

На правах рукописи



Корнеев Дмитрий Сергеевич

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕФТЯНЫХ
АСФАЛЬТЕНОВ ОТ СТРОЕНИЯ ИХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ
СТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: Головкин Анатолий Кузьмич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Каюкова Галина Петровна
доктор химических наук, профессор
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – Обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», лаборатория химии и геохимии нефти, ведущий научный сотрудник

Федяева Оксана Николаевна
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физико-химических проблем топливной энергетики, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва

Защита состоится «19» июня 2019 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
http://www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Korneev/Диссертация_Корнеев_ДС.pdf

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Современное состояние мировой нефтяной промышленности показывает, что запасы легкого углеводородного сырья уже в ближайшей перспективе будут не способны в полной мере удовлетворить спрос на светлые нефтепродукты. Это послужило толчком для вовлечения в хозяйственный оборот тяжелых нефтей, которые характеризуются высоким содержанием асфальтеновых веществ, обогащенных гетероатомами и металлами. Высокое содержание асфальтенов и особенности их химической природы не позволяют эффективно перерабатывать тяжелые нефти по существующим технологиям в связи с быстрой и необратимой дезактивацией промышленных катализаторов, а также избыточным образованием побочных продуктов – газа и кокса. Следовательно, возникает острая необходимость создания прогрессивных способов переработки тяжелого углеводородного сырья, которые в первую очередь должны базироваться на детальном изучении свойств, состава и структуры молекул и агрегатов асфальтенов, а также их поведения в термических, термокаталитических и гидрогенизационных процессах. Одной из важнейших характеристик асфальтенов является термическая стабильность, которая обуславливает их реакционную способность в деструктивных процессах и зависит от химической природы и структурной организации молекул асфальтенов.

Получение комплексных систематизированных данных о закономерностях термических превращений асфальтенов является необходимым условием для разработки прогрессивных технологий рационального использования тяжелых нефтей. Однако исследования превращений асфальтенов, как правило, проводятся при высоких температурах без учета термодинамических различий энергий связей в их молекулах, что не позволяет оценить реальную термическую стабильность и реакционную способность асфальтенов, а также в полной мере описать зависимость поведения асфальтенов от строения их молекул в процессах нефтепереработки. К перспективным методам исследования закономерностей термических превращений асфальтенов относится их последовательная ступенчатая термодеструкция при низких температурах.

Целью диссертационной работы является изучение влияния состава и структурной организации молекул асфальтенов тяжелых нефтей на их устойчивость и реакционную способность в процессе ступенчатой термической деструкции.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу**: установить химическую природу структурных фрагментов асфальтеновых молекул, определяющих их реакционную способность в термических процессах, путем всестороннего анализа состава продуктов ступенчатого термоллиза.

Этапы исследования

1. Характеристика асфальтенов тяжелых нефтей, различающихся составом и структурно-групповыми параметрами.
2. Определение температурных интервалов, в которых возможно протекание термического разложения асфальтенов тяжелых нефтей различной химической природы.
3. Разработка и реализация методики проведения термодеструкции, позволяющей учитывать различия энергий связей в молекулах асфальтенов тяжелых нефтей и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами.
4. Исследование состава и особенностей структуры продуктов ступенчатого термоллиза асфальтенов тяжелых нефтей комплексом физико-химических методов анализа.
5. Оценка направленности и глубины термических превращений асфальтенов тяжелых нефтей на основании данных о составе и строении продуктов ступенчатого термоллиза.
6. Установление молекулярных фрагментов асфальтенов тяжелых нефтей, ответственных за их деструкцию и определяющих реакционную способность асфальтенов на каждой ступени термоллиза.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние состава и структуры молекул асфальтенов тяжелых нефтей на направленность и глубину их термических превращений.

2. Влияние состава и структуры молекул асфальтенов тяжелых нефтей на их способность генерировать низко- и высокомолекулярные компоненты в термических процессах.

3. Структурные фрагменты молекул асфальтенов тяжелых нефтей, обуславливающие их деструкцию в процессе термоллиза при различных температурах.

Научная новизна заключается в получении новых научных данных о влиянии состава и структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их термическую стабильность и реакционную способность в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в молекулах асфальтенов и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами.

Впервые исследованы термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей методом ступенчатой термодеструкции до 290 °С и установлено, что:

- асфальтены являются мощными инициаторами процесса крекинга нефтяного сырья при низких температурах. В процессе ступенчатого термоллиза до 290 °С конверсия асфальтенов превышает 90 % с образованием более 50 % мас. низкомолекулярных компонентов;

- последовательный ступенчатый термоллиз асфальтенов при 120 и 230 °С приводит к увеличению их средней молекулярной массы в 1,3-1,6 раза за счет реакций рекомбинации макрорадикалов посредством алкильных заместителей, а также возрастанию фактора ароматичности и снижению доли углерода в насыщенных структурах молекул асфальтенов. Содержание атомов углерода в ароматических (47-48 % отн.), нафтеновых (47-49 % отн.) и алифатических (4-5 % отн.) фрагментах молекул асфальтенов после 230 °С практически идентично и не зависит от состава и структуры исходных асфальтенов;

- увеличение в структуре молекул асфальтенов содержания гетероатомов, а также числа насыщенных циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах способствует увеличению выхода масел в процессе ступенчатого термоллиза асфальтенов до 290 °С, но не оказывает влияния на выход газообразных продуктов. Асфальтены, имеющие в структуре молекул наибольшее количество ароматических циклов, склонны генерировать минимальное количество смолистых веществ за счет наибольшего образования коксоподобных продуктов;

- реакционная способность асфальтенов в процессе термоллиза до 230 °С определяется деструкцией наиболее слабых ковалентных связей в серо- и кислородсодержащих фрагментах их молекул, дестабилизированных электроноакцепторными функциональными группами и ароматическими системами. При более высоких температурах молекулы асфальтенов подвержены главным образом разрушению алкильных цепей и нафтеновых циклов, а деструкция гетероатомных фрагментов оказывает минорное влияние на их термические превращения.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в получении новых данных о влиянии строения молекул асфальтенов на направленность их превращений и состав образующихся продуктов в термических процессах, а также расширении сведений о химической природе и структурной организации нефтяных асфальтенов. Полученные результаты имеют важное значение для создания научных основ прогрессивных технологий рационального использования тяжелых нефтей и природных битумов, а также оптимизации существующих процессов первичной и углубленной переработки тяжелого углеводородного сырья.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена массивом воспроизводимых экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса физико-химических методов исследования, применением стандартизированных методик и поверенного сертифицированного оборудования.

Личный вклад автора состоит в критическом анализе литературных данных по выбранной теме, формулировке цели и постановке научной задачи исследования, определении и планировании этапов работы, а также разработке методологических подходов к изучению зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их молекул.

Автором сконструирована установка для проведения термической деструкции асфальтенов в токе инертного газа. Экспериментальные данные о составе и структуре асфальтенов, а также продуктов их ступенчатого термоллиза получены автором лично или при его непосредственном участии. Обработка и интерпретация полученных данных, обсуждение результатов и формулировка выводов диссертации проводились соискателем совместно с научным руководителем и соавторами публикаций по материалам работы.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждались на Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (Самара, 2016 г.), XX Международном Форуме по проблемам науки, техники и образования (Москва 2016 г.), III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017 г.), Международном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2017 г.), X Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2018 г.), Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2018 г.).

Публикации

Автором опубликованы 33 работы, из них по теме диссертации – 11, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 3 из которых индексируются базами данных Scopus и Web of Science, а также материалы 7 докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Структура и объем работы

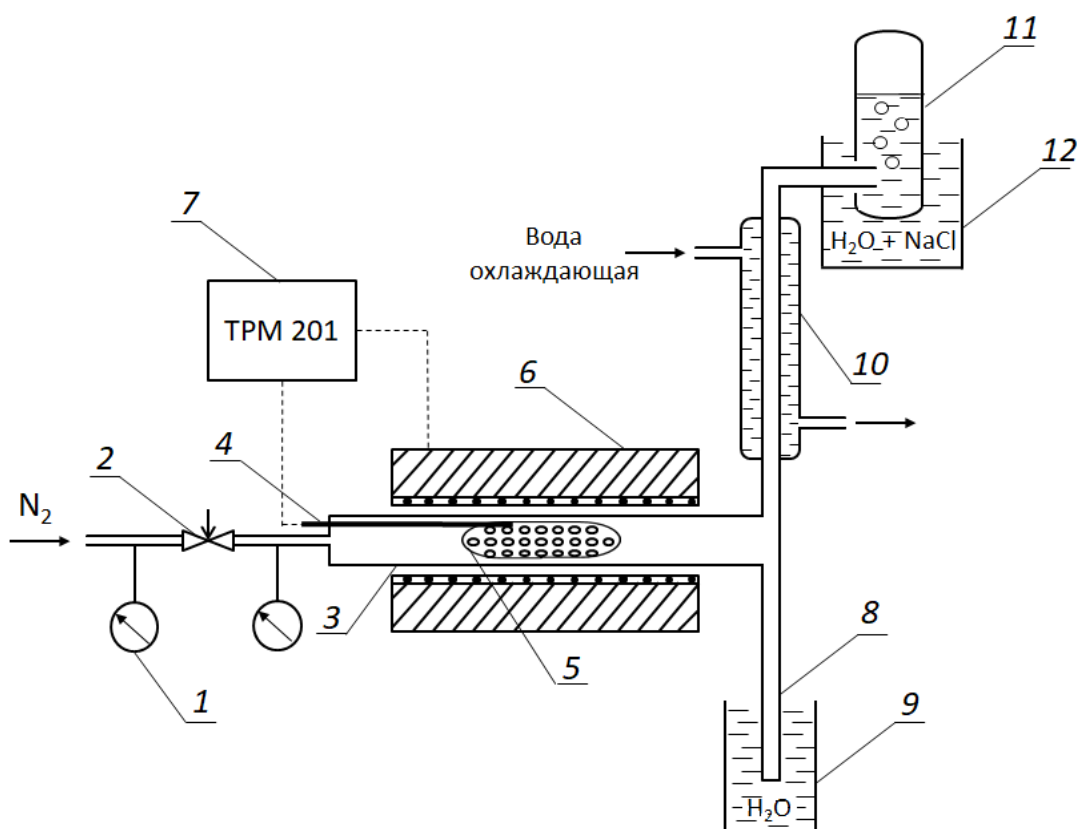
Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка обозначений и сокращений и списка литературы из 198 наименований. Работа изложена на 136 страницах, содержит 15 таблиц и 45 рисунков.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель, научная задача и этапы исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрено состояние ресурсной базы тяжелых нефтей и природных битумов, выделены проблемы и перспективы их переработки. Особое внимание уделено современным представлениям о молекулярном и надмолекулярном строении асфальтенов, а также их превращениям в термических, каталитических и гидрогенизационных процессах с различными технологическими режимами. Анализ литературных данных позволил выявить недостатки большинства современных исследований, посвященных изучению закономерностей поведения асфальтенов в деструктивных процессах. Во-первых, превращения асфальтенов зачастую проводятся в реакторах закрытого типа в течение длительного времени, что способствует протеканию большого числа вторичных реакций между исходными молекулами и образующимися продуктами и не позволяет оценить истинную способность асфальтенов генерировать низко- и высокомолекулярные компоненты в процессах переработки нефти. Во-вторых, деструкция асфальтенов, как правило, проводится при высоких температурах без учета термодинамических различий энергий связей в их молекулах, что не дает достоверной информации о причинах образования различных продуктов в процессе разложения асфальтенов, в связи с чем не представляется возможным оценить их реальную термическую стабильность и реакционную способность. Такие подходы не позволяют в полной мере описать зависимость поведения асфальтенов от структуры их молекул в процессах нефтепереработки.

