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: 10.17223/9785946217408/378

СОСТАВ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ АСФАЛЬТИТА реОДОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

¹Антипенко В.Р., ²Каюкова Г.П.

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

²Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

Конверсия асфальтита проведена аналогично [1] в высокотемпературном реакторе высокого давления емкостью 1 л при температуре 250 °С, характерной для паротеплового воздействия на пласт, и начальном давлении воздуха в системе 2 МПа. В процессе опыта давление паровоздушной смеси поднималось до 6 МПа. В качестве катализатора использовали природный железосодержащий минерал – гематит (Fe₂O₃) в количестве 4 % в расчете на навеску асфальтита, взятого в опыт. Содержание воды в системе составляло 30 % от массы исходного асфальтита. В продуктах конверсии асфальтита появляется дисперсная фаза (24.6 %) нерастворимых карбено-карбоидов. Содержание масел в жидких продуктах конверсии (26.6 %) возросло по сравнению с исходным асфальтитом (8.7 %), в 2 раза снизилось содержание этанол-бензолных смол, а асфальтенов – с 60.7 до 35.4 %.

Цель работы – сравнительная характеристика масел асфальтита Спиридоновского месторождения и жидких продуктов его гидротермально-каталитической конверсии. Образцы были охарактеризованы ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии, а также методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие алифатическим (1460, 1380, 720 см⁻¹), ароматическим (1600, 880–740 см⁻¹), кислородсодержащим (1770–1650, 1290, 1160, 970 см⁻¹) и сульфоксидным (1030 см⁻¹) структурным фрагментам. Для масел продуктов конверсии (М-К) по сравнению с маслами исходного асфальтита (М-0) наблюдается заметное увеличение оптической плотности полос карбонильных, ароматических структурных фрагментов и сульфоксидов.

По данных ¹H ЯМР-спектроскопии содержание ароматических протонов (H_{ар}) в М-К выше, чем в М-0. Олефины (H_{ол}) присутствуют в незначительном количестве только в М-К. Этот образец характеризуется более низким содержанием терминальных метильных групп (H_γ). По результатам ГХ-МС (Таблица 1) качественный состав идентифицированных соединений в изученных образцах практически идентичен: основное содержание (90–93 %) приходится на насыщенные углеводороды – алканы, моноциклические и полициклические нафтенy. В М-К по сравнению с М-0 появились алкилциклогексаны, резко возросло относительное содержание алканов, стало больше три- и тетрациклических ароматических углеводородов (АУВ), дибензотиофенов.

Таблица 1. Относительное содержание углеводородов и гетероатомных соединений в маслах

Соединения (характеристические ионы)	М-0	М-К	Изменение (раз)
Алканы + изопреноиды, (m/z 57+113)	29.2	67.0	2.3
Алкилциклогексаны (m/z 82+83)	0	8.5	-
Прегнаны и стераны (m/z 217+218+259)	11.5	2.5	0.2
Хейлантаны и гопаны (m/z 191)	52.6	11.6	0.2
Алкилтриметилбензолы (m/z 133+134)	2.1	1.1	0.5
Нафталины (m/z 128+142+156+170+184)	0.6	0.5	0.9
Фенантрены (m/z 78+192+206+220)	0.6	5.6	9.3
Тетрациклические АУВ (m/z 202+228)	0.6	1.6	2.6
Дибензотиофены (m/z 184+198+212)	0.4	1.4	3.4
Дифенилы (m/z 154+168+182+196)	2.5	0.3	0.1

В то же время, заметно снизилось относительное содержание полициклических нафтенoв (прегнанов, стеранов, хейлантанов и гопанов). Изменение относительного

содержания привело к существенному изменению отношений. Выявленные различия, по-видимому, обусловлены масштабами генерации этих соединений при деструкции смол и асфальтенов, в которых они находились как структурные фрагменты молекул, в адсорбированном и/или окклюдированном состоянии.

М-К также отличаются от М-0 групповым и молекулярным составом идентифицированных соединений. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в М-0 является унимодальным с максимумом при C₂₀. Совершенно иная картина наблюдается для М-К. В них резко возросло отношение н-алканов и изопренанов. Для них характерно резкое преобладание н-алканов с четным числом атомов углерода в молекуле.

Алкилциклогексаны идентифицируются только в М-К. В этом образце, аналогично н-алканам, среди алкилциклогексанов преобладают «четные» гомологи.

Стераны и тритерпаны показывают типичный для большинства нефтей и природных битумов Татарстана состав [2]. Гидротермальная конверсия практически не приводит к изменению их состава.

Более существенные изменения произошли в составе ароматических углеводородов. В случае фенантронов интенсивность пика незамещенного фенантрена по отношению к изомерам метилфенантена резко возрастает. Это свидетельствует в пользу заключения, высказанного в [3], о наличии в молекулах смол и асфальтенов связей типа бифенильной, так как полное деалкилирование гомологов фенантрена при температуре конверсии 250 °С маловероятно. В случае тетрациклических ароматических углеводородов резко возросло отношение суммы флуорантена и пирена к сумме хризена и бензо[а]антрацена. Что касается дибензотиофенов в М-0 и М-К, то различия в их составе заключаются так же как для фенантронов в увеличении относительной интенсивности пика незамещенного гомолога в продукте конверсии.

Таким образом, в модельных экспериментах показано, что при сравнительно низкой температуре 250 °С с использованием природного оксидного катализатора – гематита могут быть созданы благоприятные условия для конверсии твердого асфальтита с образованием жидких продуктов. Гидротермально-каталитическая конверсия твердого природного асфальтита Спиридоновского месторождения позволяет в 3 раза увеличить содержание масел в составе жидких продуктов конверсии. Установлено, что масла продуктов гидротермально-каталитической конверсии асфальтита обогащены ароматическими, полициклоароматическими, карбонилсодержащими структурными фрагментами и сульфоксидами, что указывает на протекание окислительных процессов в данных условиях опыта. Наблюдаются изменения и в относительном содержании различных типов индивидуальных соединений. В маслах жидких продуктов конверсии резко возросло относительное содержание алканов, идентифицированы алкилциклогексаны, которые отсутствовали в исходном асфальтите, стало больше три- и тетрациклических ароматических углеводородов, дибензотиофенов. В то же время, заметно снизилось относительное содержание полициклических нафенов: прегнанов, стеранов, хейлантанов и гопанов. Выявленные различия в составе идентифицированных соединений, по-видимому, обусловлены их генерацией при деструкции смол и асфальтенов, в которых они могли находиться как в сорбированном и/или окклюдированном состоянии, так и в виде структурных фрагментов молекул.

Литература

1. Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Рамазанова А.И., Мусин Р.З., Морозов В.И. Конверсия сверхтяжелой ашальчинской нефти в гидротермально-каталитической системе // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 110–118.
2. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана М.: Наука. 1999. 304 с.
3. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 403–412.