РАЗДЕЛ X. ХИМИЯ

Шарифуллин А.В., Камара М., Байбекова Л.Р.

Современные представления о структуре нефтяных смол и асфальтенов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
(Россия, Казань)

doi: 10.18411/sr-10-02-2020-13

idsp: sciencerussia-10-02-2020-13

Нефтяные смолы и асфальтены представляют сложные системы, концентрирующиеся в основном в остаточных фракциях нефти. Они в основном состоят из конденсированных полиароматических соединений, содержащих алкильные цепи, гетероатомы (такие как S и N) и некоторые микроэлементы (рис.1 и 2).

Рис.1 Элементный состав нефтяных асфальтенов

Рис.2 Элементный состав нефтяных смол

Смолы и асфальтены не являются смесью индивидуальных соединений и их идентификация основана на принципе растворимости. Это достаточно сложные полидисперсные системы, содержащих как полярные, так и поляризуемые фрагменты, структура которых не до конца установлена. Поэтому существуют различные представления о структуре нефтяных смол и асфальтенов.

1. Оценочные модели структуры асфальтенов

1.1. Модель Пфайффера и Саала

В 1940 году Пфайффер и Саал [1]. предложили структурную модель для асфальтенов в нефти. Согласно этим авторам, асфальтены образуют мицеллярные образования, окруженные и стабилизированные смолами и некоторыми другими составляющими нефти. Они предположили, что существует непрерывный переход между более полярными объектами (асфальтенами) и менее полярными (алифатическими). Когда количество смол уменьшается, создаются силы притяжения, которые приводят к ассоциации мицелл друг с другом и придают среде тип структуры геля.

Рис.3 Представление асфальтенов в масле по Пфайфферу и Саалу, [2].

1.2. Модель Йена

Микроструктура асфальтенов по модели, предложенной Йеном, состоит из следующих элементов: лист и частица. Представление о структуре основано на понятии макро (от 0,5 до 40 Å) и микроструктуры (от 40-2000 Å).

1.2.1. Микроструктура при размере асфальтенов от 0,5 до 40 Å.

➤ Лист.

Это основной элемент микроструктуры асфальтенов. Он состоит из конденсированных ароматических колец, несущих алифатические цепи, нафтеновые кольца или даже гетероатомы. Методы оптического поглощения флуоресценции показали, что листовка имеет среднее число циклов от 4-10 циклов [3]. в простейших системах и 20 циклов в наиболее сложных системах.

Рисунок 4. Микроструктура асфальтенов

Рисунок 5. Микроструктура асфальтенов по Йене

— Края плоских листов, уплотненных модели ароматических колец
 ∨ Алифатические цепи

➤ Частица.

Упаковка частицы состоит из стопки из нескольких листов, соединенных π - π связями.

Рис. 6. Укладка асфальтеновых ароматических листовок по модели Йена.

Укладка некоторых листов составляет элементарную частицу (Рис. 7), которая посредством самоассоциации приводит к образованию мицелл (Рис.8).

Рис. 7. Асфальтеновая частица

1.2.2. Макроструктура с размером частиц от 40-2000 Å

Асфальтеновые частицы могут ассоциироваться с образованием макроструктур (мицелл). Вертикальный размер асфальтеновых агрегатов составляет 28 Å [5]. Для их идентификации используют континентальную и архипелагскую модели (рис.8).

Рис. 8. Структура асфальтенов по модели йены: (a), (b) и (c) микроструктура и (d) макроструктура.

1.2.2.1. Континентальная модель

Молекулярная структура, показанная на рисунке (a) состоит из широкого сгущенного ароматического ядра, окруженного алифатическими цепями, как было показано с помощью измерений рентгеновской дифракции и деполяризованной флуоресценции.

Рис. 9. Континентальная модель макроструктуры

1.2.2.2. Архипелагская модель

Предлагает кластерную структуру конденсированных полиароматических групп с 2-5 ядрами, связанными короткими алифатическими боковыми цепями и, вероятно, содержащими мосты полярных гетероатомов, как это видно на рисунке (b).

Рис. 10. Архипелагская модель макроструктуры

1.3. Молекулы асфальтена по Грезине и Маллине

Эти молекулы соответствуют структурам, имеющим среднюю молекулярную массу 750 г/моль и имеющим в среднем 7 ароматических колец, конденсированных с периферическими углеводородными цепями диаметром от 10 до 20 ангстрем.

Рисунок 11. молекулы асфальтена по словам Грезине и Маллине [6].

1.4. Модель Майя

Эта другая молекулярная структура асфальтенов получена с помощью молекулярной механики Майя в Мексике.

Рисунок 12. Модель молекулярной структуры для мексиканского нефтяного асфальтена типа Майя

1.5. Модель по Бандере и Ли

Последний может быть использован для глобального описания асфальтенов как молекул образуются из конденсированных ароматических колец, содержащих большинство гетероатомов и несущих алкильные цепи. Эта модель была предложена Бандере и Ли из венесуэльской сырой нефти.

