УДК 541.12:541.18

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Сурков В.Г., Савельев В.В., Головко А.К.

ФБУН «Институт химии нефти СО РАН», Томск, e-mail: sur@ipc.tsc.ru

В работе представлены экспериментальные результаты изучения поведения водонефтяной эмульсии в условиях механического воздействия. Показано, что наличие кварца при механообработке эмульсий существенно ускоряет процессы деструкции углеводородов нефти. Установлено, что механообработка эмульсии приводит к увеличению содержания смол и асфальтенов в нефти. Увеличение длительности механообработки эмульсии в присутствии кварца приводит к снижению содержания твердых парафинов в нефти.

Ключевые слова: механообработка, водонефтяная эмульсия, смолы, асфальтены, твердые парафины

THE MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENTS OF OIL EMULSIONS

Surkov V.G., Savelev V.V., Golovko A.K.

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: sur@ipc.tsc.ru

The results of the study changes in the composition and properties of oil-water emulsion after mechanical activation. It is shown that the quartz accelerates the destruction of oil hydrocarbons in the mechanical activation emulsions. Established that the mechanical activation of the emulsion increases residue and asphaltenes in the oil. Quartz reduces the content of paraffin wax in the oil at increasing the duration of mechanical activation of the emulsion.

Keywords: mechanoactivation, water-oil emulsions, resins, asphaltenes, paraffin wax

Сведения о поведении нефтяных эмульсий в условиях механического воздействия важны для совершенствования многих технологических процессов добычи, переработки нефти и утилизации отходов. В работе [1] показано, что с увеличением интенсивности механического воздействия содержание твердых парафинов в нефти снижается. 10 минутная механообработка приводит к снижению содержания парафинов в нефти, а при увеличении времени механообработки (20 и 30 минут) содержание твердых парафинов увеличивается. Интенсифицировать, процесс деструкции углеводородов нефти можно проводя механообработку (МО) в присутствии твердой фазы [2]. Вода, содержащаяся в эмульсии, может рассматриваться в условиях механообработки как донор водорода.

Цель работы – экспериментальное изучение влияния условий механообработки водонефтяной эмульсии на изменение вещественного состава высокопарафинистой нефти входящей в состав эмульсии и углеводородов, в первую очередь твердых прафинов.

Материалы и методы исследования

Для приготовления эмульсии (содержание воды 25% масс.) использовалась высокопарафинистая нефть Зуунбаянского месторождения (Монголия). Содержание твердых парафинов в исходной нефти – 24% мас.

Механообработку проводили на установке АГО-2М при скорости вращения реактора 1820 об./мин., длительности механообработки 10 и 30 мин., при температуре 353 °С.

Для определения вещественного состава исходных и обработанных образцов нефти полученных после МО использовали следующие приемы: содержание асфальтенов определяли осаждением 40-кратным избытком гексана, затем мальтены наносили на окись алюминия и последовательно вымывали углеводородные компоненты (масла) смесью н-гексан – бензол (в соотношении 3:1 по объему), смолы – смесью этанол-бензол (в соотношении 1:1 по объему) [3].

Анализ индивидуальных алканов в нефтях и продуктах, полученных после МО, проводили на хроматографе «Кристалл-2000М», с пламенно-ионизационным детектором на кварцевых капиллярных колонках длиной 25 м×0.22 мм, стационарная фаза – полидиметилсилоксан (SE-54), линейное повышение температуры от 50 до 290 °С со скоростью 4 °С /мин [4]. Концентрации индивидуальных н-алканов рассчитывали по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали н-гексадекан.

Результаты исследования и их обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что уже одной минуты МО достаточно, чтобы помещенные в реактор нефть и вода образовали не расслаивающуюся микроэмульсию «масло-вода» (рис. 1), с размером водосодержащих капсул ~ 20 мкм.

В газовой фазе после механообработки эмульсии обнаруживаются следовые количества водорода, метана и этана. Добавка твердой фазы (α-кварц кристаллический) резко интенсифицирует процесс газообразования. С увеличением длительности механообработки с 10 до 30 минут количество водорода увеличивается более чем в 2 раза, чем в случае механообработки без воды (рис. 2). Очевидно, что водород выделяется не только за счет деструкции

углеводородов нефти, но и за счет каталитического разложения воды на активных центрах кварца.