Во второй главе представлена характеристика исходных нефтяных дисперсных систем различного состава (тяжелые нефти Усинского и Зюлеевского месторождений и природный битум Мордово-Кармальского месторождения), из которых выделены асфальтены в качестве объектов исследования. Описаны методы исследования состава и структуры исходных асфальтенов, а также продуктов их ступенчатого термоллиза. Приведена принципиальная схема установки термоллиза асфальтенов в токе инертного газа (рисунок 1).



1 – манометр; 2 – регулирующая арматура; 3 – реактор; 4 – термопара; 5 – перфорированный кварцевый патрон; 6 – индукционная печь; 7 – программируемый измеритель-регулятор температуры ТРМ 201; 8 – сборник жидких продуктов термоллиза; 9 – термостат, заполненный водой с постоянной температурой 5 °С; 10 – водяной холодильник; 11 – газосборник; 12 – емкость с пересыщенным раствором NaCl

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки термоллиза асфальтенов

Главным узлом установки ступенчатого термоллиза является реактор, представляющий собой кварцевую трубку с карманом для термопары. В центре реактора расположена полка, на которую помещался перфорированный кварцевый патрон, заполненный асфальтенами в смеси с кварцевой крошкой. На вход реактора подавался N_2 с объемной скоростью 10-15 мл/мин. Реактор устанавливался в индукционную печь, заданный температурный режим в которой поддерживался с помощью измерителя-регулятора ТРМ201 ($\Delta T = 3^\circ C$). Ступенчатый термоллиз каждого образца исходных асфальтенов проводился последовательно при температурах 120 °С (15 мин), 230 °С (10 мин), 290 °С (3 мин). Остаточные асфальтены, выделенные из продуктов термоллиза на первой ступени, снова помещались в реактор и по аналогичной схеме подвергались термоллизу на второй ступени при более высокой температуре и т. д. до полной конверсии асфальтенов. Образующиеся в процессе ступенчатого термического разложения асфальтенов продукты разделялись последовательно в два этапа: по агрегатному состоянию (газ, жидкость, твердые вещества) и, далее, по принципам растворимости и сорбционной способности (масла, смолы, асфальтены, «кокс»).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) использовалась для определения интервалов термической нестабильности асфальтенов. ДСК асфальтенов проводилась с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F3 в диапазоне температур 25-750 °С в инертной среде. Количественная оценка зафиксированных тепловых эффектов проводилась с помощью встроенного программного обеспечения «NETZSCH Proteus» путем определения площадей соответствующих пиков на кривых ДСК. Предполагалось, что поглощение теплоты при нагревании асфальтенов связано с их деструкцией, а температурные

интервалы наблюдаемых эндотермических эффектов использовались для создания режима последовательного ступенчатого термического разложения асфальтенов.

Структурно-групповой анализ (СГА) исходных асфальтенов, а также смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза, основан на совместном использовании данных об элементном составе, средней молекулярной массе и спектроскопии ЯМР ^1H исследуемых объектов. Методом СГА рассчитаны следующие основные структурные параметры средних макромолекул смол и асфальтенов:

- f_a , f_n , f_n – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно;
- K_a , $K_{\text{нас}}$ – число ароматических и насыщенных колец в средней молекуле соответственно;
- C_n – количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах средней молекулы.

Определение элементного состава смол, асфальтенов и «кокса» проводилось с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200 °C с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и их идентификацией с помощью детектора по теплопроводности.

Определение средних молекулярных масс проводилось криоскопическим методом, основанным на измерении депрессий температур кристаллизации растворов исследуемых веществ в нафталине путем регистрации изменения сопротивления датчика температуры при охлаждении чистого растворителя (нафталина) или раствора с определенной концентрацией исследуемого вещества. При проведении испытания концентрация образца в нафталине находилась в диапазоне 0,5-0,7 % мас.

Спектры ЯМР ^1H получены с использованием Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-AV-300 с рабочей частотой 300 МГц. Концентрация исследуемых веществ в растворе CDCl_3 составляла 1 % мас.

Определение состава газообразных продуктов термоллиза проводилось газохроматографическим методом. Состав углеводородных газов (C_1 - C_7) определялся по ГОСТ Р 54484-2011 с использованием хроматографа «Кристалл 2000 М», оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Неуглеводородные компоненты газа термоллиза (H_2 , CO , CO_2 , N_2 , O_2) определялись по ГОСТ 31371.3 – 2008 с использованием аппаратно-программного комплекса «Кристалл 5000.2», оборудованного детектором по теплопроводности (ДТП) и ПИД. Количественный анализ состава углеводородных и неуглеводородных компонентов газа проводился методом внутренней нормализации на основе площадей пиков при полном элюировании всех компонентов газа. Содержание H_2S определялось с использованием хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором.

Анализ масел термоллиза асфальтенов проводился с использованием хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системы GSMS-QP5050A Shimadzu по методу Scan (полное сканирование ионов в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.). Идентификация соединений проводилась по характеристичным ионам в масс-фрагментограмме. Количественная оценка идентифицированных соединений проводилась методом внутренней нормализации как отношение площади каждого отдельного пика к сумме площадей всех идентифицированных пиков в их масс-хроматограммах.

Флэш-пиролиз асфальтенов и нерастворимых продуктов их термоллиза проводился с использованием системы: газовый хроматограф HP 6890 – масс-селективный датчик MSD 5975C, оборудованной пиролитической приставкой Pyroprobe 5000 Series. Идентификация соединений проводилась по характеристичным ионам в масс-фрагментограмме. Количественная оценка идентифицированных соединений проводилась методом внутренней нормализации как отношение площади каждого отдельного пика к сумме площадей всех идентифицированных пиков в их масс-хроматограммах. Флэш-пиролиз асфальтенов проводился последовательно при температурах 120 °C (30 мин), 230 °C (30 мин) и 360 °C (15

мин). Флэш-пиролиз нерастворимых продуктов ступенчатого термоллиза асфальтенов проводился последовательно при температурах 500 °С (1 мин) и 750 °С (1,5 мин).

В третьей главе обоснован выбор условий проведения термоллиза, рассмотрено влияние строения асфальтеновых молекул на макрокомпонентный состав продуктов их ступенчатой деструкции, описаны закономерности изменения структурно-группового состава (СГС) асфальтенов в процессе термоллиза от 120 до 290 °С.

Для выявления температур, при которых асфальтены могут претерпевать деструкцию, использовался метод ДСК, с помощью которого показано, что при нагревании асфальтенов в диапазоне температур 30-360 °С наблюдаются эндотермические тепловые эффекты, которые могут свидетельствовать о протекании деструктивных процессов. Для асфальтенов кармальского битума (АКБ) и асфальтенов усинской нефти (АУН) на кривых ДСК характерно наличие четырех эндотермических эффектов (рисунок 2), максимумы которых приходятся на температуры соответственно 106 и 105 °С (1-ый эффект), 226 и 230 °С (2-ой эффект), 273 и 280 °С (3-ий эффект), 362 и 363 °С (4-ый эффект). Кардинальные отличия имеет кривая ДСК асфальтенов зюзеевской нефти (АЗН), на которой наблюдается один широкий эндотермический эффект с температурным пиком 127 °С и незначительный – при температуре 357 °С. Вероятно, в данном случае имеет место наложение нескольких пиков с образованием уширенной области. По изменению энтальпии видно, что наибольшее количество теплоты поглощается при 1-ом и 2-ом тепловых эффектах, тогда как ΔH 3-его и 4-ого эндотермических эффектов оказались менее существенными (таблица 1). При этом суммарное количество поглощенной теплоты максимально для АЗН и составляет 936,0 кДж/моль, что практически в 20 раз больше, чем для АКБ и АУН.