Рисунок 13. Молекула асфальтена (модель по Бандере и Ли)

1.6. Двухмерная модель частиц Сафания, связанных в растворе

Недавняя работа внесла некоторые уточнения в эту модель, но не изменила ее значительно, учитывая, что трехмерная структура, описанная Йеном, образована молекулами асфальтенов плоской формы (ламелями), которые имеют тенденцию складываться сами по себе. Представление о связи между тремя пластинами Сафании асфальтенов дано на рисунке 14, этот процесс агрегации асфальтенов сродни двумерной фрактальной модели.

Рисунок 14. Двумерная модель частиц асфальтенов по Сафании [7].

Таким образом, было предложено несколько моделей молекул асфальтенов, но среди исследователей нет единого мнения по этому вопросу. Причины этой проблемы, следующие:

1. асфальтены образуют дисперсную фазу при критической концентрации асфальтенов в мицеллах,
2. при более высоких концентрациях асфальтены высвобождаются в отдельной фазе, ассоциированные асфальтены, по-видимому, имеют многослойную структуру, состоящую из молекул асфальтенов, что объясняет разнообразие моделей асфальтенов.

2. Оценочные модели структуры нефтяных смол

2.1. Модель структуры смол по Сиргиенко

Основными структурными элементами молекулы масляной смолы являются конденсированные кольцевые системы, которые включают ароматические, циклоалкановые и гетероциклические кольца, связанные друг с другом короткими алифатическими мостиками и имеющие несколько алифатических, реже циклических заместителей в кольце. По словам С. [8]. Сергиенко, структура молекул смолы может быть представлена одной из следующих формул:

Рис. 15. Модель структуры смол по С. Сергееву

2.2. Модель структуры смолы по Пьеру Левицу Эмилю

Молекулы смолы легче, чем у асфальтенов, а их меньшее ароматическое сердце также менее черное: их показатель преломления составляет 1,60, что ниже, чем у асфальтенов, около 1,7.

Рис. 16. Модель структуры смол по Пьеру Левицу Эмилю

2.3. Модельные структурные формулы нефтяных смол по данным Французского института нефти

Основой строения молекул смолы является плоская конденсированная никотрициклическая сеть, состоящая в основном из бензольных колец. Молекулы смолы представляют собой структурные блоки, из которых строятся молекулы в результате реакций дегидрирования и конденсации

Рис. 17. Модельные структурные формулы нефтяных смол.[9].

Следует также отметить, что множественность структур нефтяной смолы обусловлена тем фактом, что они также образуются в дисперсной фазе из-за мицеллярной концентрации смол. Одной из причин этой структурной множественности смол является также тот факт, что смолы являются структурными аналогами асфальтенов, то есть в системе смол, диспергированных в нефти, частицы асфальтенов окружают оболочку. сольвата.

3. Вывод

Наконец, важно отметить, что глубокое знание структуры асфальтенов и смол оказывает положительное влияние на постоянное развитие методов разработки и переработки нефти.

Таким образом, было предложено несколько структурных моделей молекул асфальтенов и молекул смолы, но модель Йена и его партнеров остается еще более вероятной в течение последних десятилетий.

Смолы и асфальтены образуют дисперсную фазу при критической концентрации асфальтеновых мицелл 0,0005-0,6 масс. %

- 1 B. Benayada, Z. Rahmani, Applied Energy 64 (1999) 379 – 385
- 2 Zendehboudi, S., Shafiei, A., Bahadori, A., James, L. A., Elkamel, A., & Lohi, A. (2014). Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. Chemical Engineering Research and Design, 92(5), 857-875.
- 3 Miguel Rondon, Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, thèse de doctorat, académie de bordeaux, 2006
- 4 Luo, P., Wang, X., & Gu, Y. (2010). Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. Fluid Phase Equilibria, 291(2), 103-110
- 5 Leyva, C., Ancheyta, J., & Centeno, G. (2014). Effect of alumina and silica–alumina supported NiMo catalysts on the properties of asphaltenes during hydroprocessing of heavy petroleum. Fuel, 138(0), 111-117.
- 6 Liao, Z., Zhao, J., Creux, P., & Yang, C. (2009). Discussion on the structural features of asphaltene molecules. Energy & Fuels, 23(12), 6272-6274.
- 7 Tanaka R., Winans R. E, Hunt J.E, Thiyagarajan P, and Takanohashi T., Energy & Fuels, 17, 127-134, (2003).
- 8 Suzuki T, Nishimura, Y, Takegami Y, Watanabe Y, Fuel; 61, 402, (1982). 9. McLean and Kilpatrick, Energy & Fuels, 11, 570-585, (1997).