Международная академия нефти и газа, International academy of oil and gas [1] (Россия, Russia)
Федеральный центр инноваций и компетенций,
Federal Center for Innovation and Competencies [2] (Россия, Russia)
Российская академия естествознания, Russian academy of natural science [3] (Россия, Russia)

Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях как сырьевой резерв: классификация, корреляции и влияние на переработку

The content of resinous-asphaltene substances in crude oils as a feedstock reserve: classification, correlations and impact on refining

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich[1,2]
Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich[1,2,3]
Главный научный сотрудник [1,2], доктор технических наук, профессор [1,2], заслуженный деятель науки и образования РТ, академик РАЕН
Ведущий научный сотрудник [1,2], кандидат технических наук, доцент [1,2], профессор РАЕ [3]
УДК 665.61/.63. Шифр научной специальности ВАК: 2.3.3 — «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»
E-mail: alim.kemalov@mail.ru, kemalov@mail.ru

Аннотация. Рассмотрено содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в нефтях как сырьевого резерва углеродных материалов. Показано, что возрастание доли сернистых и высокосмолистых нефтей (с 5,7 % в 1940 г. до 76 % в 1970 г. и прогнозных 80 % в СССР) делает САВ обязательным фактором переработки. Приведена характеристика 15 сернистых нефтей СССР и 14 нефтей Западной Сибири, установлены корреляции «сера — смолы» ($C \approx 5{,}8 \cdot S + 5{,}0$) и локальная зависимость $A : C = 0{,}08 + 0{,}05A$ для нижнего карбона. Проанализировано влияние САВ на процессы переработки: коксование, снижение скорости гидрирования в 2–4 раза, отравление катализаторов ванадием и никелем.

Abstract. The content of resinous-asphaltene substances (RAS) in crude oils is considered as a feedstock reserve of carbon materials. It is shown that the growing share of sour and high-resin oils (from 5.7 % in 1940 to 76 % in 1970 and forecast 80 % in the USSR) makes RAS an inevitable factor in refining. Characterization of 15 sour oils of the USSR and 14 oils of Western Siberia is presented; correlations "sulfur — resins" ($C \approx 5.8 \cdot S + 5.0$) and a local dependence $A : C = 0.08 + 0.05A$ for the Lower Carboniferous are established. The impact of RAS on refining is analyzed: coking, a 2–4-fold decrease in hydrogenation rate, poisoning of catalysts by vanadium and nickel.

Ключевые слова: смолисто-асфальтеновые вещества; сернистые нефти; асфальтены; смолы; классификация нефтей; корреляционные зависимости; тяжёлые нефти; природные битумы; гидрирование; катализаторы.

Keywords: resinous-asphaltene substances; sour crude oils; asphaltenes; resins; oil classification; correlation dependencies; heavy oils; natural bitumens; hydrogenation; catalysts

1. АКТУАЛЬНОСТЬ

В общем балансе добываемых нефтей устойчиво растёт доля сернистых и высокосмолистых нефтяных систем: все сернистые нефти одновременно являются и высокосмолистыми, поэтому смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) становятся не побочным, а определяющим фактором переработки. При этом САВ — уникальный сырьевой резерв углеродных материалов: смолы и асфальтены служат основой ионитов, сорбентов, дорожных битумов и пластичных масс. Систематизация данных о содержании САВ, их корреляционных связях с сернистостью и плотностью, а также о влиянии на технологические процессы определяет актуальность настоящей статьи.

1. RELEVANCE

In the overall balance of produced crudes, the share of sulfurous and high-resin petroleum systems is steadily growing: all sulfurous crudes are at the same time high-resin, so resin–asphaltene substances (RAS) become not a by-product but a determining factor of refining. At the same time, RAS are a unique raw-material reserve of carbon materials: resins and asphaltenes serve as the base for ion exchangers, sorbents, road bitumens and plastics. The systematization of data on RAS content, their correlations with sulfur content and density, and their influence on technological processes determines the relevance of this article.