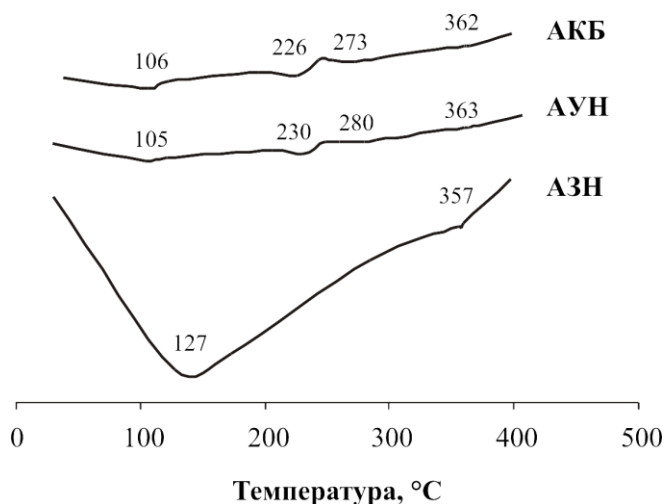


Рисунок 2 – Вид кривых ДСК асфальтенов

Несмотря на то, что кривые ДСК асфальтенов могут обладать сходством, количественные характеристики тепловых эффектов могут отличаться весьма существенно, что, вероятно, связано с особенностями состава и структурной организации молекул асфальтенов. На основании данных ДСК температуры 120, 230, 290 и 360 °С выбраны для проведения последовательного ступенчатого термического разложения исходных асфальтенов с анализом образующихся продуктов.

Результаты СГА асфальтенов показали, что исследуемые объекты существенно различаются по молекулярной массе (ММ), которая в ряду АЗН→АКБ→АУН снижается с 2565 до 1600 а.е.м. По данным элементного состава асфальтенов видно, что их значения $H/C_{ат}$ весьма близки и находятся в интервале 1,11-1,13. В ряду АЗН→АКБ→АУН снижается содержание N с 1,76 до 1,16 % мас. Наибольшим содержанием S, превышающим 5 % мас., характеризуются АЗН и АКБ, тогда как для АУН это значение составляет 3,00 % мас. Содержание O в АЗН и АКБ также высокое и составляет 6-7 % мас. в отличие от АУН, в которых доля O не превышает 4,5 % мас. Таким образом, АЗН и АКБ характеризуются схожим элементным составом и

Таблица 1 – Изменение энтальпии (ΔH) при нагревании асфальтенов (кДж/моль)

№ теплового эффекта	Объект исследования		
	АЗН	АКБ	АУН
1	-	16,2	25,8
2	-	32,5	14,9
3	-	9,7	6,9
4	-	1,7	1,6

высоким суммарным содержанием гетероатомов (13,68 и 12,76 % мас. соответственно), которое в 1,5 раза выше, чем в АУН.

Согласно данным СГА (таблица 2), наименьшим значением фактора ароматичности (f_a) характеризуются АКБ (26,3 % отн.), а наибольшим – АУН (34,0 % отн.). Содержание углерода в парафиновых фрагментах (f_n), напротив, наибольшее в АКБ, а наименьшее в АУН. АЗН по распределению атомов углерода в различных структурных фрагментах молекул близки к АУН. Средняя молекула АЗН является самой крупной. Она состоит из 15 ароматических и 31 нафтенового колец, имеющих в своем окружении 14 алкильных атомов углерода. В структуре средних молекул АКБ и АУН содержится 9-10 ароматических циклов, при этом в средних молекулах АКБ больше нафтеновых колец и парафиновых атомов углерода, чем в средних молекулах АУН.

Таблица 2 – Значения структурных параметров молекул исходных асфальтенов

Структурный параметр	Объект исследования		
	АЗН	АКБ	АУН
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.			
f_a	32,8	26,3	34,0
f_n	58,7	57,5	59,3
f_n	8,5	16,2	6,7
Количество циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах, ед.			
K_a	15,3	9,9	9,4
$K_{нас}$	30,7	30,7	21,1
C_n	14,3	21,9	7,5

Термолиз асфальтенов при температуре 120 °С. В процессе термолиза асфальтенов уже на первой ступени наблюдается образование газа, масел и смол (таблица 3). Наличие газообразных продуктов однозначно указывает на протекание деструктивных процессов с разрывом ковалентных связей в асфальтеновых молекулах при 120 °С. Наибольшая конверсия характерна для АКБ и АУН (более 13 %), тогда как степень превращения АЗН составляет 6,0 %. Обращает на себя внимание то, что различные по содержанию гетероатомов и структуре углеродного скелета АКБ и АУН имеют практически равную конверсию с наибольшим выходом смолистых веществ (10,1-11,2 % мас.). Однако суммарное содержание газа и масел в продуктах термолиза при 120 °С очень близко для гораздо более схожих по составу и строению АЗН и АКБ (3,1-3,2 % мас.), тогда как для АУН это значение составляет лишь 2,2 % мас.

Термолиз асфальтенов при температуре 230 °С. Степень превращения асфальтенов на второй ступени может превышать 40 % мас. относительно исходных образцов с образованием как низкомолекулярных соединений, так и высокомолекулярных коксоподобных продуктов. Вновь обращает на себя внимание склонность АКБ и АУН к образованию продуктов термодеструкции сходного макрокомпонентного состава, как и на первой ступени термолиза. Так, выходы газа и смол в процессе их термических превращений идентичны и составляют 3,9 и 8,7 % мас. соответственно. Вероятно, АКБ и АУН имеют в своей молекулярной структуре набор качественно и количественно схожих фрагментов, лабильных до 230 °С. Деструкция АКБ и АЗН приводит к образованию наибольших количеств масел, доля которых превышает 13,5 % мас., тогда как в продуктах термолиза АУН содержание масел составляет 11,2 % мас. Это связано с различиями в СГС исходных асфальтенов. С увеличением суммарного содержания гетероатомов, а также числа насыщенных фрагментов в структуре асфальтеновых молекул ($K_{нас}$ и C_n) в процессе их термодеструкции до 230 °С увеличивается выход масляных компонентов. АКБ наименее склонны к образованию «кокса» при 230 °С, содержание которого в их термолизате составляет 2,1 % мас., что обусловлено низким фактором ароматичности исходных молекул АКБ. Доля коксоподобных веществ в продуктах термолиза АУН и АЗН, имеющих практически равное значение f_a (33-34 % отн.), разнится и составляет 6,5 и 10,6 % мас. соответственно. При этом в средней молекуле АЗН содержится на 5 ароматических циклов

больше, чем в АУН. По всей видимости, это оказывает решающее влияние на максимальный выход «кокса» в процессе термолитиза АЗН на второй ступени.

Таблица 3 – Макрокомпонентный состав продуктов термолитиза асфальтенов (% мас.)

Компонент	Объект исследования и температура термолитиза, °С								
	АЗН			АКБ			АУН		
	120	230	290	120	230	290	120	230	290
Газ	1,2	2,6	5,2	0,7	3,9	5,1	0,6	3,9	7,7
Масла	2,0	13,6	15,8	2,4	14,7	14,8	1,6	11,2	10,9
Смолы	2,8	4,9	1,4	10,1	8,7	1,5	11,2	8,7	1,5
Асфальтены	94,0	62,3	2,8	86,8	57,4	7,0	86,6	56,3	0,6
«Кокс»	0,0	10,6	37,1	0,0	2,1	29,0	0,0	6,5	35,6
Суммарное содержание продуктов термолитиза на каждой ступени соответствует содержанию асфальтенов на предыдущей ступени									

Термолитиз асфальтенов при температуре 290 °С. Степень превращения асфальтенов на третьей ступени термолитиза составляет не менее 93 %. Это связано с образованием значительного количества коксоподобных продуктов, выход которых в ряду АКБ→АУН→АЗН возрастает с 29,0 до 37,1 % мас. Очевидно, повышенный фактор ароматичности АУН и АЗН обуславливает их большую склонность к образованию «кокса» в процессе термолитиза при 290 °С. Низкий выход смол при деструкции всех исследуемых объектов (не более 1,5 % мас.) предположительно связан с их мгновенными превращениями в низкомолекулярные (газ и масла) и коксоподобные продукты. На третьей ступени термолитиза АЗН и АКБ впервые генерируют практически равные количества низкомолекулярных продуктов. Так, выход газа и масел для АЗН составляет 5,2 и 15,8 % мас., для АКБ – 5,1 и 14,8 % мас. соответственно. В продуктах термодеструкции АУН содержание газа выше (7,7 % мас.), а содержание масел ниже (10,9 % мас.).

Проведение термодеструкции на четвертой ступени при 360 °С не представлялось возможным ввиду малого количества остаточных асфальтенов после термолитиза при 290 °С.

Корреляционный анализ суммарного выхода газа в процессе ступенчатого термолитиза асфальтенов и структурно-групповых параметров их исходных молекул не выявил связи между содержанием образующихся газообразных продуктов и строением асфальтеновых молекул. Так, доля газа в термолитизатах АЗН, АКБ и АУН составляет 9,0, 9,7 и 12,2 % мас. соответственно (рисунок 3). Однако доля остаточных АУН после термолитиза при 290 °С не превышает 0,6 % мас., тогда как для АЗН и АКБ эти значения составляют 2,8 и 7,0 % мас. соответственно. Следовательно, АЗН и АКБ при дальнейших термических превращениях способны генерировать дополнительное количество газообразных продуктов, в результате чего при максимальной степени превращения всех исследуемых асфальтенов суммарный выход газа в продуктах их ступенчатого термолитиза будет сопоставим.