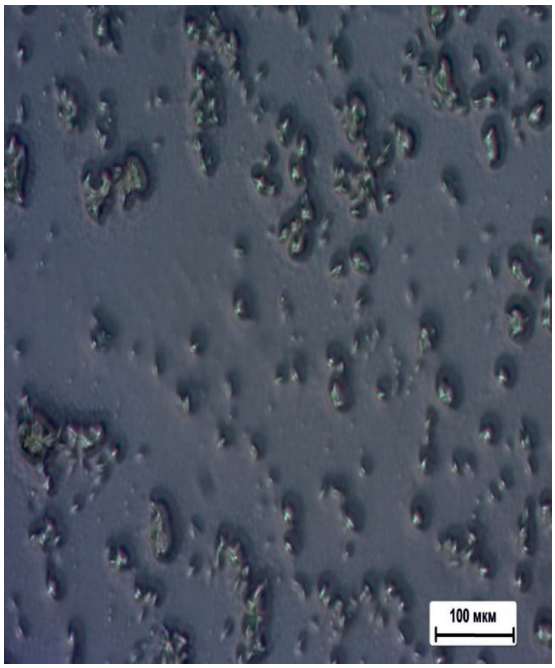

Рис. 1. Микрофотография эмульсии (механообработка 10 минут)

Увеличение длительности механообработки (с 10 до 30 минут) приводит к увеличению количества образующихся метана, этана и бутана. Однако максимальное содержание каждого из этих газов не превышает 1 % мол.

Сравнительный анализ изменения вещественного состава в ряду нефть – эмульсия – эмульсия + кварц (рис. 3) показывает, что наибольшее количество асфальтенов и смол и наименьшее количество масел содержится механообработанной эмульсии. Введение в суспензию кварца не приводит к увеличению количества асфальтенов и смол, если суммировать воздействие кварца и воды, а наоборот некоторому снижению количества асфальтенов.

На рис. 4 показано изменение содержания твердых парафинов при 10 и 30 минутной механообработки в ряду нефть – эмульсия – эмульсия + кварц. Из рис. 4 видно, что содержание твердых парафинов (≥ C17) при 10 минутной механообработке эмульсии в 1,6 раза больше чем в исходной нефти (24 % мас.).

Добавка кварца несколько снижает содержание твердых парафинов, однако оно остаётся значительно больше, чем у нефти механообработанной без добавок. Суммарное содержание н-алканов в механообработанной эмульсии и в эмульсии с добавкой кварца ~ в 1,5 раза больше, чем в исходной нефти. Столь значительное увеличение количества н-алканов возможно объясняется процессами деалкилирования высокомолекулярных веществ – смол и асфальтенов. Увеличение длительность механообработки эмульсии приводит к некоторому снижению содержания твердых парафинов.

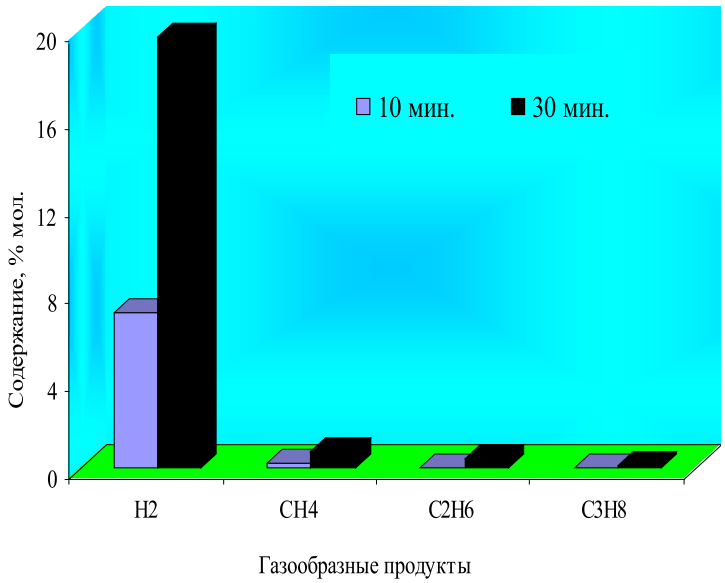

Рис. 2. Состав выделяющихся газов при различной длительности МО эмульсии в присутствии кварца