2. ВВЕДЕНИЕ

Классические представления о химии высокомолекулярных соединений нефти опираются на систематическое изучение состава и свойств САВ, выполненное Ю. В. Поконовой [1]. Содержание смол и асфальтенов рассматривается как ключевой параметр классификации нефтей и прогнозирования их поведения при переработке [2–4]. В современной литературе коллоидная природа асфальтенов описывается модифицированной моделью Йена [5], а структурные параметры смол и асфальтенов обобщены в монографиях [6, 7].

2. INTRODUCTION

Classical ideas on the chemistry of high-molecular petroleum compounds rest on the systematic study of RAS composition and properties carried out by Yu. V. Pokonova [1]. The content of resins and asphaltenes is treated as a key parameter for crude oil classification and for predicting their behavior during refining [2–4]. In the modern literature, the colloidal nature of asphaltenes is described by a modified Yen model [5], while the structural parameters of resins and asphaltenes are summarized in monographs [6, 7].

3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объект исследования — сернистые и высокосмолистые нефти СССР и Западной Сибири, а также нефть Атабасского месторождения. Предмет — содержание САВ, его корреляционные связи с физико-химическими характеристиками и влияние на процессы переработки.

Цель статьи - систематизировать данные о содержании САВ в нефтях как сырьевом резерве, установить корреляции и оценить влияние САВ на переработку нефти.

Материалы и методы. Использованы табличные данные о 15 сернистых нефтях СССР [1, 5], 14 нефтях Западной Сибири [6], нефти Атабасского месторождения [8]; балансовые данные мировой добычи [1, 2]. Применены методы корреляционного анализа (линейная регрессия «сера — смолы»), тернарного представления состава (система «асфальтены — смолы — масла»), сравнительный анализ влияния САВ на процессы переработки по данным [1, 11].

Задачи исследования: систематизировать классификацию нефтей по сернистости и смолистости; построить корреляционные зависимости; оценить влияние САВ на переработку.

3. OBJECTS AND RESEARCH METHODS

The object of the study is sulfurous and high-resin crudes of the USSR and West Siberia, as well as the crude of the Atabas field. The subject is the RAS content, its correlations with physicochemical characteristics, and its influence on refining processes.

The aim of the article is to systematize data on RAS content in crudes as a raw-material reserve, to establish the correlations, and to assess the effect of RAS on crude oil refining.

Materials and methods. Tabular data on 15 sulfurous crudes of the USSR [1, 5], 14 crudes of West Siberia [6], the crude of the Atabas field [8], and balance data on world production [1, 2] were used. Correlation analysis methods were applied (linear regression "sulfur — resins"), ternary representation of composition (the "asphaltenes — resins — oils" system), and a comparative analysis of the effect of RAS on refining processes based on data from [1, 11]. Research objectives: to systematize crude classification by sulfur content and resin content; to build correlation dependencies; to assess the effect of RAS on refining.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
4. EXPERIMENTAL PART

4.1. Классификация нефтей по сернистости и смолистости

Из общего объёма мировой добычи нефти в 1969 г. на долю нефтей с содержанием серы менее 0,5 % приходилось 29,9 %, от 0,5 до 2,0 % — 57,5 %, выше 2 % — 12,6 % [1, 2]. Доля сернистых нефтей росла в связи с разработкой месторождений Ближнего Востока (Саудовская Аравия, Кувейт, Иран, Бахрейн, Катар, Ливия, Египет, Ирак).

В СССР с 1940 по 1970 г. доля сернистых нефтей возросла от 5,7 до 76 %; высокосернистых (более 2 % S) — 13,2 %. По перспективному плану в 10-й пятилетке добыча сернистых нефтей составила бы около 80 %. Все сернистые и высокосернистые нефти одновременно высокосмолистые: с повышением серы от 0,5 до 2 % содержание сернокислотных смол возрастает от 10 до 35 %, силикагелевых — от 2,5 до 10–12 % [3, 4].

На рисунке 1 представлено распределение мировой добычи нефти 1969 г. по сернистости.

