

УДК 665.64, 665.65

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА УСИНСКОЙ НЕФТИ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

© 2022 г. Х. В. Нальгиева^{1,*}, М. А. Копытов^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

**e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Проведен термоллиз асфальтенов вакуумного остатка тяжелой нефти без воды и в присутствии сверхкритической воды (СКВ) при 450°C. Исследован состав продуктов конверсии асфальтенов. Установлено, что при проведении процесса в среде СКВ снижается выход твердых продуктов и увеличивается выход мальтенов. Выделенные из продуктов термоллиза смолы, остаточные асфальтены и твердые продукты (продукты, не растворимые в хлороформе) были охарактеризованы с помощью ИК-спектрометрии.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, крекинг, термоллиз, кокс, нерастворимые продукты термоллиза, сверхкритическая вода, облагораживание тяжелого нефтяного сырья, нефтяной остаток

DOI: 10.31857/S0023117722020074

ВВЕДЕНИЕ

Введение новых экологических нормативов, а также появление концепции “зеленой химии” приводит к необходимости использовать экологически безопасные реакционные среды. Одним из таких доступных растворителей является вода в сверхкритическом состоянии.

Из-за неравномерного распределения природных запасов углеводородного сырья [1] и постоянного роста энергопотребления все более остро стоит задача вовлечения тяжелого углеводородного сырья (ТУС) в энергетику и нефтехимическое производство.

Для ТУС облагораживание сверхкритической водой (СКВ) может устранить некоторые недостатки традиционных методов переработки, такие как потребность в избыточном водороде, использование дорогостоящих катализаторов и быстрый их выход из строя из-за “отравления” и закоксовывания, что является экологически и экономически невыгодным.

В последние годы активно разрабатываются методы [2, 3], в которых используется СКВ для облагораживания ТУС. Однако на данный момент мало изучена направленность превращения отдельных компонентов тяжелого углеводородного сырья в СКВ, что затрудняет создание фун-

даментальных научных основ глубокой конверсии сырья в целевые продукты.

Целью данной работы являлось установление состава продуктов термоллиза асфальтенов нефтяного остатка, полученных в среде СКВ.

В статье представлены результаты исследования конверсии асфальтенов вакуумного остатка тяжелой нефти в среде СКВ. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что именно высокое содержание асфальтенов в ТУС является причиной высокого выхода побочных продуктов в традиционных термических процессах, таких как кокс и газообразные продукты. Использование СКВ может позволить снизить выход кокса и увеличить выход мальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены, используемые в работе, были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл г⁻¹) в остаток вакуумной разгонки нефти Усинского месторождения (>360°C). После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном в аппарате Соклета по стандартной схеме (СТО 1246-2011) и сушили при 90°C в вакуумном шкафу (АКТАН VTSH-K64-250) в течение 6 ч.

Таблица 1. Средние структурные параметры исходных асфальтенов [4]

Параметр	Асфальтены исходного мазута
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	
ММ	2280
Число атомов в средней молекуле	
С	162.28
Н	189.77
Н	2.08
S	2.44
О	2.14
Н/С	1.17
Распределение атомов С, %	
f_a	45.0
f_n	38.8
f_{π}	16.1
Среднее число блоков в молекуле	
m_a	4.9
Параметр среднего структурного блока	
K_o^*	6.5
K_a^*	3.6
K_n^*	2.9
C^*	33.1
C_a^*	14.9
C_n^*	12.9
C_{π}^*	5.3
C_{α}^*	4.5
C_{γ}^*	1.6

Характеристики исходных асфальтенов представлены в табл. 1, физико-химические показатели нефтяного остатка приводили в своей публикации [4]. Данные асфальтены содержат более 50% насыщенных структур, которые при деструкции могут образовывать дополнительное количество светлых нефтепродуктов.

Для экспериментов использовали автоклав объемом 13 см³ из коррозионно-стойкого сплава.

