С.Ф. //Азербайджанский химический журнал.- 2011.- № 4.- С.101-108
10. Джаббарова Л.Ю. Влияние радиационного излучения на нефтяные топлива/ Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 7-2. – С. 239-243