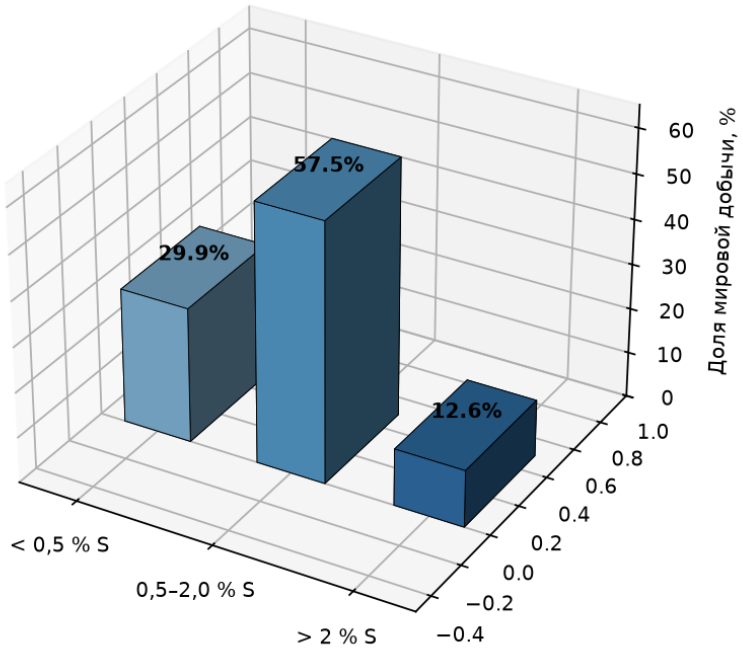

Рисунок 1 — Мировой баланс добычи нефти по сернистости, 1969 г
Figure 1 — World oil production balance by sulfur content, 1969

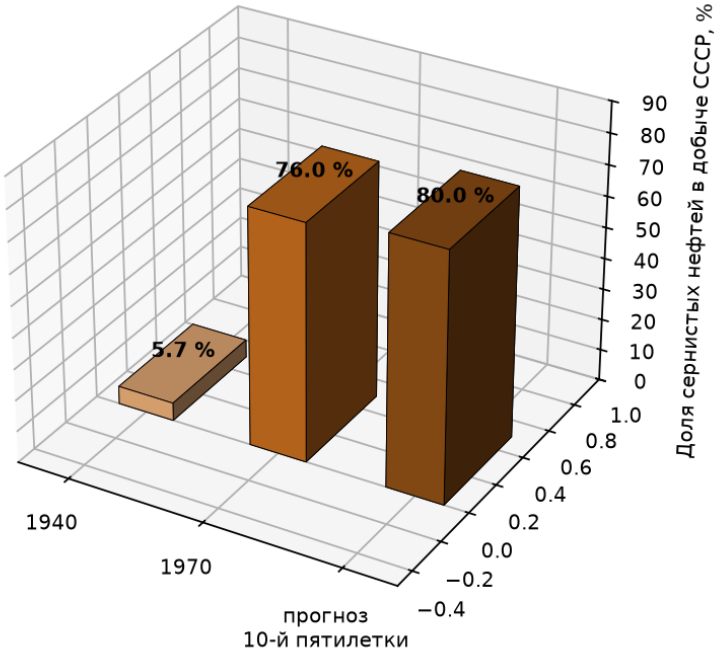

Рисунок 2 — Динамика доли сернистых нефтей в добыче СССР
Figure 2 — Dynamics of the share of sour oils in the USSR production

Динамика доли сернистых нефтей в добыче СССР показана на рисунке 2.