Соотношение асфальтены : вода выбрали равным 3:75 по массе (соответственно в автоклав загружали 0.3 г асфальтенов и 7.5 г воды). Избыток воды обусловлен тем, что асфальтены и другие полиароматические соединения плохо растворяются даже в СКВ [5]. После загрузки сырья авто-

клав герметизировали, продували аргоном и помещали в печь. Термолиз асфальтенов в среде СКВ проводили при температуре 450°C и продолжительности от 5 до 90 мин. Выбор температурного режима был обусловлен работами авторов, в которых было установлено, что наиболее заметно растворение тяжелого углеводородного сырья в СКВ происходит при температурах более 450°C [6, 7].

Так же для сравнения был проведен термолиз асфальтенов без добавления воды при температуре 450°C.

После термолиза автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры, помещая его в холодную дистиллированную воду, затем через кран производили отбор газа и выгрузку жидких и твердых продуктов термолиза из автоклава.

Для полной выгрузки продукты термолиза вымывали из автоклава хлороформом. Затем для удаления воды из продуктов термолиза в раствор добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь.

Схема разделения продуктов термолиза показана на рис. 1. Содержание остаточных асфальтенов, твердых продуктов, смол и масел определяли по стандартной методике, приведенной в работе [8].

Определение содержания неуглеводородных компонентов газа (водород, кислород, азот) и углеводородов (C₁–C₈) производилось по ГОСТ 31371.3 – 2008 с использованием аппаратно-программного комплекса “*Chromatek – Crystal 5000.2*”.

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре *NICOLET 5700* в области 400–4000 см⁻¹. Спектры асфальтенов и твердых продуктов получены в смеси с КВг в соотношении 2/300 (мг/мг). Образцы смол готовили в виде пленок из раствора в тетрахлорметане. Пленки сушили в вакуумном шкафу при температуре 45°C в течение 1.5 ч. Дальнейшую обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения “*OMNIC 7.2*” *Thermo Nicolet Corporation*.

Значения нормированных оптических плотностей (Δ) рассчитывали относительно оптической плотности полосы поглощения 1460 см⁻¹, которая соответствует поглощению валентных колебаний С–Н связей в алифатических цепочках, для определенных длин волн (ν), соответствующих каким-либо функциональным группам [9]:

$$\Delta = D_{\nu} / D_{1460},$$

где D_{ν} – оптическая плотность, соответствующая длине волны ν .



Рис. 1. Схема разделения продуктов термолиза.

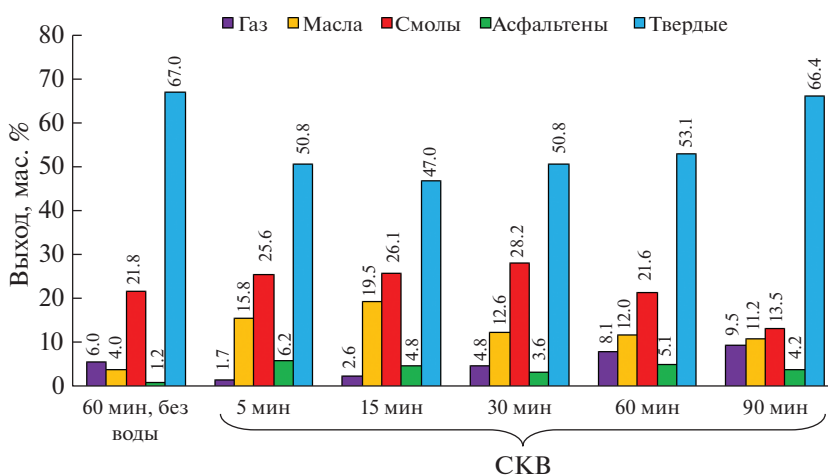


Рис. 2. Состав продуктов термолиза асфальтенов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлен состав продуктов в зависимости от продолжительности термолиза асфальтенов.