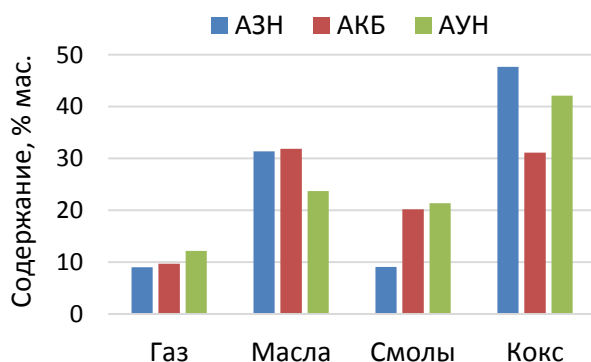


Рисунок 3 – Состав продуктов ступенчатого термолитиза асфальтенов

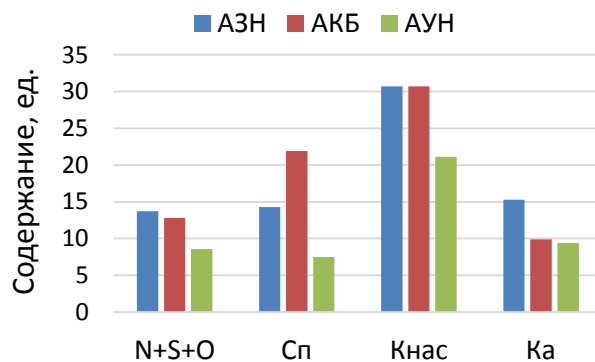


Рисунок 4 – Структурно-групповые параметры средних молекул исходных асфальтенов

Суммарное содержание масел в продуктах термоллиза АЗН и АКБ практически равное и составляет 31,4 и 31,9 % мас. соответственно, тогда как для АУН не превышает 24 % мас. Эти данные коррелируют с количеством нафтеновых колец в средних молекулах исследуемых асфальтенов (рисунок 4). Вероятно, распад и отщепление нафтеновых фрагментов вносят существенный вклад в образование масляных продуктов термоллиза асфальтенов. Безусловно, и повышенное $C_{\text{п}}$ в молекулах АЗН и АКБ способствует увеличению выхода масел в процессе их ступенчатого термоллиза по сравнению с АУН. Кроме того, наблюдается соответствие между выходом масел и содержанием гетероатомов в составе асфальтенов. Очевидно, прямой зависимости между данными значениями быть не может, однако следует помнить, что связи $C\text{--}Het$ и $Het\text{--}Het$ (Het – гетероатом) в неароматических структурах гораздо слабее, нежели $C\text{--}C$. В связи с этим увеличение содержания гетероатомов в составе асфальтенов может снижать их термическую стабильность и повышать реакционную способность с образованием значительных количеств низкомолекулярных компонентов. Обращает на себя внимание сходное суммарное содержание смол в продуктах термоллиза АКБ и АУН (20,2 и 21,4 % мас. соответственно) и практически равное количество ароматических колец в структуре их средних молекул (9,9 и 9,4 ед. соответственно). При этом в процессе ступенчатого термоллиза АЗН образуется в 2 раза меньше смолистых веществ, чем при термоллизе АКБ и АУН. Возможно, повышенное содержание ароматических колец в молекулах АЗН, по сравнению с молекулами АКБ и АУН (таблица 2), способствует снижению выхода смол термоллиза и увеличению выхода «кокса», наибольшее содержание которого обнаружено в продуктах ступенчатого термоллиза АЗН (47,7 % мас.). Таким образом, с увеличением количества ароматических циклов в молекулах асфальтенов увеличивается их склонность к превращению в нерастворимые высокомолекулярные компоненты при термоллизе до 290 °С. Однако, несмотря на практически равное значение K_a для средних молекул АКБ и АУН, доля «кокса» в продуктах их термоллиза различна и составляет 31,1 и 42,1 % мас. Очевидно, что в случае с АКБ решающую роль играет богатое алкильное обрамление их молекул, которое препятствует образованию коксоподобных продуктов и обуславливает их наименьший выход.

В процессе термоллиза асфальтенов их средняя ММ возрастает вплоть до последней ступени, после чего наблюдается уменьшение ММ практически в 2 раза (таблица 4). Несмотря на то что данные по структурно-групповому составу асфальтенов после термоллиза при 290 °С получены лишь для АКБ можно предположить, что такая закономерность будет характерна и для остальных объектов исследования. Это связано с превращением наиболее сложной высокомолекулярной части асфальтенов в нерастворимые коксоподобные продукты, тогда как низкомолекулярная фракция образует остаточные асфальтены и сохраняет способность растворяться в $CHCl_3$. В связи с низким содержанием остаточных АЗН и АУН после 290 °С проведение структурно-группового анализа этих образцов не представлялось возможным.

В процессе термоллиза АУН, АЗН и АКБ до 230 °С их средние ММ увеличиваются на 690, 895 и 1230 а.е.м. соответственно, что коррелирует с количеством атомов углерода в парафиновых структурах исходных молекул, составляющим 7,5, 14,3 и 21,9 ед. соответственно. Это свидетельствует о ключевой роли реакций рекомбинации макрорадикалов в увеличении ММ асфальтенов при термоллизе до 230 °С посредством сшивки алкильных фрагментов. Снижение ММ АЗН после первой ступени термоллиза, не укладывающееся в общие тенденции, может быть обусловлено повышенной термической стабильностью, которую проявили АЗН при 120 °С. Это позволяет предположить, что деструкция их молекул протекает без существенного развития радикально-цепных реакций и незначительного влияния сшивки макрорадикалов на структуру остаточных асфальтенов. Подтверждением этому является неизменное количество ароматических колец в структуре АЗН (15-16 ед.) после первой ступени термоллиза.

По данным элементного состава асфальтенов видно, что на первой ступени отношение $N/C_{\text{ат}}$ практически не меняется (таблица 4). Последующие превращения асфальтенов приводят к уменьшению данного параметра на 0,05-0,11, и для АКБ после термоллиза при 290 °С отношение $N/C_{\text{ат}}$ составляет 0,84. Содержание N во всех объектах исследования имеет тенденцию к увеличению в процессе ступенчатого термоллиза. Это связано с тем, что N, как правило,

находится в структуре стабильных ароматических фрагментов асфальтеновых молекул. Содержание S в процессе термолиза асфальтенов при 120 °С несколько снижается, тогда как на второй ступени возрастает и превышает значения, характерные для исходных молекул, на 0,62-0,73 % мас. Содержание O в асфальтенах снижается на каждой последующей ступени термолиза. Наиболее значительное снижение доли O наблюдается для обогащенных им АКБ и АЗН (на 2,87 и 2,22 % мас. соответственно), для АУН содержание O уменьшилось лишь на 0,82 % мас.

Таблица 4 – Изменение структурно-группового состава асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза

Параметр	Объект исследования и температура термолиза, °С									
	АЗН			АКБ				АУН		
	исх	120	230	исх	120	230	290	исх	120	230
ММ, а.е.м.	2565	2155	3460	2040	2840	3270	1600	1600	1985	2290
Элементный состав, % мас.										
H/C _{ат}	1,11	1,11	1,00	1,13	1,12	1,05	0,84	1,12	1,11	1,06
N	1,76	1,75	2,04	1,39	1,31	1,63	1,84	1,16	1,13	1,24
S	5,05	4,97	5,76	5,35	5,01	6,08	5,88	3,00	2,98	3,62
O	6,87	5,48	4,65	6,02	5,87	3,19	4,40	4,41	4,22	3,59
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.										
f_a	32,8	41,8	48,2	26,3	40,1	46,9	49,0	34,0	38,6	48,4
f_n	58,7	52,3	47,9	57,5	53,0	48,7	48,1	59,3	55,2	46,8
$f_{\text{н}}$	8,5	5,9	3,9	16,2	6,9	4,4	2,9	6,7	6,2	4,8
Количество циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах, ед.										
K _а	15,3	15,7	29,6	9,9	19,8	26,9	13,7	9,4	13,2	19,1
K _{нас}	30,7	18,2	30,5	30,7	24,3	28,1	23,5	21,1	22,2	18,2
C _п	14,3	8,6	9,0	21,9	13,0	9,9	3,2	7,5	8,5	7,7

Изменение содержания углерода в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов свидетельствует об увеличении их фактора ароматичности и снижении доли нафтеновых и алифатических структур в процессе ступенчатого термолиза. По данным таблицы 4 видно, что чем богаче алкильное обрамление исходных асфальтенов, тем значительнее снижение f_n на первой ступени термолиза. Так, содержание алкильного углерода в АКБ уменьшилось на 9,3 % отн., тогда как в АЗН и АУН – на 2,6 и 0,5 % отн. соответственно. В процессе дальнейшей термодеструкции при 230 °С значение f_n для всех асфальтенов становится сходным и составляет 3,9-4,8 % отн. Наряду с уменьшением содержания алкильных фрагментов, в процессе термолиза также снижается доля нафтеновых структур. Термолиз при 120 °С приводит к снижению доли нафтенового углерода в АЗН, АКБ и АУН на 6,5, 4,5 и 4,1 % отн. соответственно. Вторая ступень термолиза характеризуется дополнительным снижением f_n , в результате чего содержание насыщенных циклических структур в остаточных асфальтенах уменьшается до 46,8-48,7 % отн. В процессе ступенчатого термолиза асфальтены подвержены существенному увеличению фактора ароматичности. Так, на первой ступени термолиза f_a АКБ, АЗН и АУН возрастает на 13,8, 9,0 и 4,6 % отн., в результате чего после 120 °С значения f_a для всех объектов исследования становятся сходными (38,6-41,8 % отн.). Содержание углерода в ароматических фрагментах молекул АЗН, АКБ и АУН в процессе термолиза при 230 °С увеличилось более чем на 7 % отн. и составляет 48,2, 46,9 и 48,4 % отн. соответственно. Таким образом, в процессе ступенчатого термолиза значения фактора ароматичности для асфальтенов различной структурной организации, так же, как и значения f_n и $f_{\text{н}}$, стремятся к единым величинам. Это приводит к тому, что первоначальные различия в распределении атомов углерода по структурным фрагментам молекул асфальтенов практически полностью

«стираются» на второй ступени термодеструкции. В связи с этим изменение соотношения насыщенных структур (f_n+f_n) к ароматическим (f_a) в составе молекул асфальтенов снижается практически в 2 раза (рисунок 5). Термолиз АКБ при 290 °С способствует небольшому изменению структуры углеродного скелета их молекул, что можно считать справедливым и для остальных объектов исследования.