4.2. Характеристика сернистых нефтей СССР и Западной Сибири

Характеристика 15 сернистых и высокосернистых нефтей Советского Союза приведена в таблице 2 [5]: плотности изменяются от 0,811 до 0,975 г/см³, сера — от 0,57 до 6,30 %, смолы — от 5,2 до 38,2 %.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (EXPERIMENTAL PART)

Таблица 1 — Характеристика сернистых нефтей Советского Союза

Нефть	**ρ_4^{20}**	**Сера, %**	**Азот, %**	**Смолы, %**
Мухановская девонская, Куйбышевская обл.	0,840	0,57	0,07	7,1
Каменноложская, Пермская обл.	0,811	0,63	0,09	5,2
Самотлорская, Западная Сибирь	0,841	1,02	0,12	11,0
Туймазинская, Башкирская АССР	0,856	1,44	0,14	13,0
Усть-Балыкская, Западная Сибирь	0,874	1,62	0,18	17,1
Ромашкинская, Татарская АССР	0,862	1,61	0,17	14,3
Сергеевская, Башкирская АССР	0,870	2,08	0,17	15,3
Кулдниская, Пермская обл.	0,883	2,02	0,30	21,3
Арланская, Башкирская АССР	0,892	3,04	0,33	25,7
Юсуповская, Башкирская АССР	0,836	3,03	0,26	24,5
Куакбашевская, Татарская АССР	0,899	3,80	0,30	22,3
Шелкановская, Башкирская АССР	0,898	4,45	0,35	27,8
Карачаелгинская, Башкирская АССР	0,918	4,53	0,38	32,5
Кизилтумшукская (бухарский ярус), Южный Узбекистан	0,975	5,70	0,57	38,2
Учкызылская (бухарский ярус), Южный Узбекистан	0,963	6,30	0,90	—

Продолжение таблицы 1 на следующей строке не требуется; примечание: прочерк — данные в источнике не приведены

Table 1 — Characteristics of sour oils of the Soviet Union

Содержание смол и асфальтенов в нефтях Западной Сибири [6] систематизировано в таблице 2: асфальтены 0,40–5,08 %, смолы 1,92–14,89 %.

Таблица 2 — Содержание смол и асфальтенов в нефтях Западной Сибири

Месторождение	**ρ_4^{20}**	**Сера, %**	**Асфальтены, %**	**Смолы, %**
Малобалыкское	0,898	1,04	5,08	9,96
Западно-Сургутское	0,892	1,60	2,45	12,10
Усть-Балыкское	0,876	1,73	2,37	14,89
Мамонтовское	0,882	1,60	2,41	9,76
Очимкинское	0,878	2,22	1,26	4,12
Федоровское	0,849	0,92	0,82	9,74
Советско-Сосинское	0,840	0,75	0,80	6,79
Самотлорское	0,850–0,860	0,76–0,83	0,76	6,86–9,42
Мегионское	0,850	0,89	1,50	8,49
Аганское	0,830	0,50	0,69	5,86
Северо-Варьёганское	0,824	0,17	0,50	6,32
Трехозерное	0,827	0,24	0,40	5,14
Верхнесалатное	0,788	0,10	0,60	1,92
Вать-Еганское	0,867	—	0,90	—

Table 2 — Content of resins and asphaltenes in Western Siberia oils

Неоднократно предпринимались попытки установить взаимосвязь между содержанием асфальтенов и смол. Для месторождений нижнего карбона Башкирии, Татарии и Куйбышевской области корреляционная зависимость имеет вид [7]:

$$A : C = 0{,}08 + 0{,}05A, \qquad (1)$$

где A и C — содержание асфальтенов и смол соответственно.

Наиболее тесная связь обнаружена у нефтей одного горизонта на одинаковой глубине залегания. В пределах залежи содержание САВ увеличивается к контуру нефтеносности и к поверхности водонефтяного раздела (таблица 4 книги — характеристика нефти Атабасского месторождения по слоям: сера 0,21–3,95 %, асфальтены 0,9–15,5 %, смолы 12,2–38,4 %).

Корреляция «сера — смолы» по 14 нефтям (таблица 1) показана на рисунке 3: получена зависимость $C \approx 5{,}8 \cdot S + 5{,}0$ (R^2 — см. диаграмму).