С увеличением времени термолиза в СКВ от 5 до 90 мин происходит деструкция асфальтенов с образованием масел, смол, твердых и газообразных продуктов. Содержание твердых и газообразных продуктов в процессе термолиза увеличивается

от 47.0 до 66.4 мас. % и от 1.7 до 9.5 мас. % соответственно.

Максимальный выход мальтенов (масла и смолы) наблюдается при продолжительности термолиза 15–30 мин. Снижение доли смол и масел при увеличении продолжительности термолиза более 30–60 мин свидетельствует об их участии во вторичных процессах с образованием твердых продуктов и газа.

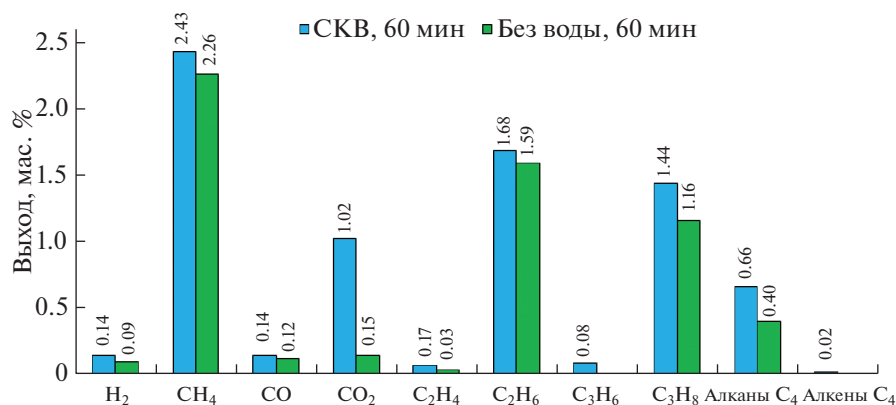


Рис. 3. Состав газообразных продуктов термолитза асфальтенов в пересчете на общий выход продуктов.

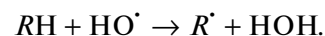
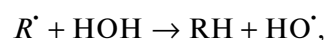
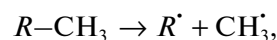
При продолжительности термолитза более 60 мин наблюдались значительное увеличение выхода твердых продуктов и существенное снижение выхода масел и смол, поэтому для оценки роли воды в процессе термолитза была выбрана именно эта точка. Было предположено, что при данной продолжительности термолитза максимальное количество воды вступит в первичные и вторичные реакции с сырьем при относительно не существенном увеличении выхода твердых продуктов.

Для сравнения был проведен термолитз асфальтенов без воды при продолжительности термолитза 60 мин. При термолитзе асфальтенов в среде СКВ в течение 60 мин, в сравнении с термолитзом без воды, снижается выход твердых продуктов с 67.0 до 53.1 мас. % и увеличивается выход масел с 4.0 до 12.0 мас. %. Таким образом,

Таблица 2. Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для исходных и остаточных асфальтенов

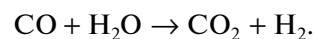
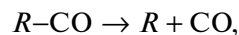
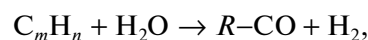
Полоса поглощения (ν , см ⁻¹)	Нормированные оптические плотности Δ		
	A0	AT60	ATСКВ60
3400	0.61	0.33	0.30
3051	—	0.19	0.28
2920	1.89	1.82	1.48
2853	1.57	1.36	1.13
1601	0.58	0.67	0.89
1376	0.90	0.83	0.92
1317	0.69	0.74	0.83
1032	0.38	0.29	0.47
870	0.27	0.32	0.36
810	0.29	0.32	0.41
750	0.34	0.31	0.43

СКВ влияет на направленность превращения асфальтенов, препятствуя образованию твердых продуктов. Снижение выхода твердых продуктов объясняется ингибированием углеводородных радикалов, что препятствует процессам рекомбинации:



Состав газообразных продуктов термолитза асфальтенов в пересчете на общий выход представлен на рис. 3. Основными компонентами газообразных продуктов являются водород, метан, оксиды углерода и алканы C₂–C₃.

