

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: 10.17223/9785946217408/385

СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

¹Чузлов В.А., ²Корнеев Д.С., ²Певнева Г.С., ²Головко А.К.

¹НИ Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Разработка усовершенствованных технологий переработки нефти является неизбежным этапом развития углеводородной энергетики в связи с увеличением добычи тяжелого нефтяного сырья, обогащенного смолисто-асфальтеновыми компонентами, наличие которых обуславливает основные проблемы переработки [1]. Поиск инновационных подходов к рациональному использованию тяжелых нефтей и природных битумов, в первую очередь, связан с исследованием превращений компонентов тяжелого углеводородного сырья в термических [2] и термокаталитических [3] процессах. Важнейшим направлением в данной области знаний является изучение влияния химической природы асфальтенов на их термическую стабильность и реакционную способность.

Целью работы является исследование влияния состава и структуры асфальтенов на состав газообразных продуктов их термолиза при 120 °С.

В качестве объектов исследования использовались асфальтены нефтей Зюзеевского (АЗН) и Усинского месторождений (АУН), также природного битума Мордово-Кармальского месторождения (АКБ). Асфальтены существенно различаются по молекулярной массе (ММ), которая для АЗН, АКБ и АУН составляет 2565, 2040 и 1600 а.е.м. соответственно (табл. 1). Анализ элементного состава показывает, что отношения Н/С_{моль} практически одинаковые и находятся в интервале 1,11-1,13. В ряду АЗН→АКБ→АУН снижается содержание N с 1,76 до 1,16, в отличие от S и O, содержание которых в АЗН и АКБ составляет 5,05-5,35 и 6,02-6,87 % мас. соответственно. При этом доля как S, так и O в АУН ниже на треть по сравнению с АЗН и АКБ. Так, максимальным суммарным содержанием гетероатомов (12,5-13,5 % мас.) обладают АЗН и АКБ, тогда как для АУН это значение составляет 8,6 % мас.

Таблица 1. Молекулярная масса и элементный состав асфальтенов.

Образец	ММ, а.е.м.	Содержание элементов, % мас.					Н/С _{моль}
		С	Н	N	S	O	
АЗН	2565	78,99	7,33	1,76	5,05	6,87	1,11
АКБ	2040	79,73	7,51	1,39	5,35	6,02	1,13
АУН	1600	83,63	7,80	1,16	3,00	4,41	1,12

Структурно-групповой анализ показал, что доля нафтенового углерода (f_n) в асфальтенах находится в узком интервале 57,5-59,3 % отн. Ароматичность (f_a) исследуемых асфальтенов различна и для АКБ является минимальной (26,3 % отн.), тогда как для АУН значение f_a наибольшее и составляет 34,0 % отн. Доля углерода в парафиновых фрагментах (f_p), напротив, максимальна в АКБ и составляет 16,1 % отн. Следует отметить, что значения f_p в АЗН и АУН близки и находятся в диапазоне 6,7-8,5 % отн. (табл. 2).

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики асфальтенов.

Образец	Распределение атомов углерода, % отн.			Основные структурные фрагменты, ед.			
	f_a	f_n	f_p	К _а	К _{нас}	С _п	т _а
АЗН	32,8	58,7	8,5	15,3	30,7	14,3	4,2
АКБ	26,3	57,5	16,1	9,9	30,7	21,9	3,0
АУН	34,0	59,3	6,7	9,4	21,1	7,5	2,9

f_a, f_n, f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах соответственно; К_а и К_{нас} – количество ароматических и нафтеновых колец соответственно; С_п – количество атомов углерода в парафиновых структурах; т_а – число структурных блоков в средней молекуле

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

Средняя молекула АЗН представляет собой 4 структурных блока, состоящие из 15 ароматических колец и 31 нафтенового цикла, в окружении которых находится 14 атомов углерода в алифатических заместителях. Молекулы АКБ и АУН сконструированы из 3 структурных блоков, в составе которых присутствуют 9-10 ароматических колец. Однако, по сравнению с АУН, в молекуле АКБ на 10 насыщенных циклов больше, а C_n выше практически на 14 ед. Таким образом, асфальтены имеют принципиальные отличия молекулярных масс, элементного состава и структурно-групповых характеристик.