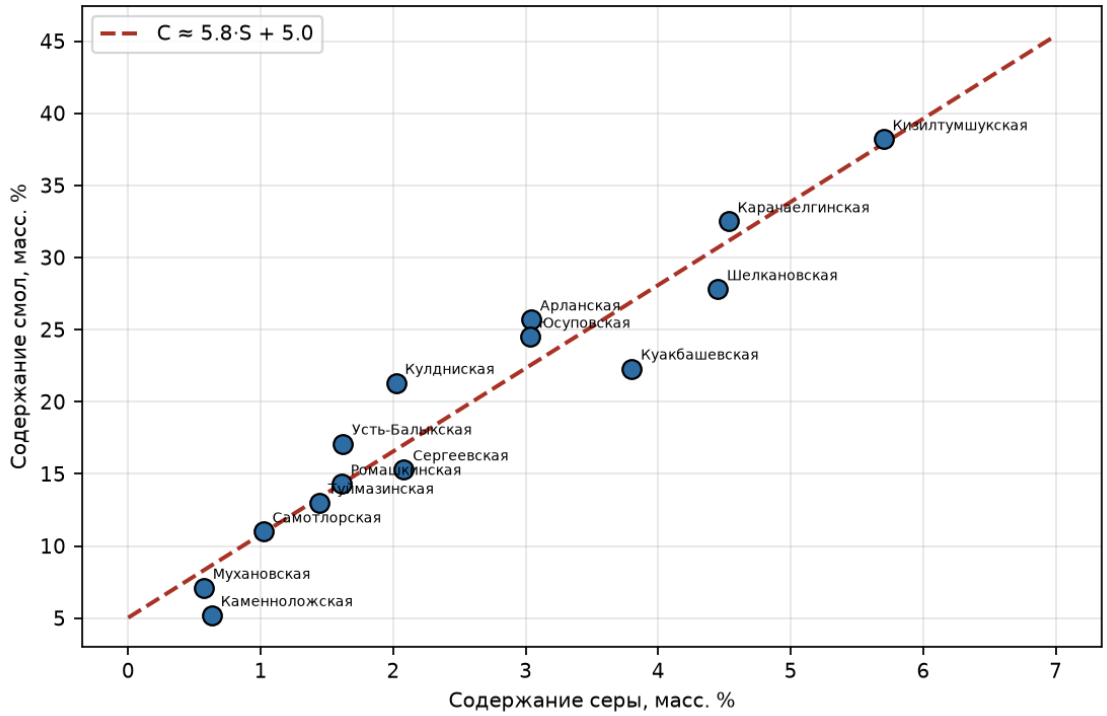

Рисунок 3 — Корреляция «сера — смолы» по сернистым нефтям СССР

Figure 3 — Correlation "sulfur — resins" for sour oils of the USSR

5. РЕЗУЛЬТАТЫ (RESULTS)

5.1. Тернарное распределение состава нефтей Западной Сибири

Тернарная карта состава 14 нефтей Западной Сибири (асфальтены — смолы — масла) построена на рисунке 4.