Полагая, что разрушение нафтеновых циклов и алифатических фрагментов в молекулах асфальтенов обуславливает образование низкомолекулярных продуктов (НМП) – газа, масел и смол, а ароматические структуры ответственны за формирование высокомолекулярных продуктов (ВМП) – вторичных асфальтенов и «кокса» представляет интерес оценка влияния отношения $(f_n+f_n)/f_a$ на отношение НМП/ВМП на каждой ступени термолиза. В процессе термолиза асфальтенов наблюдается закономерное увеличение соотношения НМП/ВМП, свидетельствующее о повышении вклада газа, масел и смол в состав продуктов деструкции (рисунок 6) и снижение соотношения $(f_n+f_n)/f_a$. Однако характер изменения сопоставляемых величин до 230 °С различен, что указывает на отсутствие прямой зависимости состава продуктов термолиза асфальтенов от распределения атомов углерода в структуре их молекул. Следовательно, термическая стабильность и реакционная способность асфальтенов до 230 °С в большей степени зависят не от структуры углеродного скелета молекул, а от количества в их составе лабильных гетероатомных фрагментов, склонных разрушаться при низких температурах.

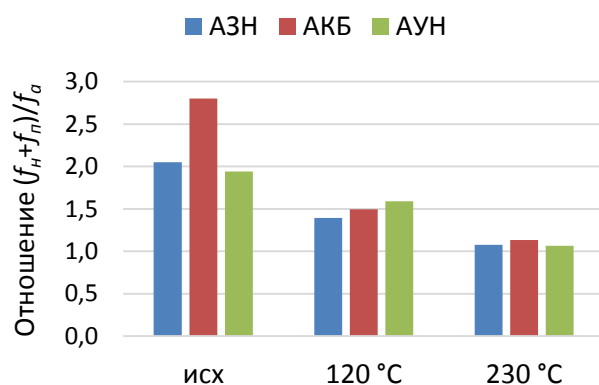


Рисунок 5 – Изменение отношения $(f_n+f_n)/f_a$ в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов

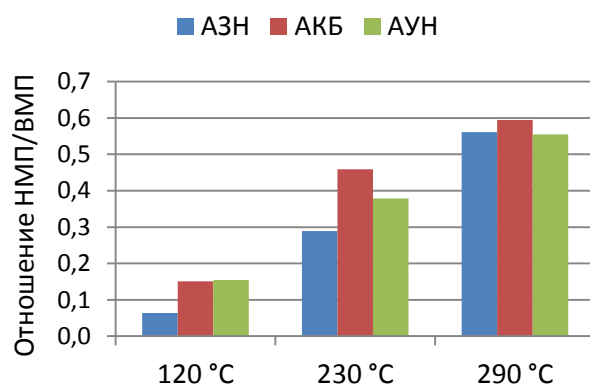


Рисунок 6 – Изменение отношения НМП/ВМП в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов

Обратная картина наблюдается на третьей ступени термолиза, где значения параметра $(f_n+f_n)/f_a$ в ряду АЗН→ АКБ→ АУН изменяются аналогично изменению отношения НМП/ВМП. Это указывает на доминирующее влияние распределения атомов углерода по структурным фрагментам асфальтеновых молекул на состав продуктов термодеструкции. Вероятно, при 290 °С значительной становится деструкция не только гетероатомных, но и насыщенных углеводородных структур.

В четвертой главе приведено углубленное исследование состава и структуры продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов, на основании которого предложены возможные пути и причины их образования при различных температурах.

Состав газообразных продуктов термолиза асфальтенов. Содержание углеводородных газов на первой ступени деструкции отражает состав и структуру алифатических фрагментов молекул асфальтенов. Так, максимум молекулярно-массового распределения (ММР) газообразных углеводородов (УВ) в продуктах термолиза АУН, АЗН и АКБ при 120 °С приходится на компоненты C_1 - C_3 (более 75 % мас.), C_4 - C_5 (более 50 % мас.) и C_6 - C_7 (более 95 % мас.) соответственно. Полученные данные согласуются с количеством атомов углерода в парафиновых фрагментах исходных молекул асфальтенов. Деструкция асфальтенов при более высоких температурах приводит к образованию углеводородных газов схожего состава, который на третьей ступени термолиза характеризуется идентичным ММР для всех

исследуемых объектов с подавляющим преобладанием компонентов C_1 - C_4 (более 95 % мас.). Это связано с тем, что после термоллиза при 230 °С молекулы асфальтенов становятся схожими по структурно-групповым параметрам, имеют бедное алкильное обрамление и поэтому при 290 °С генерируют одинаковый набор газообразных УВ. Отличительной особенностью состава газообразных продуктов термоллиза асфальтенов на третьей ступени является наличие 1,3-бутадиена, являющегося маркером распада шестичленных насыщенных колец. Следовательно, при 290 °С становится возможным распад циклических структур.

Среди неуглеводородных газов на первой ступени термоллиза обнаружены следовые количества CO_2 и H_2S , свидетельствующие о деструкции гетероатомных фрагментов асфальтенов при 120 °С. Последующее термическое разложение асфальтенов при 230 °С приводит к образованию значительных количеств неуглеводородных газообразных компонентов, что свидетельствует об интенсивном распаде лабильных гетероатомных фрагментов их молекул на второй ступени термоллиза. При этом содержание H_2S в термоллизатах асфальтенов при 230 °С не превышает 2,5 % мас., тогда как О-содержащие компоненты (CO и CO_2), суммарное содержание которых составляет 15-28 % мас. с преобладанием диоксида углерода, вносят существенный вклад в состав газообразных продуктов термоллиза (рисунок 7). Таким образом, деструкция О-содержащих фрагментов асфальтеновых молекул в наибольшей степени определяет их термическую стабильность и реакционную способность при 230 °С по сравнению с S-содержащими фрагментами. В продуктах термоллиза асфальтенов при 290 °С обнаружено наибольшее количество H_2S по сравнению с предыдущими ступенями, тогда как доля О-содержащих компонентов на третьей ступени деструкции на 6-15 % мас. ниже, чем на второй, при этом CO_2 также преобладает. Следовательно, распад S-содержащих фрагментов начинает играть важнейшую роль в термических превращениях асфальтенов при 290 °С, в то время как влияние О-содержащих структур на их реакционную способность значительно снижается. В газах термоллиза асфальтенов на второй ступени содержание CO , как и CO_2 , существенно разнится, тогда как при 290 °С концентрации О-содержащих газов очень близки. Это может обуславливаться нивелированием различий в молекулярной структуре асфальтенов, в т. ч. в О-содержащих фрагментах, на второй ступени. Следует отметить, что в процессе ступенчатого термоллиза максимальные количества неуглеводородных газов генерируют наиболее обогащенные гетероатомами АЗН и АКБ.

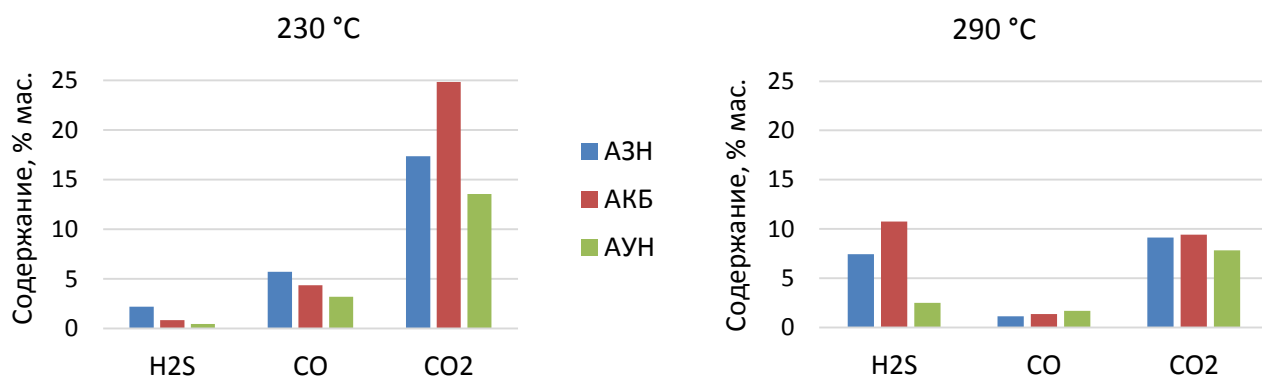


Рисунок 7 – Содержание H_2S , CO и CO_2 в составе газообразных продуктов термоллиза асфальтенов при 230 и 290 °С

В продуктах термоллиза асфальтенов обнаружен H_2 , содержание которого на второй ступени для всех объектов колеблется в узком диапазоне 0,08-0,12 % мас., а на третьей ступени составляет 0,35-0,46 % мас. Наличие H_2 обусловлено распадом насыщенных структур и конденсацией ароматических циклов.

Особенности состава масел в продуктах термоллиза асфальтенов. При исследовании состава масел термоллиза асфальтенов в интервале температур 120-290 °С необходимо учитывать влияние соединений, соосажденных в процессе выделения асфальтенов из нефти. Путем многократного переосаждения исследуемых объектов установлено, что «захваченные»

асфальтенами компоненты представлены главным образом смолистыми веществами, а их содержание составляет не более 2 % мас. Анализ состава масел ступенчатой термодеструкции асфальтенов показал, что циклопентан, дифенил, тетралин, флуорен и тетрациклические ароматические УВ, а также алкилпроизводные каждого из перечисленных соединений образуются лишь на первой ступени термолиза асфальтенов и характеризуются низкими концентрациями, как правило, не превышающими 0,5 % отн. Это позволяет сделать вывод о том, что данные компоненты не являются структурными фрагментами молекул асфальтенов.