В газообразных продуктах, полученных при термолитзе асфальтенов в среде СКВ, отмечается не пропорционально более высокий выход углекислого газа, алканов и алкенов C₄. Образование CO и углекислого газа объясняется деструкцией кислородсодержащих групп в структуре асфальтенов и радикальными окислительно-восстановительными процессами, которые схематично можно представить следующим образом [10]:



Смолы, вторичные асфальтены и твердые продукты, выделенные из термолитзата, полученного в среде СКВ и без воды в течение 60 мин, были исследованы методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры асфальтенов представлены на рис. 4. Нормированные оптические плотности ($\Delta = D_v/D_{1460}$) представлены в табл. 2.

В ИК-спектрах исходных (A0) и остаточных асфальтенов (AT60, ATСКВ60) присутствует по-

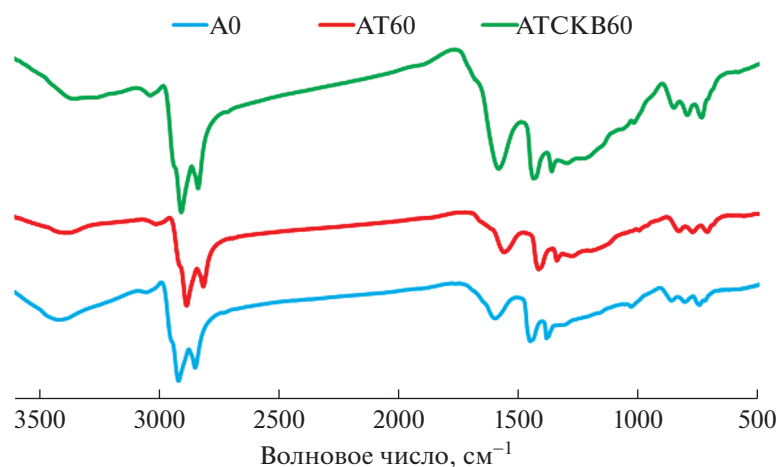


Рис. 4. ИК-спектры исходных и остаточных асфальтенов.

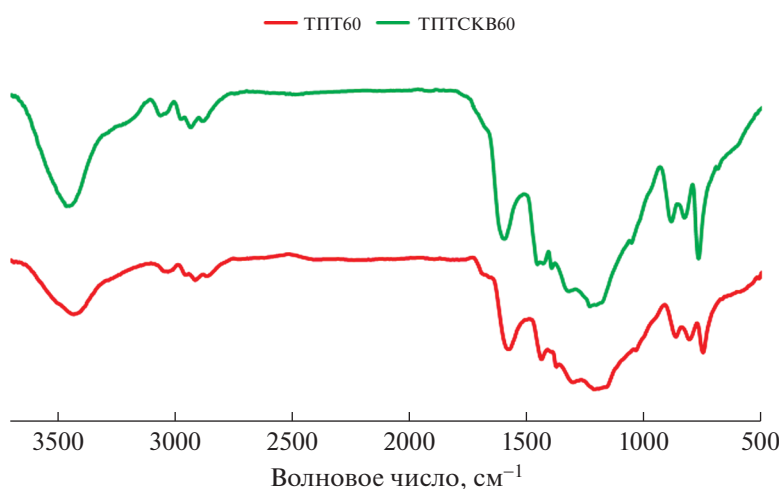


Рис. 5. ИК-спектры твердых продуктов термолитза.

лоса поглощения (п.п.) $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$, которая может относиться к валентным колебаниям связей ОН-группы.

Наиболее интенсивные п.п. в области 2920 и 2853 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп. Интенсивность п.п. снижается в ряду $\text{A0} > \text{AT60} > \text{ATCKB60}$, что объясняется сокращением количества насыщенных заместителей ароматического ядра асфальтенов.