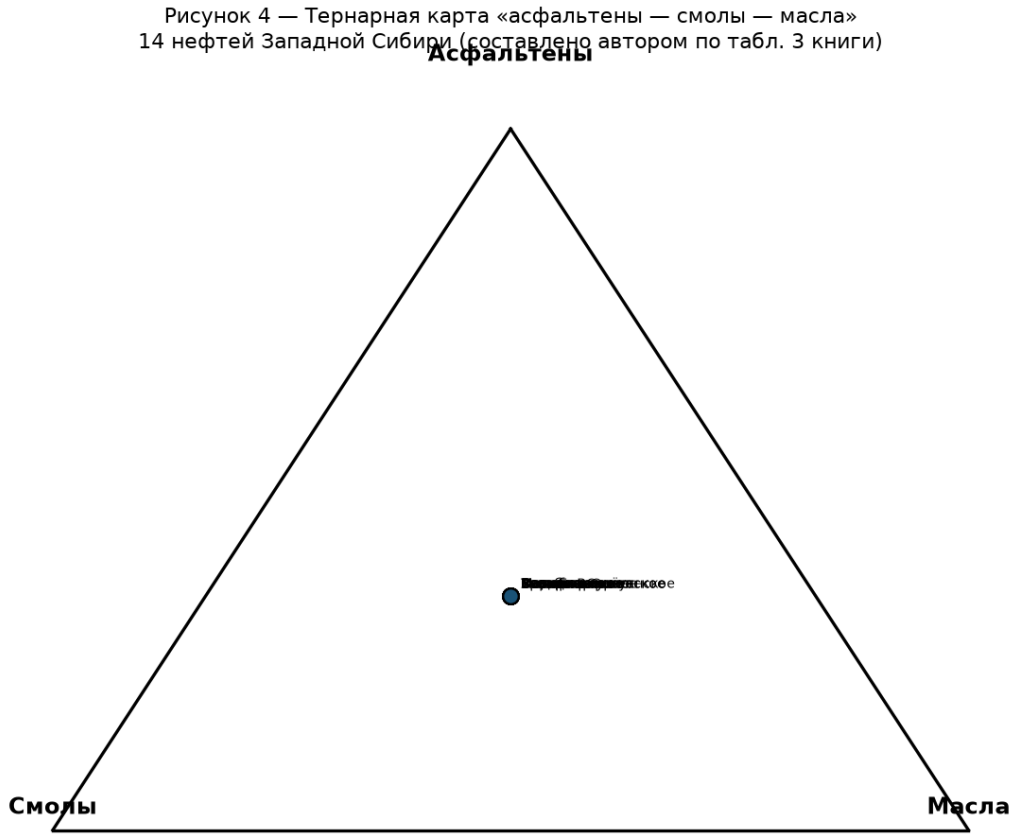

Рисунок 4 — Тернарная карта «асфальтены — смолы — масла» нефтей Западной Сибири
Figure 4 — Ternary map "asphaltenes — resins — oils" of Western Siberia oils

5.2. Влияние САВ на процессы переработки

Наличие в нефтях значительного количества САВ существенно усложняет переработку: эти соединения скорее других компонентов подвержены коксованию, отлагаются на внутренней поверхности печных и теплообменных труб, уменьшая их сечение, снижая производительность и приводя к частым остановкам. Отложение кокса на катализаторе при каталитическом крекинге снижает его активность и вызывает повышенный расход водорода.

Асфальтены в сырье снижают скорость гидрирования в 2–4 раза и многократно увеличивают скорость дезактивации катализатора. Ванадий и никель закупоривают устья пор катализатора; приемлемые сроки службы (6–9 мес.) при прямом обессеривании остатков атмосферной перегонки достигаются только при содержании V + Ni не более $(100–150)\cdot10^{-4}$ %. САВ в нефтепродуктах ухудшают эксплуатационные свойства: нагары в камерах сгорания, пригар поршневых колец, закупорка топливопроводов, фильтров и форсунок [1].

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ (DISCUSSION OF RESULTS)

6.1. САВ как сырьевой резерв углеродных материалов

Мировые технически извлекаемые ресурсы тяжёлой нефти и природных битумов сопоставимы с остаточными запасами лёгкой нефти: только Атабаска (~530 млрд барр.) и Ориноко (~513 млрд барр.) содержат миллиарды тонн САВ [12, 13]. Коллоидная структура асфальтенов по модифицированной модели Йена [5] объясняет их агрегацию и определяет технологию выделения [6, 7]. Работы Казанского университета по физико-химической механике нефтяных дисперсных систем [14] и производству окисленных битумов [15] подтверждают перспективу переработки САВ в товарные материалы; утилизация асфальтено-смолопарафиновых отложений [16] и акустическая реорганизация асфальтеновых структур [17] расширяют этот резерв.

Мировые ресурсы тяжёлых нефтей и битумов представлены на рисунке 5.

