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

DOI: 10.17223/9785946217408/374

ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ГЕКСАНЕ

Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Для регулирования процессов переработки тяжелых нефтяных дисперсных систем (НДС) большое значение имеет объем, глубина и достоверность информации о структуре асфальтеновых компонентов. Это, главным образом, связано с тем, что асфальтены (А) осаждаются на активных центрах поверхности катализаторов и выступают в качестве предшественников коксовых образований, затрудняя диффузию молекул вглубь пор. Из обзора современной литературы следует, что одним из перспективных методов конверсии углеводородного сырья с высоким содержанием А может стать термолиз с использованием растворителей в сверхкритическом (СК) состоянии. Растворитель, находясь в СК состоянии, способен глубоко проникать в твердые пористые структуры и экстрагировать растворимые продукты термолиза, что позволяет избежать вторичных процессов термодеструкции и коксообразования и получить информацию о «нативной» природе исследуемых объектов [1]. Однако опубликованные данные отражают в целом поведение НДС в СК условиях. Результаты о превращениях их высокомолекулярных компонентов, в частности А, практически отсутствуют.

В предлагаемой работе изучен состав жидких продуктов (ЖП) конверсии А тяжелой ($\rho > 934$ кг/м³) высокосмолистой (19.1 % мас.) высокосернистой (2.04 % мас.) нефти нафтенно-ароматического типа (месторождение Усинское) в потоке СК гексана ($T_{кр} = 234,2$ °С, $P_{кр} = 2,96$ МПа). Процесс термолиза осуществляли на лабораторной проточной установке [2]. Нагрев реактора проводили от комнатной температуры до 450 °С, со скоростью 2,5 °С /мин, что обеспечивает проведение процесса последовательно в до- и в СК областях. Для характеристики исходных А и ЖП использовали комплекс физико-химических методов, включающий определение элементного состава, ИК-Фурье и ЯМР-Фурье спектроскопии [2]. Масла ЖП охарактеризованы с помощью хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) [2].

Выход ЖП (С-82,02; Н-11,49; N-0,74; S-2,46; О-3,29 % мас.) составляет 17,7 % мас. Степень ароматичности ЖП существенно ниже, чем исходных А ($H/C = 1,68$ против 1,06). На алифатический характер его соединений указывают и данные ИК и ¹Н ЯМР спектроскопии. В отличие от ИК-спектра исходных А, который характеризуется наличием сильных полос поглощения связи С-Н ароматического цикла (1600 см⁻¹) и триплетом в области 890–730 см⁻¹, в ИК-спектре ЖП наиболее ярко проявляются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний С-Н связей в метильных и метиленовых группах парафиновых цепей (2950–2850, 1460, 1377 и 723 см⁻¹). Из анализа спектральных коэффициентов (таблица) следует, что для ЖП выше значение показателя С₄, отражающего долю алифатических структурных фрагментов, и ниже значение показателей С₁ и С₃, характеризующих соответственно относительное содержание ароматических структурных фрагментов и степень разветвленности алкильных заместителей. Для соединений ЖП наблюдается снижение относительного содержания протонов в ароматических структурных фрагментах (Н_{ар}) и группах в СН-, СН₂- и СН₃- в α-положении к ароматическому кольцу (Н_α) и повышение относительного содержания протонов в концевых метильных группах алифатических фрагментов их молекул (Н_γ), что свидетельствует в пользу увеличения доли длинных алкильных цепей (таблица).

Таблица. Спектральные характеристики асфальтенов и жидких продуктов

Объект	Содержание протонов, отн. %				Спектральные показатели*				
	Н _{ар}	Н _α	Н _β	Н _γ	С ₁	С ₂	С ₃	С ₄	С ₅
А	13,44	23,90	48,75	13,92	3,32	0	2,77	1,60	0,97
ЖП	5,62	16,79	55,04	22,54	1,65	0,60	0,76	2,78	0,35

Выявленные различия, вероятнее всего, связаны с протеканием реакции деалкилирования заместителей в ароматических фрагментах молекул и с разрушением

ассоциативных связей в макромолекулах А в СК условиях, что приводит к изменению строения и структуры мицеллы. Согласно результатам определения компонентного состава, на ядро сложной структурной единицы («вторичные асфальтены») в составе ЖП приходится 49,6 %, на сольватную оболочку (смолы) – 20,8 % и дисперсионную среду (масла) – 29,6 %.

Сопоставление полученных результатов с данными автоклавного термоллиза асфальтеновых веществ усинской нефти [3] показало, что применение СК флюидной экстракции в потоке гексана позволяет снизить температуру максимальной степени деструкции А с 450 °С до 400 °С и на 15 % увеличить выход масляных компонентов, характеризующихся, по данным ИК и ¹Н ЯМР спектроскопий, высоким содержанием алифатических структурных фрагментов. Методом ГХ-МС в составе масел идентифицированы С₁₄–С₂₇ н-алканы и С₁₄–С₃₅ алкены, С₂₇, С₂₉–С₃₅ гопаны и С₃₀ гопен, С₂₇–С₂₉ стераны, С₁₄–С₂₇ моно-, С₁₄–С₂₉ би-, С₁₃–С₂₅ три- и С₁₃–С₂₀ тетраалкилзамещенные бензолы, С₂–С₄ нафталины, С₂–дифенилы, С₀–С₃ фенантрены, С₁–С₂ флуорены, С₀–С₁ пирены и С₀–С₁ флуорантены, С₃–С₄ бензо- и С₁–С₂ дибензотиофены.

Набор соединений, идентифицированный в составе масляных компонентов ЖП, в значительной части идентичен набору соединений, установленному ранее в составе продуктов автоклавного термоллиза изученных А [3]. Это касается, главным образом, полициклических ароматических УВ и ароматических серосодержащих структур [3]. На присутствие н-алканов, полициклических нафтеннов и алкилбензолов в структуре А указывают результаты химической деструкции алифатических связей углерод-сера и углерод-кислород в молекулах высокомолекулярных А исследуемой нефти [4]. Следовательно, перечисленные выше соединения являются нативными структурными фрагментами макромолекул асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Остается спорным вопрос о нативной природе α-олефинов. По данным [5] их источником могут служить алкильные заместители на периферии молекул А или полиметиленовые мостики, а также алифатические структурные фрагменты, содержащие гетероатом, которые при термическом воздействии изменяют свою первоначальную структуру в результате реакций дегидрирования. В тоже время эти УВ были идентифицированы в составе «серосвязанных» фрагментов в молекулах высокомолекулярных А нефти Крапивинского месторождения [6].

Полученные результаты дополняют и углубляют существующие представления о химической природе А тяжелой нефти месторождения Усинское и могут быть использованы для повышения эффективности процессов деасфальтизации в промышленных условиях и уровня прогноза качественного состава продуктов нефтепереработки.

Литература

1. Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future directions - An introduction // The Journal of Supercritical Fluids. 2015. V. 96. P. 11–20.
2. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. Состав продуктов превращения высокосернистого горючего сланца в сверхкритическом бензоле // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. Т. 12. № 2. С. 4-18.
3. Гринько А.А., Головкин А.К. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 3. С. 327–334.
4. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of Usa heavy oil // Petroleum Chemistry 2016. V. 56. № 1. P. 10–15.
5. Antipenko V.R., Melenevskii V.N. Composition of volatile products of flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components // Petroleum Chemistry. 2012. V. 52. № 6. P. 373–382.
6. Сергун В.П., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 3) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 7. С. 59-66.