

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: 10.17223/9785946217408/372

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ НАФТЕНОВОГО ТИПА

Певнева Г.С., Воронежская Н.Г., Корнеев Д.С., Головкин А.К.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Изучение превращений нефтяных компонентов, стабильности различных классов УВ, их взаимного влияния в термических процессах актуально в связи с вовлечением в переработку тяжелого углеводородного сырья [1-3]. При исследовании механизмов реакций термического крекинга нефтяных углеводородов используется два подхода. Один из них основан на изучении термических превращений индивидуальных соединений или их смесей, второй - нефтяных фракций. Данные о крекинге индивидуальных соединений позволяют выявить направленность термических превращений таких сложных смесей, как нефтяные фракции, в которых содержится большое число компонентов, и может протекать множество как первичных, так и вторичных реакций.

В данной работе проведено исследование термических превращений фракций насыщенных (НУВ) и ароматических (АУВ) углеводородов на основе изучения состава продуктов их термолитического разложения. Фракции были выделены из нафтеновой усинской нефти после её деасфальтенизации и обессмоливания. Термолитическое разложение проводили в реакторе закрытого типа в течение 2 часов при температуре 450 °С.

При термодеструкции фракции АУВ образуются твердые (коксоподобные) соединения. При термолитическом разложении НУВ образуется меньшее количество газов, чем при термолитическом разложении АУВ. Это связано с большими энергетическими затратами, необходимыми для разрыва алифатической связи С-С, чем для разрыва связи С-С в β-положении к ароматическому кольцу. Реакции конденсации, в которых участвуют ароматические УВ, приводят к образованию коксоподобных соединений с большим числом ароматических циклов.

В составе жидких продуктов термолитического разложения НУВ и АУВ присутствуют асфальтены, смолы и масляные компоненты. В обоих случаях основную долю жидких продуктов (85,96 и 98,34 %) составляют масла. Содержание смол в термолитических продуктах фракций насыщенных и ароматических УВ составляет 0,52 и 11,70 %, содержание асфальтенов – 0,03 и 0,11 %. соответственно. Особенностью термолитических продуктов НУВ является повышенное содержание масел, а термолитических продуктов АУВ – смол и асфальтенов.

Данные по групповому углеводородному составу свидетельствуют о том, что масла термолитического продукта НУВ представлены только насыщенными структурами. Ароматические УВ при этом не образуются. В составе термолитического продукта АУВ кроме моно-, би-, три- и полиаренов присутствуют насыщенные УВ. Появление насыщенных УВ в этом термолитическом продукте, вероятно, связано с протеканием реакций dealкилирования ароматических УВ и/или циклизации алифатических радикалов, образующихся в процессе термолитического разложения. Данные по групповому углеводородному составу подтверждаются результатами хромато-масс-спектрометрии.

Сравнительный анализ индивидуального состава УВ исходных и термолитических продуктов фракций показал, что процесс термического воздействия не влияет на набор идентифицированных соединений, но меняет характер их распределения.

Методом ГХ-МС в составе масел термолитического продукта НУВ идентифицированы C₁₀–C₃₀ n-алканы, C₁₃–C₂₂ алкены, C₁₂–C₂₂ моноцикланы (циклопентаны - ЦП и циклогексаны - ЦГ), бицикланы, трицикланы, C₂₇–C₂₉ тетрацикланы (стераны), C₂₇, C₂₉–C₃₅ пентацикланы (гопаны). Количество алканов и трицикланов в продуктах термолитического разложения НУВ увеличивается незначительно (в 1,1 раза) по сравнению с исходной фракцией, в то время как содержание моноцикланов (ЦП и ЦГ), би- и тетрацикланов уменьшается в 1,2 раза. В термолитическом продукте НУВ содержание высокомолекулярных n-алканов C₂₁–C₃₀ возрастает по сравнению с содержанием низкомолекулярных C₁₀–C₂₀, что может быть связано с отрывом алкильных заместителей у моноцикланов и бицикланов. В пользу этого свидетельствует уменьшение содержания высокомолекулярных ЦП и ЦГ. Деструкция тетрацикланов может приводить к

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

увеличению содержания трицикланов. Установлено, что в процессе термолиза фракции НУВ не образуются нафтено- и алкилзамещенные арены.