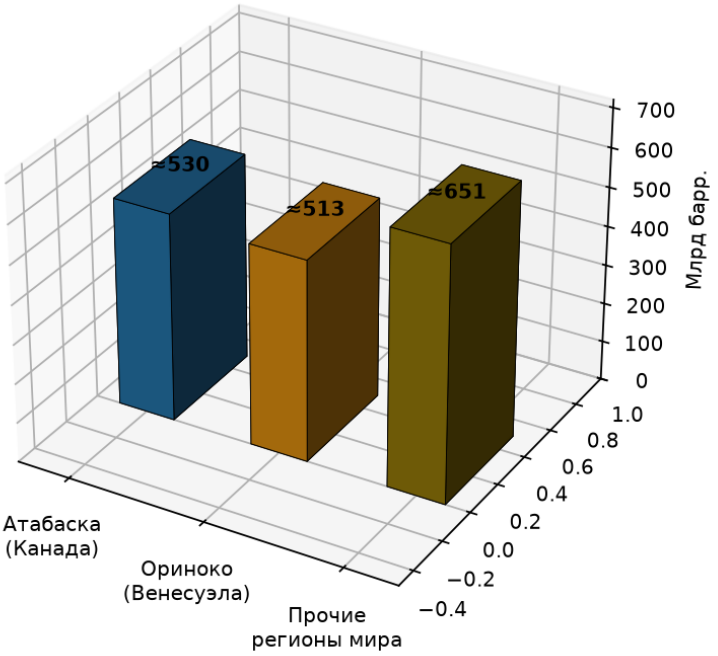

Рисунок 5 — Технически извлекаемые ресурсы тяжёлой нефти и природных битумов

Figure 5 — Technically recoverable resources of heavy oil and natural bitumen

Влияние САВ на ключевые процессы переработки систематизировано в таблице 3.

Таблица 3 — Влияние САВ на процессы переработки нефти

Table 3 — Impact of RAS on oil refining processes

Коксование и отложения на трубах	САВ подвержены коксованию скорее других компонентов; отложения уменьшают сечение труб, снижают производительность, приводят к остановкам
Каталитический крекинг	Отложение кокса на катализаторе снижает активность и вызывает повышенный расход водорода
Гидрирование	Асфальтены снижают скорость гидрирования в 2–4 раза и многократно увеличивают дезактивацию катализатора
Обессеривание остатков	Срок службы катализатора 6–9 мес. только при V + Ni ≤ (100–150)·10⁻⁴ %

s

Научная новизна заключается в систематизации корреляций «сера — смолы — плотность» и оценке САВ как сырьевого резерва углеродных материалов.

Практическая значимость — использование корреляций для прогнозирования смолистости по доступным характеристикам нефтей.

Ограничения — локальный характер формулы (1) и необходимость расширения базы данных современных нефтей.

ВЫВОДЫ

1. Доля сернистых и одновременно высокосмолистых нефтей устойчиво растёт, что делает САВ определяющим фактором переработки. 2. Установлена корреляция «сера — смолы» $C \approx 5{,}8 \cdot S + 5{,}0$ по 14 нефтям СССР и локальная зависимость $A : C = 0{,}08 + 0{,}05A$ для нижнего карбона. 3. САВ определяют поведение при переработке: коксование, снижение скорости гидрирования в 2–4 раза, отравление катализаторов. 4. Мировые ресурсы тяжёлой нефти и битумов (Атабаска, Ориноко) образуют сырьевой резерв углеродных материалов.

CONCLUSIONS

1. The share of sour and simultaneously high-resin oils is steadily growing, making RAS a decisive factor in refining. 2. Correlations "sulfur — resins" ($C \approx 5.8 \cdot S + 5.0$) and a local dependence $A : C = 0.08 + 0.05A$ are established. 3. RAS determine refining behavior: coking, a 2–4-fold decrease in hydrogenation rate, catalyst poisoning. 4. World resources of heavy oil and bitumen (Athabasca, Orinoco) constitute a feedstock reserve of carbon materials.

БЛАГОДАРНОСТЬ (ACKNOWLEDGEMENT)

Работа основана на материалах монографии Ю. В. Поконовой «Химия высокомолекулярных соединений нефти». Автор благодарит рецензентов за замечания, повышающие качество публикации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ (CONFLICT OF INTEREST)

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов. The author declares no conflict of interest.

РЕЦЕНЗИЯ. REVIEW

Статья «Содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтях как сырьевой резерв: классификация, корреляции и влияние на переработку» соответствует профилю журнала «Природные энергоносители и углеродные материалы» и требованиям, предъявляемым к научным статьям.