В составе масел всех термолизатов идентифицированы алканы, алкены, нафтеновые и ароматические УВ, бензотиофены (БТ) и дибензотиофены (ДБТ). Основными компонентами масел в продуктах деструкции исследуемых асфальтенов являются алкены и алканы. Их суммарное содержание составляет не менее 80 % отн. на каждой ступени термолиза. Доля нафтеновых УВ, как правило, не превышает 2 % отн. Различия наблюдаются в содержании ароматических компонентов. При 120 °С они преобладают в маслах термолиза АКБ. Так, например, концентрации АБ и ФН в термолизате АКБ в 2-4 раза выше, чем в маслах термолиза остальных объектов, а содержание НФ – более чем в 6 раз (рисунок 8). АЗН генерируют максимальное количество ароматических соединений при 230 °С. При этом в их составе содержание каждой идентифицированной группы компонентов выше, чем в продуктах термолиза АКБ и АУН. На третьей ступени АБ и ФН отсутствуют в маслах термолиза АКБ и АЗН, в то время как деструкция АУН сопровождается образованием 7,5 % отн. моноциклических и 1 % отн. трициклических ароматических УВ. Следует отметить, что БТ преобладают над ДБТ в маслах всех термолизатов. Повышенный вклад ароматических соединений в состав масел термолиза асфальтенов может быть обусловлен интенсивной деструкцией их молекул с отщеплением большого количества периферийных фрагментов. Установленный факт протекания данного этапа превращений для каждого из объектов на разных ступенях термолиза подтверждает различия в химической природе и структурной организации молекул исследуемых асфальтенов.

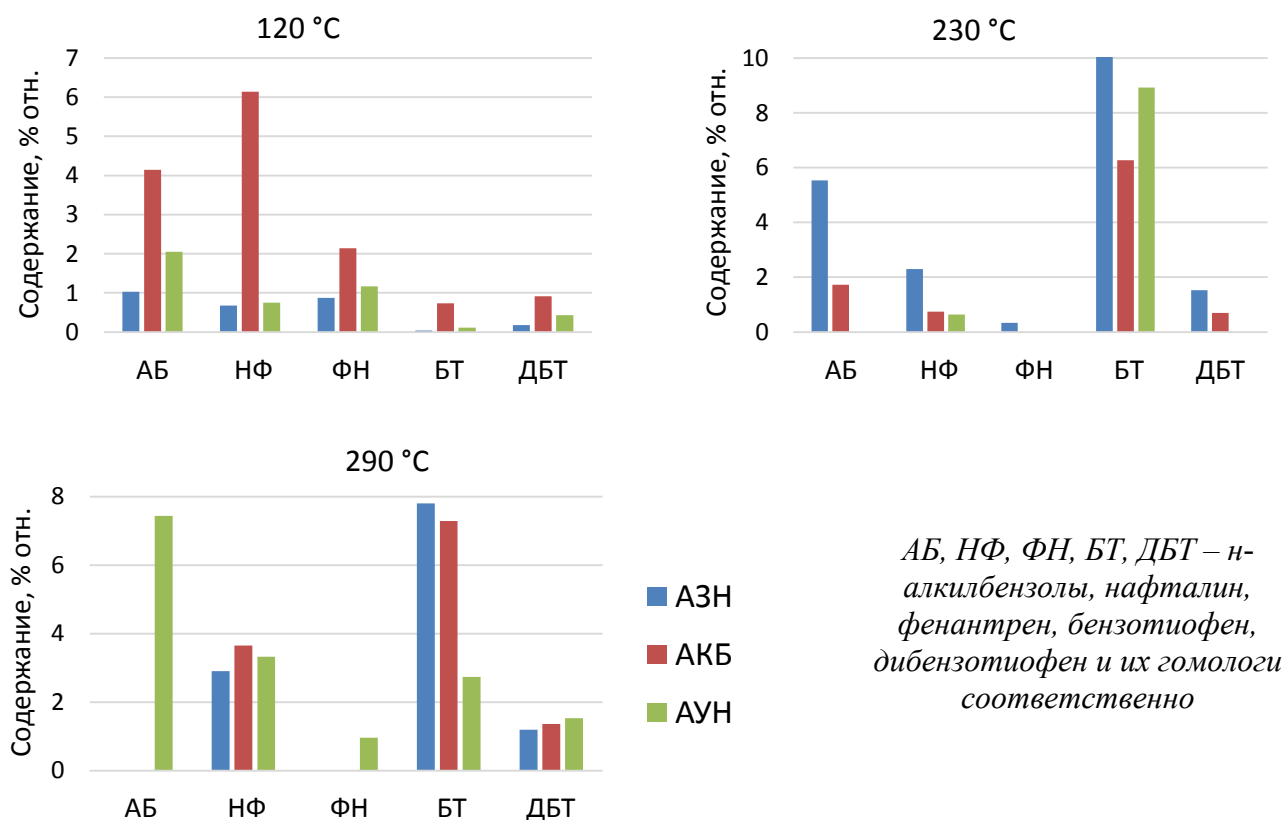


Рисунок 8 – Содержание ароматических компонентов в маслах ступенчатого термолиза асфальтенов

Состав и структура смолистых продуктов термоллиза асфальтенов. Смолы, выделенные из продуктов термоллиза всех исследуемых объектов на первой ступени, обладают близкими значениями средней ММ (955-1050 а.е.м.) и фактора ароматичности (38,1-39,2 % отн.). При этом смолы термоллиза АЗН ($C_{120}АЗН$) характеризуются наибольшим значением f_n , составляющим 21,4 % отн. (таблица 5), что подтверждает повышенную стабильность АЗН на первой ступени термоллиза. АКБ, характеризующиеся высокой конверсией при 120 °С, напротив, генерируют смолистые вещества ($C_{120}АКБ$) с бедным алкильным обрамлением. Смолы термоллиза АУН ($C_{120}АУН$) занимают промежуточное место между АКБ и АЗН по содержанию атомов углерода в насыщенных структурах. В процессе термоллиза на второй ступени молекулы асфальтенов распадаются на меньшие по размеру осколки, в результате чего ММ смолистых продуктов деструкции при 230 °С в 1,5-2 раза ниже, чем у смол, полученных на первой ступени термоллиза. При этом во всех образцах смол значения f_a близки и находятся в интервале 33,9-36,7 % отн. Содержание углерода в алкильных фрагментах смолистых продуктов термоллиза АКБ ($C_{230}АКБ$) и АУН ($C_{230}АУН$) при 230 °С не превышает 6 % отн., что обусловлено как высокой конверсией этих асфальтенов, так и пониженным в них содержанием алифатического углерода после первой ступени термоллиза. Значение f_n в смолах термоллиза АЗН ($C_{230}АЗН$) составляет 21,5 % отн., что указывает на сохранение целостности большинства алкильных фрагментов при деструкции АЗН. Доля нафтового углерода в $C_{230}АКБ$ и $C_{230}АУН$ составляет около 60 % отн. тогда как для $C_{230}АЗН$ это значение на 20 % отн. ниже.

Ввиду низкого содержания смол, образующихся при 290 °С, проведение их структурно-группового анализа не представлялось возможным.

Таблица 5 – Структурные параметры смолистых продуктов ступенчатого термоллиза асфальтенов

Параметр	Объект исследования и температура термоллиза, °С					
	АЗН		АКБ		АУН	
	120	230	120	230	120	230
ММ, а.е.м.	955	615	1050	595	1000	530
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.						
f_a	38,8	36,7	38,1	33,9	39,2	34,4
f_n	39,8	41,8	56,5	60,6	47,6	59,8
f_n	21,4	21,5	5,4	5,5	13,2	5,8

По данным элементного анализа содержание N во всех образцах смол, полученных при 120 °С, сопоставимо с содержанием N в соответствующих исходных асфальтенах либо несколько превышает его (рисунок 9а). Доля S в смолах термоллиза на 0,40-0,55 % мас. ниже, чем в исходных асфальтенах, а доля O существенно выше (разница может превышать 1 % мас.). Следует отметить, что АЗН и $C_{120}АЗН$ практически не различаются по содержанию S и O. Это подтверждает относительно низкую реакционную способность АЗН при 120 °С. Сравнение элементного состава асфальтенов после первой ступени термоллиза ($АЗН_{120}$, $АКБ_{120}$, $АУН_{120}$) и смолистых продуктов их деструкции при 230 °С показало, что изменения в содержании N и O коррелируют, но имеют различную направленность (рисунок 9б). Так, доля N и O в $АЗН_{120}$ выше, чем в $C_{230}АЗН$, тогда как $АКБ_{120}$ и $C_{230}АКБ$ характеризуются близким содержанием этих гетероатомов. В отличие от них, содержание N и O в $АУН_{120}$ существенно ниже, чем в смолах их термоллиза. Симбатное изменение содержания N и O свидетельствует о наличии в структуре асфальтенов термически стабильных N- и O-содержащих функциональных групп, которые при термоллизе переходят в состав смол или остаются в структуре асфальтенов. Содержание S во всех C_{230} , как правило, выше, чем в асфальтенах, полученных на первой ступени термоллиза.

Таким образом, смолистые продукты термоллиза – это структурные фрагменты молекул асфальтенов, обогащенные гетероатомами и имеющие в своем составе мощные электроноакцепторные функциональные группы, которые способны существенно дестабилизировать наиболее слабые связи, снижая их энергию и создавая условия для термодеструкции асфальтенов при низких температурах.

