

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

1

DOI: 10.17223/9785946217408/379

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ НЕРАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА
СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

¹Антипенко В.Р., ²Гринько А.А., ¹Головки А.К., ³Меленевский В.Н.

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

²*НИ Томский политехнический университет, Томск, Россия*

³*Институт нефтяной геологии и геофизики
им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия*

В [1] показано, что при термолизе смол (С0) и асфальтенов (А0) усинской нефти в автоклаве в атмосфере аргона при температурах 160–650 °С образуются газ, масла, смолы, асфальтены и нерастворимый в хлороформе и горячем бензоле продукт (кокс). Выход кокса (КА) из асфальтенов при 160–300 °С незначителен и резко возрастает только при 450 и 650 °С. Для смол характерна совершенно другая картина: образование кокса (КС) с высоким выходом наблюдается уже при температурах 160–300 °С. Так же как и для асфальтенов, выход кокса резко возрастает при 450 и 650 °С. Целью данной работы является сравнительная характеристика состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных при разных температурах автоклавного термолиза смол и асфальтенов усинской нефти.

Нерастворимые продукты термолиза были охарактеризованы методами аналитического пиролиза в варианте «Rock-Eval» и сочетания флэш-пиролиза (600 °С, 20 с) с анализом летучих продуктов в режиме «on-line» методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

В пирограммах всех образцов кокса, полученных при термолизе смол и асфальтенов, присутствует пик в области 150–200 °С, указывающий на наличие в них низкомолекулярных органических соединений. Выход таких соединений (S1), как следует из табл. 1, для всех образцов кокса ниже, чем из исходных смол и асфальтенов и за исключением КС250 соизмерим с выходом летучих продуктов (S2), образующихся при более высоких температурах (250–600 °С). Как видно в табл. 1, КС250, как и другие образцы кокса, содержит низкомолекулярные соединения, присутствующие в образце в свободном или адсорбированном состоянии (S1). Но в отличие от них при более высоких температурах (250–600 °С) генерирует в сотни раз больше летучих продуктов деструкции (S2). В табл. 1 видно, что КС250 по своему генерационному потенциалу и T_{max} близок к асфальтенам А0.

Таблица 1. Результаты Rock-Eval анализа исходных образцов и нерастворимых продуктов их термолиза

Образец	S1, мг/г	S2, мг/г	(S1+S2), мг/г	T_{max} , °С
С0	60.0	730.0	790.0	428
А0	20.0	315.0	335.0	438
КС250	4.7	346.6	351.3	434
КС450	6.4	7.7	14.1	300, >580
КА450	1.3	4.2	5.5	300, >580
КС650	0.4	0.8	1.2	295, 408
КА650	0.3	0.5	0.8	295, 408

КС250..., КА450... – кокс, полученный из С0 и А0 при соответствующей температуре; S1 – выход летучих органических соединений при 150–250 °С; S2 – выход летучих продуктов термической деструкции образца при 250–600 °С; T_{max} – температура максимальной скорости разложения образца

Высокий генерационный потенциал КС250 позволил нам методом ГХ-МС проанализировать состав летучих продуктов его флэш-пиролиза и сопоставить его с составом летучих продуктов флэш-пиролиза С0 и А0. Относительное содержание различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза С0, А0 и КС250 приведено в табл. 2. Видно, что летучие продукты флэш-пиролиза КС250 содержат полный набор соединений, характерный для летучих продуктов флэш-пиролиза А0 и С0. Среди них преобладают соединения алифатического характера – алканы и алкены. В сумме с алкилбензолами они

Секция 10. Материалы и реагенты для повышения нефтеотдачи, транспортировки нефти и переработки углеводородного сырья

составляют ~85–90 % от идентифицированных соединений. Содержание ароматических соединений уменьшается с увеличением числа конденсированных колец в их молекулах.