Актуальность работы определяется устойчивым ростом доли сернистых и высокосмолистых нефтей в мировой добыче и необходимостью оценки САВ как сырьевого резерва углеродных материалов.

Статья выполнена на высоком уровне: приведены таблицы 1–3 с систематизированными данными по 15 нефтям СССР и 14 нефтям Западной Сибири, построены рисунки 1–5 (баланс сернистости, динамика, корреляции, тернарная карта, ресурсы), получена формула (1). Список литературы оформлен по ГОСТ Р 7.0.100-2018.

Рекомендация: включить актуальную классификацию по действующему ГОСТ Р 51858 и дополнить современными данными по ресурсам. Замечания носят рекомендательный характер.

Заключение: статья может быть рекомендована к печати по научной специальности 2.3.3 — Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

ССЫЛКИ (REFERENCES)

[1] Поконова, Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю. В. Поконова. — Ленинград : Изд-во Ленинградского университета, 1980. — 172 с. — Текст : непосредственный.

[2] Поконова, Ю. В. Нефть и нефтепродукты / Ю. В. Поконова. — Москва : Химия, 1978. — 248 с. — Текст : непосредственный.

[3] Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С. Р. Сергиенко. — Москва : Химия, 1959. — 312 с. — Текст : непосредственный.

[4] Сергиенко, С. Р. Смолы и асфальтены / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. И. Талалаев. — Москва : Наука, 1979. — 269 с. — Текст : непосредственный.

[5] Mullins, O. C. Modified Yen Model / O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall // Energy & Fuels. — 2010. — Vol. 24, No. 4. — P. 2179–2207. — Текст : электронный.

[6] Yen, T. F. Asphaltenes and Asphalts / T. F. Yen, G. V. Chilingarian. — Amsterdam : Elsevier, 1994. — 466 p. — Текст : электронный.

[7] Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum / J. G. Speight. — Boca Raton : CRC Press, 2014. — 895 p. — Текст : электронный.

[8] Groenzin, H. Molecular size of asphaltenes / H. Groenzin, O. C. Mullins // Petroleum Science and Technology. — 2000. — Vol. 18, No. 1–2. — P. 139–147. — Текст : электронный.

[9] ГОСТ Р 51858-2020. Нефть. Общие технические условия. — Москва : Стандартинформ, 2020. — Текст : непосредственный.

[10] Кемалов, А. Ф. Физико-химическая механика дисперсных систем и процессов / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов. — Казань : Изд-во КНИТУ, 2008. — 472 с. — Текст : непосредственный.

[11] Кемалов, А. Ф. Производство окисленных битумов / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов. — Казань : Изд-во КНИТУ, 2009. — 96 с. — Текст : непосредственный.

[12] Meyer, R. F. Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world / R. F. Meyer, E. D. Attanasi, P. A. Freeman. — Reston : U.S. Geological Survey, 2007. — (Open-File Report 2007-1084). — Текст : электронный.

[13] Attanasi, E. D. Natural bitumen resources of Venezuela / E. D. Attanasi, R. F. Meyer. — Reston : U.S. Geological Survey, 2009. — (Fact Sheet 2009-3028). — Текст : электронный.

[14] Муслимов, Р. Х. Современные эффективные технологии разработки трудноизвлекаемых запасов нефти / Р. Х. Муслимов. — Казань : Изд-во «Фэн», 2010. — 500 с. — Текст : непосредственный.

[15] СП 284.1325800.2016. Дороги автомобильные общего пользования. Задания на проектирование. Правила разработки. — Москва : Минстрой России, 2016. — Текст : непосредственный.

[16] Кемалов, А. Ф. Утилизация асфальтено-смолопарафиновых отложений / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов // Экспозиция Нефть Газ. — 2019. — № 2 (69). — С. 103–108. — Текст : электронный.

[17] Кемалов, А. Ф. Акустическая реорганизация асфальтеновых структур тяжёлых нефтей / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2026. — № 5. — Текст : электронный.

[18] Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года : распоряжение Правительства РФ от 28.12.2018 № 2914-р. — Текст : электронный.