(a)

(б)

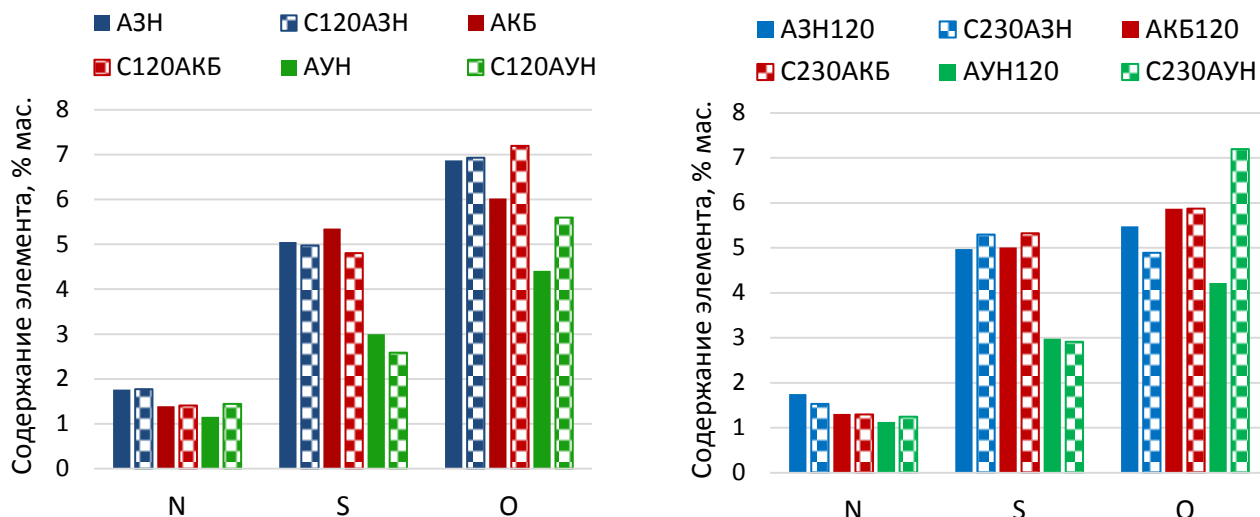


Рисунок 9 – Сравнительная характеристика элементного состава асфальтенов и смол их термолиза при 120 (а) и 230 °С (б)

Характеристика нерастворимых продуктов термолиза асфальтенов. Анализ элементного состава коксоподобных продуктов термолиза АЗН и АУН при 230 °С ($K_{230}АЗН$ и $K_{230}АУН$) показал, что соотношение $H/C_{ат}$ в них выше (0,80 и 0,95), чем в «коксах», полученных при 290 °С (0,60 и 0,59). Следовательно, $K_{230}АЗН$ и $K_{230}АУН$ содержат в своей структуре значительное количество насыщенных фрагментов. Из рисунка 10а следует, что содержание N и O в $K_{230}АЗН$ и $K_{230}АУН$ превышает их содержание в $АЗН_{120}$ и $АУН_{120}$ на 0,6-0,7 и 1,8-3,7 % мас. соответственно. При этом доля S в «коксах» либо ниже, либо остается на уровне асфальтенов. Сравнительный анализ элементного состава асфальтенов, термолизированных при 290 °С ($АЗН_{230}$, $АКБ_{230}$ и $АУН_{230}$), и образующихся коксоподобных продуктов ($K_{290}АЗН$, $K_{290}АКБ$ и $K_{290}АУН$) показывает, что содержание N и O в «коксах» выше, а содержание S ниже также как и на второй ступени термолиза (рисунок 10б). Однако разница между содержанием N и O в K_{290} и соответствующих асфальтенах менее заметна (на 0,3-0,5 и 0,5-0,6% мас. соответственно), а разница в содержании S более существенна, чем между содержанием этих гетероатомов в K_{230} и асфальтенах после первой ступени термолиза.

(a)

(б)

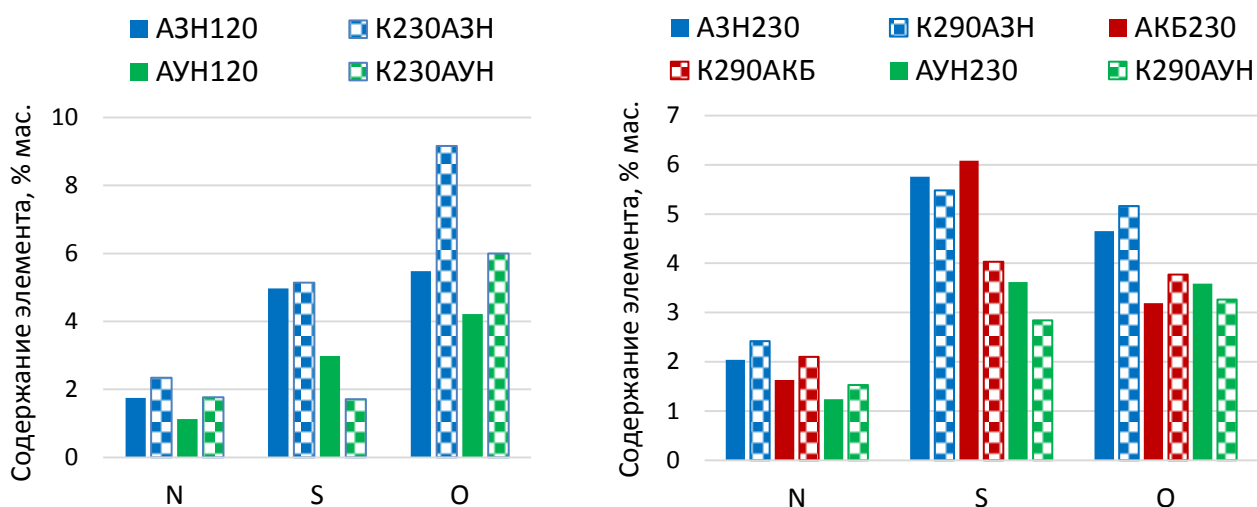


Рисунок 10 – Характеристика элементного состава асфальтенов и нерастворимых продуктов их термолиза при 230 °С (а) и 290 °С (б)

Полученные данные указывают на способность стабильных N- и O-содержащих функциональных групп оказывать влияние на процесс формирования нерастворимых продуктов термодеструкции асфальтенов до 290 °С. Вероятно, структурные фрагменты асфальтеновых молекул, обогащенные N и O, в большей степени склонны к межмолекулярным взаимодействиям и вероятность их участия во вторичных реакциях с образованием «кокса» выше. При этом S-содержащие фрагменты не накапливаются в коксоподобных продуктах ступенчатого термолиза асфальтенов. Таким образом, низкотемпературный «кокс» не является высококарбонизированным веществом. Значительное содержание водорода и гетероатомов в коксоподобных продуктах термолиза указывает на то, что они имеют асфальтеноподобное строение и, следовательно, должны обладать способностью генерировать широкий набор низкомолекулярных соединений при более высоких температурах. Для подтверждения данного предположения проведен последовательный ступенчатый флэш-пиролиз K₂₉₀АУН при температурах 500 и 750 °С.

Анализ состава летучих продуктов флэш-пиролиза K₂₉₀АУН показал, что при 500 °С образуется значительное количество низкомолекулярных соединений, в составе которых присутствуют ациклические, нафтеновые и ароматические УВ, бензо- и дибензотиофены (таблица 6).

Таблица 6 – Состав продуктов флэш-пиролиза K₂₉₀АУН (% отн.)

Температура, °С	Группа соединений							
	Ациклические УВ	Нафтеновые УВ	АБ	НФ	ФН	БТ	ДБТ	ПАУ
500	65,4	5,3	15,7	2,0	2,2	7,0	2,0	0,4
750	28,7	1,5	50,3	8,8	1,9	5,5	2,3	0,8
Ациклические УВ – алкены и алканы; нафтеновые УВ – циклогексаны, терпаны и стераны; ПАУ – тетра- и пентациклические ароматические УВ								

Большую часть идентифицированных соединений (65,4 % отн.) составляют ациклические УВ с преобладанием в них алканов. Это подтверждает наличие в структуре низкотемпературного «кокса» значительного количества насыщенных фрагментов, которые при 500 °С подвергаются интенсивной деструкции. При повышении температуры флэш-пиролиза в составе летучих продуктов резко меняется соотношение ациклических и ароматических компонентов. В продуктах термодеструкции K₂₉₀АУН при 750 °С более чем в 2 раза повышается содержание ароматических УВ, среди которых преобладают АБ (50,3 % отн.), представленные главным образом толуолом, ксилолом и пропилбензолом.

Возможные пути и причины деструкции асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза. При выявлении химической природы ковалентных связей, подверженных распаду в процессе термолиза асфальтенов на каждой ступени, следует основываться на том, что в ряду ароматические → нафтеновые → алифатические УВ энергия разрыва связи С–С снижается. Кроме того, в органических молекулах связи С–Het и Het–Het, как правило, гораздо слабее, нежели С–С. Таким образом, именно деструкция гетероатомных алифатических фрагментов должна обуславливать разрушение асфальтенов на первых ступенях термолиза.

В процессе термолиза асфальтенов при 120 °С наблюдается образование следовых количеств H₂S и CO₂. Наличие CO₂ в продуктах термолиза асфальтенов на первой ступени обусловлено реакциями декарбоксилирования. Однако разрушение карбоксильных групп при столь низких температурах протекает через стадию образования карбоксилат-иона за счет переноса кислого протона на электроноакцепторную функциональную группу с последующим отщеплением двуокиси углерода¹. Следует отметить, что образование CO₂ посредством гомолитического распада связи С–С, показанной на рисунке 11, невозможно при 120 °С.

¹ Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – Пер. с англ. В. М. Демьянович, В. А. Смита под ред. И. К. Коробицкой. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.