В результате термолитического разложения асфальтенов при 120 °С выход газообразных продуктов в каждом случае составлял около 1 % мас. Образование газа однозначно свидетельствует о наличии слабых по энергии ковалентных связей в структуре асфальтеновых молекул, что обуславливает их низкую термическую стабильность и начало деструкции уже при 120 °С.

В составе газообразных продуктов термолитического разложения асфальтенов обнаружены алканы C_1 - C_7 линейного и разветвленного строения, а также соответствующие им непредельные углеводороды. Однако для каждого объекта исследования наблюдаются характерные особенности состава газа. Так, наиболее равное количественное распределение газообразных компонентов обнаружено в продуктах термолитического разложения АЗН, где содержание каждой группы соединений C_1 - C_6 находится в диапазоне 13-20 % об., за исключением углеводородов C_5 (23,77 % об.). Также для АЗН характерно достаточно высокое содержание CH_4 , составляющее 19,55 % об. (табл. 3). Принципиально иное распределение компонентов наблюдается в газе термолитического разложения АКБ, где содержание каждой группы углеводородов C_1 - C_5 находится в интервале 1-2 % об., тогда как доля C_6 - C_7 превышает 90 % об. При термолитическом разложении АУН, напротив, образуется максимальное количество низкомолекулярных углеводородов C_1 - C_3 , суммарное содержание которых достигает 87 % об.

Таблица 3. Состав газообразных продуктов термолитического разложения асфальтенов.

Образец	Содержание компонентов газа, % об.						
	CH_4	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
АЗН	19,55	15,54	12,96	13,71	23,77	14,46	-
АКБ	1,50	1,36	1,02	1,53	1,98	86,74	5,88
АУН	30,15	33,97	23,14	2,81	2,93	7,00	

C_2 – сумма $C_2H_4 + C_2H_6$; C_3 – сумма $C_3H_6 + C_3H_8$; C_4 – сумма $i-C_4H_{10} + n-C_4H_{10} + C_4H_8 + C_4H_6$; C_5 – сумма $i-C_5H_{12} + n-C_5H_{12} + C_5H_{10}$; C_6 – сумма $n-C_6H_{14} + C_6H_{12} + C_6H_{10}$; C_7 – сумма $i-C_7H_{16} + C_7H_{14}$

Сопоставляя результаты анализа газообразных продуктов термолитического разложения асфальтенов и их структурно-групповых характеристик, можно сделать вывод о доминирующем влиянии содержания атомов углерода в парафиновых структурах (параметры f_n и C_n) на состав газа, образующегося в процессе термолитического разложения асфальтенов при 120 °С. Следует отметить, что содержание гетероатомов также может оказывать серьезное влияние на распределение газообразных компонентов в связи с тем, что при 120 °С углеродный скелет асфальтеновых молекул стабилен, а деструкция, вероятно, протекает по лабильным связям углерод-гетероатом, либо гетероатом-гетероатом. Таким образом, увеличение доли гетероатомов в структуре алифатических фрагментов асфальтенов приведет к уменьшению их термической стабильности и повышению газообразования.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта №18-33-00478.

Литература

1. Ancheyta H. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. – Boca Raton: CRC. Taylor & Francis Group, 2013. – 524 p.
2. Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneev D.S., Golovko A.K. Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield of the direction of their thermal transformations // Petroleum Chemistry. – 2017. – V. 57. – № 8. P. 739–745.
3. Rogel E., Witt M. Asphaltene characterization during hydroprocessing by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Energy Fuels. – 2017. – V. 31 – №. 4. P. 3409–3416.