Таблица 2. Относительное содержание (% от суммы идентифицированных) соединений различного типа в летучих продуктах флэш-пиролиза смол, асфальтенов и нерастворимых продуктов, полученных из смол

Образец	Алканы	Алкены	АЦГ	(Г+Х)	(Ст+Пр)	АБ	Н	(Ф+А)	БТ	ДБТ
С0	29.2	38.1	1.8	0.2	0.1	22.8	2.3	0.8	4.0	0.8
КС250	30.7	24.6	1.0	0.2	0.3	29.4	3.8	1.5	7.4	1.1
А0	34.9	36.0	1.5	0.1	0.2	20.2	2.0	0.8	3.6	0.8

АЦГ – алкилциклогексаны; (Г+Х) – гопаны+хейлантаны; (Ст+Пр) – стераны+прегнаны; АБ – сумма моно-, би-, три- и тетразамещенных бензолов; Н – сумма гомологов нафталина; (Ф+А) – сумма гомологов фенантрена и антрацена; БТ – сумма моно-, би- и тризамещенных бензотиофенов; ДБТ – сумма гомологов дибензотиофена

Тем не менее, летучие продукты флэш-пиролиза КС250 отличаются от летучих продуктов флэш-пиролиза А0 и С0 относительным содержанием таких соединений, как алкены и сумма алканов и алкенов (их заметно меньше) и ароматических структур, в том числе серосодержащих (их заметно больше). Это означает, что резерв для образования перечисленных структур в одном случае уменьшается (алканы, алкены), а в другом – увеличивается (ароматические соединения). В частности, это может быть обусловлено уменьшением алифатичности «асфальтеноподобных» КС250 при разрыве сульфидных мостиков, содержащихся в периферийных заместителях молекул исходных смол.

Отличия между КС250, А0 и С0 проявляются также по составу однотипных соединений, полученных при флэш-пиролизе этих трех образцов. В частности, в случае КС250 максимум молекулярно-массового распределения алканов сдвигается в область низких молекулярных масс (от 11–13 до 9–11). Среди гопанов отсутствуют ненасыщенные структуры (гопены состава С₂₇ и С₃₀), существенно возросло относительное содержание гопана состава С₂₇. Можно предположить, что при флэш-пиролизе смол и асфальтенов гопены, подобно α-олефинам, образуются при разрыве С–S связи в алкилсульфидной цепи, связывающей пентациклический нафтеновый фрагмент с другими фрагментами их молекул. Разрыв сульфидных мостиков в условиях низкотемпературного пиролиза смол исключает этот маршрут образования гопенов из КС250 при его флэш-пиролизе. В летучих продуктах флэш-пиролиза А0 и С0 основное содержание в составе моноциклических ароматических углеводородов приходится на одинаковый набор соединений состава С₇–С₁₁ с явным преобладанием 1,2,3,4-тетраметилбензола. В ряду С0, А0, КС250 наблюдается резкое увеличение доли низкомолекулярных (С₇–С₉) гомологов бензола. Обратная картина характерна для би- и трициклических ароматических углеводородов, а также дибензотиофенов. Заметных отличий в составе бензотиофенов не наблюдается.

Таким образом, КС250 можно рассматривать как «асфальтеноподобные» вещества, образование которых происходит на низкотемпературной стадии пиролиза смол путем разрыва наиболее лабильных S–S или C–S связей в их молекулах. Сульфидный мостик может находиться в заместителях на периферии структурного блока молекул смол и/или в полиметиленовой цепи, связывающей структурные блоки молекул между собой. Образовавшиеся макрорадикалы либо стабилизируются при взаимодействии с водородным или низкомолекулярным алифатическим радикалами, образуя вторичные смолы, либо рекомбинируют между собой, что приводит к образованию, в зависимости от баланса в них ароматических и алифатических структурных фрагментов, асфальтенов и «асфальтеноподобных» нерастворимых продуктов. Термодеструкция С0 и А0 при более высоких температурах (450 и 650 °С) сопровождается разрывом более устойчивых С–О и С–С связей в алифатических и нафтеновых фрагментах, что ведет к резкому увеличению ароматичности их молекул и образованию более карбонизированных продуктов.

Литература

1. Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249–255.