Согласно данным ГХМС в составе масел термолизата АУВ содержатся: C_{13} – C_{20} тетраалкилзамещенные бензолы, нафтеномоноарены (инданы и тетралины), C_1 – C_4 нафталины, C_2 –дифенилы, C_0 – C_4 фенантрены, нафтенотриарены, C_1 – C_2 флуорены, C_0 – C_1 пирены и C_0 – C_1 флуорантены, хризены, C_2 – C_4 бензо- и C_1 – C_4 дибензотиофены. При термолизе АУВ незначительно уменьшается содержание алкилзамещенных бензолов, вероятно, за счет реакций деалкилирования и/или образования ди- и триароматических соединений. Уменьшение содержания полиаренов (в 1,4 раза), дибензотофенов (в 1,3 раза) и нафтенобиаренов (в 1,2 раза), может быть обусловлено их участием в формировании молекул смол и асфальтенов. В составе нафталинов заметно увеличивается содержание голоядерного нафталина и метилнафталинов, по-видимому, за счет реакций деметилирования три- и тетраметилнафталинов.

Для характеристики структуры молекул смол и асфальтенов, образовавшихся при термолизе фракций НУВ и АУВ, проведен их анализ методом ИК-спектроскопии. Показано, что в ИК-спектрах молекул смол, образовавшихся при термолизе НУВ, достаточно велико содержание гидроксильной (О-Н) и карбонильной (С=О) групп. Особенностью смол термолизата НУВ является отсутствие ароматических (С=C) и серосодержащих (S=O) фрагментов. По содержанию карбонильных групп (С=О) смолы термолизата НУВ превосходят смолы, выделенные из исходной нефти, и смолы термолизата фракции АУВ.

У смол термолизата АУВ степень ароматичности и окисленности выше, чем у исходных смол. Особенностью этих смол является высокое содержание сульфоксидных групп.

Асфальтены термолизата АУВ отличаются от асфальтенов, выделенных из исходной нефти, повышенной степенью ароматичности, более высоким содержанием карбонильных и сульфоксидных групп. Их алкильное обрамление является более разветвленным.

Показано, что при термолизе ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) фракций НУВ и АУВ, выделенных из тяжелой нафтеновой нефти, протекают реакции конденсации циклических алканов и ароматических УВ, приводящие к образованию смол и асфальтенов. В этих реакциях участвуют моно- (циклопентаны и циклогексаны), би- и тетрацикланы, алкилзамещенные бензолы, дибензотиофены и полиарены. Увеличение относительного содержания *n*-алканов в термолизате НУВ может быть связано с деструкцией цикланов, содержащих длинные алкильные заместители. Установлено, что в отсутствие ароматических соединений насыщенные УВ способны образовывать смолы и асфальтены. Выявлено, что в молекулах смол, образовавшихся при термолизе НУВ, содержится большое количество карбонильных групп и отсутствуют ароматические фрагменты. Смолы и асфальтены термолизата АУВ более ароматичны и окислены, чем исходные. В них выше содержание сульфоксидных групп. Кроме того, асфальтены характеризуются большей степенью разветвленности алкильных фрагментов по сравнению с исходными асфальтенами.

Литература

1. A. Hauser, F. Alhumaidan, H. Al-Rabiah, and M. A. Halab, *Energy Fuels* **28**, 4321-4332 (2014)
2. G. S. Pevneva, N. G. Voronetskaya, A. A. Grin'ko, A. K. Golovko, *Petroleum Chemistry* **56**, 690–696 (2016).
3. Hui Tian, Xianming Xiao, Huajun Gan, Liguang Yang, Liguang Guo and Jiagui Shen, *Geochemical Journal* **44**, 151 – 158 (2010).