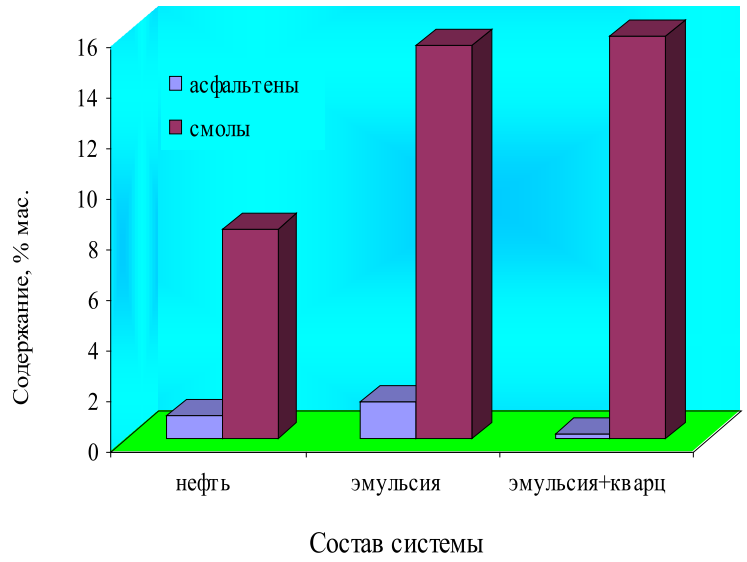

Рис. 3. Вещественный состав нефти механообработанной с добавками воды и кварца (время МО 10 минут)

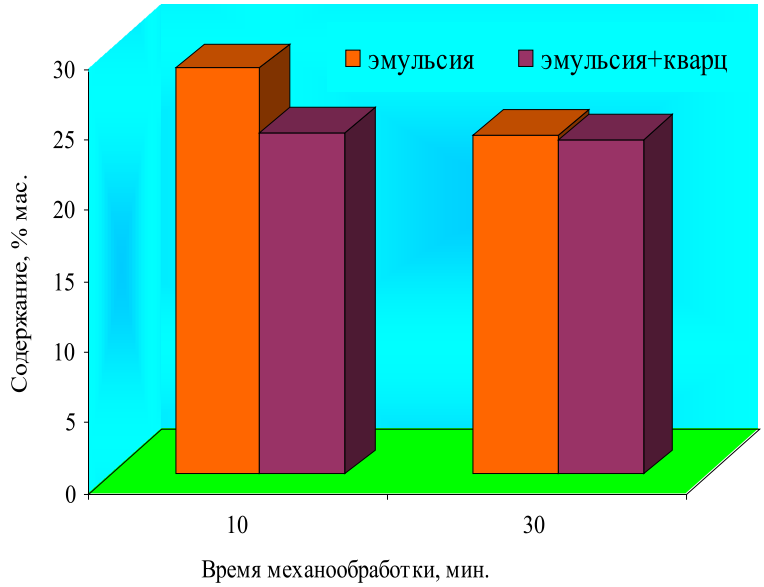

Рис. 4. Изменение содержания твердых парафинов нефти в зависимости от длительности МО

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при механообработке эмульсии в присутствии кварца существенно интенсифицируются процессы деструкции углеводородов нефти. Показано, что в механообработанной эмульсии содержится больше смол и асфальтенов, чем в исходной нефти. Увеличение длительности механообработки эмульсии в присутствии кварца приводит к снижению содержания твердых парафинов в нефти.

Список литературы

1. Сурков В.Г. Влияние условий механического воздействия на изменение состава парафинов нефти / В.Г. Сурков, А.К. Головко, М.В. Можайская // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321, № 3. – С. 148–152.

2. Дудкин Д.В. Превращения углеводородов нефти при механохимическом воздействии / Д.В. Дудкин, М.Г. Кульков, Е.Н. Шестакова, А.А. Якубенок, А.А. Новиков // Химия и технология топлива и масел. – 2012. – № 2 (570) – С. 39–42.

3. Богомолова А.И. Современные методы анализа нефтей / Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцева Л.И. // Ленинград: Недра. – 1984.

4. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак .– М.: Гостоптехиздат. – 1962.