

# **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: 10.17223/9785946217408/376

## СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

<sup>1</sup>Чешкова Т.В., <sup>2</sup>Гринько А.А., <sup>1</sup>Коваленко Е.Ю., <sup>1</sup>Мин Р.С., <sup>1</sup>Сагаченко Т.А.

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>НИ Томский политехнический университет, Томск, Россия

При крекинге как остаточного, так и дистиллятного сырья образуются соединения, которые по способу выделения можно отнести к асфальтенам («вторичные асфальтены»). Информация об их составе имеет значение для понимания природы тех изменений, которые происходят в асфальтенах (А) в процессе термического крекинга [1]. Основные исследования, выполненные в этом направлении, посвящены превращениям А в процессах гидроочистки [2, 3]. Число работ, связанных с поведением А при термическом крекинге, ограничено и касается, главным образом, процессов образования кокса [4] и развития кинетических моделей процесса [5]. Для характеристики состава и структуры А используют комплекс физико-химических методов, включающий элементный анализ, анализ металлов, гель-проникающую хроматографию, ИК и ЯМР спектроскопии, термолиз и флэш-пиролиз в широком интервале температур [6], а также методы, основанные на селективной химической деструкции связей С–S, С–O, С–C [7].

В предлагаемой работе приведены данные об изменениях в структуре А тяжелой нефти (месторождение Усинское) в процессе их термического преобразования и в составе фрагментов, связанных в их молекулах через эфирные и сульфидные мостики.

Термолиз А проводили в стальных автоклавах объёмом 12 см<sup>3</sup> в среде аргона в течение одного часа при 300 и 450 °С. Для характеристики исходных и «вторичных» А (А-300 и А-450) использовали методы структурно-группового анализа [8], селективной химической деструкции [7] и хроматомасс-спектрометрии [9].

Показано, что при конверсии исходных А образуются жидкие и газообразные продукты и «кокс» (не растворимые в хлороформе соединения). При повышении температуры процесса с 300 до 450 °С увеличиваются выходы газа (с 2,29 до 20,18 % мас.) и «кокса» (с 0,04 до 36,70 % мас.) и снижается содержание жидких продуктов (с 97,67 до 43,12 % мас.), в составе которых снижается доля соединений, относимых по способу выделения к А (с 93,42 до 28,33 % мас.).

С ростом температуры термолиза уменьшается молекулярная масса А и происходит изменение их структуры. В составе средних молекул снижается число структурных блоков (с  $m_n=3.0$  до  $m_n=2.5-1.8$ ), размеры которых становятся меньше (С\*). По расчетным данным в исходных А структурный блок состоит из 3,3 ароматических (К<sub>а</sub>\*) и 4,7 нафтеновых циклов (К<sub>н</sub>\*), которые образуют единую полисопряженную систему, состоящую из 8,0 циклов (К<sub>о</sub>\*). В процессе термического воздействия общая цикличность структурных блоков средних молекул А падает (с 8.0 до 4.7), главным образом, за счет уменьшения числа насыщенных колец (с 4.7 до 2.1). Число ароматических циклов меняется менее заметно (с 3.3 до 2.5). Изменяется природа парафиновых фрагментов (С<sub>п</sub>\*). Если в структурных блоках средних молекул образцов А и А-450 алкильные заместители представлены, главным образом, метильными группами (С<sub>п</sub>\*=С<sub>γ</sub>\*), то в структурных блоках средних молекул образца А-300, наряду с метильными заместителями, появляются длинные (С<sub>п</sub>\*=3.7), преимущественно линейные или слаборазветвленные (С<sub>γ</sub>\*/С<sub>п</sub>\*×100%=41 %) парафиновые цепи.

Установлено, что в структуре «вторичных» А, так же как и в структуре исходных компонентов, присутствуют фрагменты, связанные между собой или с ядром их молекул эфирными и сульфидными мостиками. Единичными «связанными» фрагментами в молекулах исходных А являются нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны, терпаны, моно-, би- и триалкилбензолы, фенилалканы и сложные эфиры 1,2-бензолдикарбоновой кислоты состава С<sub>16</sub> и С<sub>24</sub>. Повышение температуры термокрекинга с 300 до 450 °С приводит к изменению набора соединений в продуктах

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

деструкции мостиковых связей. Для образца А-300 наиболее существенные отличия выявлены в составе продуктов разрушения С–О–связи, а для образца А-450 – в составе продуктов десульфуризации.

Среди «эфиросвязанных» фрагментов молекул А-300, помимо нормальных и разветвленных алканов и алкилциклогексанов, дополнительно идентифицированы фенилалканы, алкилтолуолы, алкилксилолы, нафталин, дифенил и их алкилпроизводные, одноосновные алифатические кислоты и их этиловые эфиры. В составе «серосвязанных» соединений молекул А-450 не установлены моноциклоалканы, стераны, гопаны, моно-, би-, три- и тетраалкилбензолы, нафталины, дифенилы, фенантрены, дибензотиофены. Идентифицированные соединения представлены нормальными и разветвленными алканами, одноосновными алифатическими кислотами, имеющими сходное молекулярно-массовое распределение с аналогичными соединениями в структуре нативных А, а также сложными эфирами бензолдикарбоновых кислот, среди которых кроме бутил-, изобутил- и диизооктиловых эфиров 1,2- бензолдикарбоновой кислоты, идентифицированы диметилловые эфиры 1,4-, 1,2- и 1,3-бензолдикарбоновых кислот и метилэтил- и диэтиловый эфиры 1,4-бензолдикарбоновой кислоты.

Выявленные отличительные особенности структуры А вторичного происхождения вероятнее всего, связаны с архитектурой молекул исходных А и наличием в их составе термодинамически нестабильных функциональных групп. Полученные аналитические данные имеют значение для понимания тех изменений, которые могут претерпевать А при термическом воздействии на нефть, и могут быть использованы для прогнозирования направлений преобразований асфальтеновых компонентов тяжелого углеводородного сырья в процессах его термической переработки.

### Литература

1. Lababidi H.M.S., Sabti H.M., AlHumaidan F.S. / Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 59-67.
2. Gauthier T., Danial-Fortain P., Merdrignac I., Guibard I., Quoineaud A.A. / Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues // *Catalysis Today*. 2008. V. 130. № 2-4. P. 429-438.
3. Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiah H. / NMR investigations on products from thermal decomposition of Kuwaiti vacuum residues // *Fuel*. 2013. V. 113. P. 506-515.
4. Guo A.J., Wang Z.Q., Zhang H.J., Zhang X.J., Wang Z.X. / Hydrogen Transfer and Coking Propensity of Petroleum Residues under Thermal Processing // *Energy&Fuels*. 2010. V. 24. № 5. P. 3093-3100.
5. Sheng Q., Wang G., Zhang Q.Y., Gao C.D., Duan M.C., Gao J.S. / Kinetic model for liquid-phase liquefaction of asphaltene by hydrogenation with industrial distillate narrow fraction as hydrogen donor // *Fuel*. 2017. V. 209. P. 54-61.
6. Grinko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. № 1. P. 42-47.
7. 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. 12.
8. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the timan-pechora petroliferous basin // *Russian Geology and Geophysics*. 2012. V. 53. № 12. P. 1374–1381.
9. Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Low-molecular-mass asphaltene compounds from usa heavy oil // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. № 2. P. 83-87.