В области $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$ регистрируется п.п., которая относится к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы. Интенсивность данной полосы возрастает в ряду $\text{A0} < \text{AT60} < \text{ATCKB60}$, это может указывать на то, что термолитз в среде СКВ приводит к внедрению атомов кислорода в структуру молекул остаточных асфальтенов.

Во всех ИК-спектрах асфальтенов наблюдается п.п. при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к симметрич-

ным продольным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец. Интенсивность этой п.п., а также ароматического триплета (три полосы в области $\sim 870, 810$ и 750 см^{-1}) заметно выше в остаточных асфальтенах. Интенсивность данных п.п. возрастает в ряду $\text{A0} < \text{AT60} < \text{ATCKB60}$.

Снижение интенсивности п.п., относящихся к группам CH_2 - и CH_3 -, и увеличение интенсивности п.п., относящихся к ароматическим структурам, указывает на то, что деструкция насыщенных структур исходных асфальтенов в среде СКВ протекает более интенсивно, чем без воды.

ИК-спектры твердых продуктов термолитза (ТПТ) представлены на рис. 5. Нормированные оптические плотности представлены в табл. 3. В ИК-спектрах ТПТ, выделенных из продуктов крекинга, так же как и для асфальтенов, имеется выраженная п.п. $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы ($\sim 3420 \text{ см}^{-1}$) для твердых продуктов термо-

Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для твердых продуктов термолита

Полоса поглощения (ν , см^{-1})	Нормированные оптические плотности Δ	
	ТПТ60	ТПТСКВ60
3400	0.56	0.72
3048	—	0.18
2920	0.23	0.24
2853	0.19	0.20
1601	0.90	0.84
1373	1.08	1.02
1032	0.91	0.86
872	0.76	0.72
811	0.80	0.70
750	0.93	0.95

лиза, полученных в среде сверхкритической воды (ТПТСКВ60), выше, чем для ТПТ60, полученных без воды.

Полосы поглощения 2916 и 2852 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп в ТПТ60 и ТПТСКВ60, имеют заметно меньшую интенсивность, чем в исходных и остаточных асфальтенах. При этом заметно, в сравнении с асфальтенами, в ТПТ60 и ТПТСКВ60 увеличивается интенсивность п.п. в области 1600 см^{-1} и ~862, 805, 740 см^{-1} , которые относятся к ароматическим структурам. Это указывает на то, что доля ароматических структур в ТПТ60 и ТПТСКВ60 выше, чем у асфальтенов.

Полосы поглощения низкой интенсивности в областях 1210–1150 см^{-1} и 1060–1030 см^{-1} в спектрах А0, АТ60, АТСКВ60 и ТПТ60, ТПТСКВ60 могут быть отнесены к сульфоксидным группам.

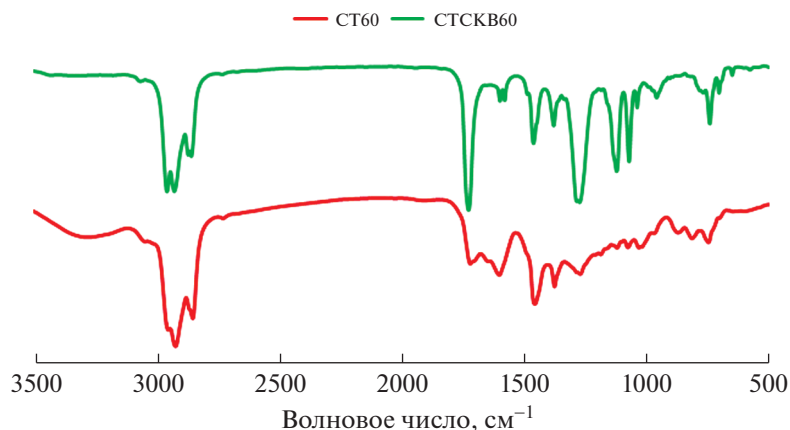
Таблица 4. Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для смол, выделенных из продуктов термолита

Полоса поглощения (ν , см^{-1})	Нормированные оптические плотности Δ	
	СТ60	СТСКВ60
3068	0.299	0.155
2959	1.574	2.264
2929	2.248	2.264
2873	—	1.225
2860	1.275	1.254
1728	0.497	3.293
1600	0.612	0.380
1580	—	0.373
1380	0.749	0.710
1286	—	2.725
1275	0.601	2.775
1123	0.350	1.612
1073	0.348	1.373
1040	0.350	0.460
961	0.237	0.338
743	0.306	0.685
705	0.129	0.284

ИК-спектры смол, выделенных из продуктов термолита, представлены на рис. 6. Нормированные оптические плотности представлены в табл. 4.

В ИК-спектрах смол, выделенных из продуктов термолита, в отличие от асфальтенов и твердых продуктов, фактически отсутствует п.п. ~3420 см^{-1} (относится к валентным колебаниям связей ОН-группы).

Доля ароматических структур в смолах ниже, чем у асфальтенов и твердых продуктов термолита.

**Рис. 6.** ИК-спектры смол, выделенных из продуктов термолита.

за, на это указывает более низкая интенсивность п.п. 1600 см⁻¹ и “ароматического триплета” (~862, 805, 740 см⁻¹). При этом нормированные оптические плотности п.п. в области 2800–3000 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям СН₂- и СН₃-групп, для смол более интенсивны, чем для асфальтенов и твердых продуктов.

Нормированная оптическая плотность поглощения в области, относящейся к кислородсодержащим соединениям п.п. ~1728, 1285–1275, 1120, 1070 см⁻¹, существенно возрастает в смолах, выделенных из продуктов термолиза, в сравнении с асфальтами и твердыми продуктами. Интенсивность этой п.п. в смолах, полученных в присутствии сверхкритической воды (СТСКВ60), выше в несколько раз, чем в смолах, полученных без воды (СТ60), что объясняется протеканием радикальных окислительно-восстановительных процессов с участием СКВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные показывают, что при термической конверсии асфальтенов в среде сверхкритической воды, в сравнении с термолизом без воды, снижается выход твердых продуктов (продукты, не растворимые в хлороформе) и увеличивается выход масел. Это объясняется ингибированием молекулами воды углеводородных радикалов, что препятствует процессам рекомбинации.

Газообразные продукты, полученные при термолизе асфальтенов в среде сверхкритической воды, характеризуются высоким содержанием оксидов углерода, что объясняется деструкцией карбонильных групп асфальтенов и радикальными окислительно-восстановительными процессами.

По данным ИК-спектрометрии остаточных асфальтенов, твердых продуктов и смол, выделенных из термолизата, показано, что проведение термолиза в СКВ приводит к увеличению доли кислородсодержащих групп в получаемых продуктах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J.* // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 248.
2. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Sokol M.Ya., Fedorova N.I.* // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 7. № 7. P. 820.
3. *Eletskii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A.* // *J. Siberian Federal Univ. Chem*. 2017. V. 10. № 4. V. 545.
4. *Kopytov M.A., Golovko A.K.* // *Petroleum Chem*. 2017. V. 57. № 1. P. 39.
5. *Sato T., Trung P.H., Tomita T., Itoh N.* // *Fuel*. 2012. V. 95. P. 347.
6. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.* // *Fuel*. 2015. V. 159. P. 538.
7. *Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S.* // *J. Supercritical Fluids*. 2016. V. 107. P. 278.
8. *Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Плюснин А.Н., Савиных Ю.В., Сивирлов П.П., Филимонова Т.А.* *Химический состав нефтей Западной Сибири*. Новосибирск: Наука, 1998. 288 с.
9. *Миронов В.А., Янковский С.А.* *Спектроскопия в органической химии: Сборник задач: Учебное пособие*. М.: Химия, 1985. 232 с.
10. *Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Psarov S.A.* // *Rus. Chem. bulletin*. 2001. V. 50. № 8. P. 1478.