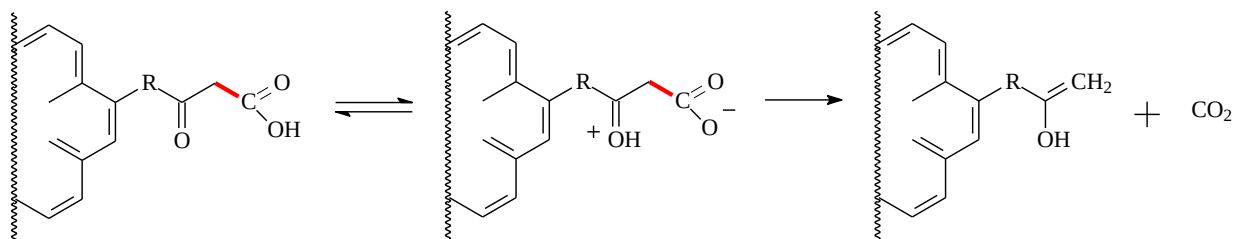
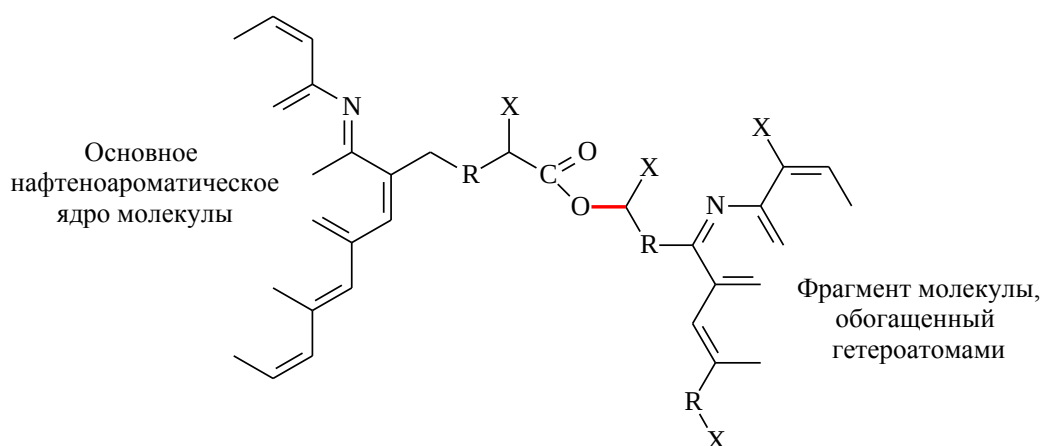


Рисунок 11 – Гипотетический механизм декарбоксилирования асфальтенов на первой ступени термолита

Не исключено, что образование CO_2 обусловлено разрушением сложноэфирных функциональных групп по связи $\text{C}-\text{O}$ за счет неравномерного распределения электронной плотности в молекулярном фрагменте асфальтенов в связи с наличием гетероатомных функциональных групп и конденсированных ароматических систем, обладающих отрицательными индуктивным и мезомерным эффектами, которые снижают энергию разрыва связей и создают условия для деструкции молекул асфальтенов при низких температурах (рисунок 12). Наличие дестабилизирующих групп подтверждается высоким содержанием гетероатомов, главным образом O , в составе асфальтенов, а также продуктов их термолита.



$X - \text{SO}, \text{COOH}, \text{COOR}, \text{OR}, \text{COR}, \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5$ и т. д.

Рисунок 12 – Гипотетический фрагмент молекулярной структуры асфальтенов, подверженный распаду сложноэфирной функциональной группы

Наличие описанных выше дестабилизирующих факторов справедливо и для других структурных фрагментов асфальтеновых молекул, имеющих слабую связь $\text{C}-\text{Het}$ или $\text{Het}-\text{Het}$, в частности, S -содержащую, на что указывает наличие следовых количеств H_2S в газообразных продуктах термолита асфальтенов при 120°C . Распад слабых связей $\text{S}-\text{S}$ в алифатических дисульфидах начинается при температурах менее 200°C ^{2,3}. Очевидно, деструкция именно дисульфидной связи определяет реакционную способность асфальтенов на первой ступени, а последующие превращения образующихся радикалов по цепному механизму обуславливают образование H_2S .

В качестве примера на рисунке 13 представлен гипотетический фрагмент молекулярной структуры асфальтенов, подверженный деструкции по связи $\text{S}-\text{S}$, дестабилизированной электроноакцепторными функциональными группами и нафтоароматическими системами.

² Voronkov, M. G. Thermal transformations of organic compounds of divalent sulfur / M. G. Voronkov, E. N. Deryagina // Russian chemical reviews. – 2000. – V. 69. – No 1. – P. 81–94.

³ Караулова, Е. Н. Химия сульфидов нефти / Е. Н. Караулова. – М.: Наука, 1970. – 202 с.

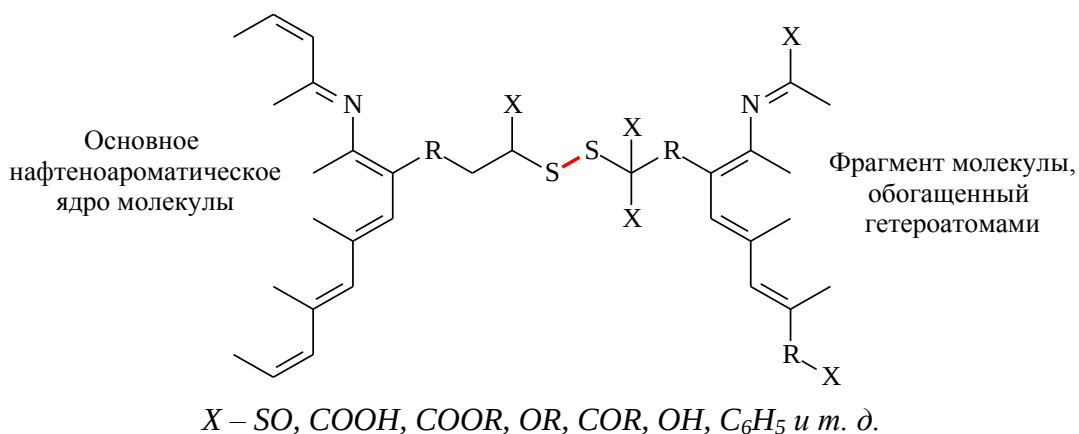


Рисунок 13 – Гипотетический фрагмент молекулярной структуры асфальтенов, подверженный распаду по связи S–S

В составе продуктов термолитиза асфальтенов на второй ступени обнаружены значительные количества H_2S , CO и CO_2 . Наличие H_2S и CO_2 обусловлено теми же факторами, что и на первой ступени термолитиза с единственным различием в том, что фрагменты асфальтеновых молекул, разрушающиеся при $230^\circ C$, менее дестабилизированы по сравнению с теми, что разрушаются на первой ступени термолитиза. Таким образом, на второй ступени термолитиза превращения асфальтенов обусловлены разрывом алифатических S- и O-содержащих фрагментов, которые были стабильны при $120^\circ C$. Наличие CO в продуктах термолитиза асфальтенов при $230^\circ C$ может быть связано с разрушением простых эфиров, находящихся в структуре асфальтенов (рисунок 14). Деструкция аналогичных сернистых структур, очевидно, способствует образованию H_2S на второй ступени термолитиза асфальтенов.

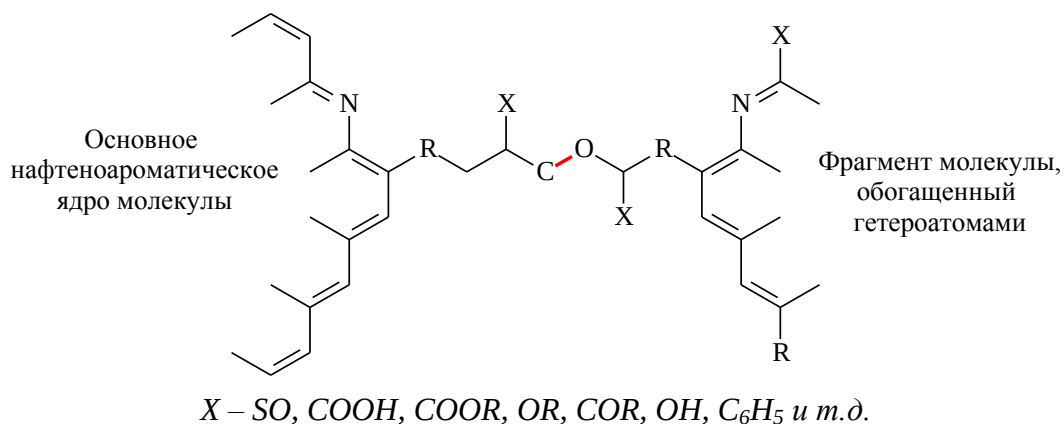


Рисунок 14 – Гипотетический фрагмент молекулярной структуры асфальтенов, подверженный распаду по связям C–O–C при $230^\circ C$

Основными дестабилизаторами молекулярных фрагментов асфальтенов являются O-содержащие функциональные группы. Об этом свидетельствует повышенное содержание O в асфальтенах и продуктах их термодеструкции. В связи с высоким содержанием CO и CO_2 в газах термолитиза на второй ступени можно предположить об отщеплении карбоксильных, карбонильных и производных от них функциональных групп по радикально-цепному механизму при гомолитическом распаде лабильной связи, которую они дестабилизировали (рисунок 15).

По изменению структурно-группового состава асфальтенов в процессе термолитиза видно, что их ММ и фактор ароматичности увеличиваются уже на первых ступенях. Исключая реакции дегидрирования и конденсации крупных циклических фрагментов в данных условиях, можно утверждать, что ключевую роль в трансформации асфальтенов играют процессы

разрушения алифатических структур с последующей рекомбинацией макрорадикалов посредством сшивки их алкильных заместителей (рисунок 16).

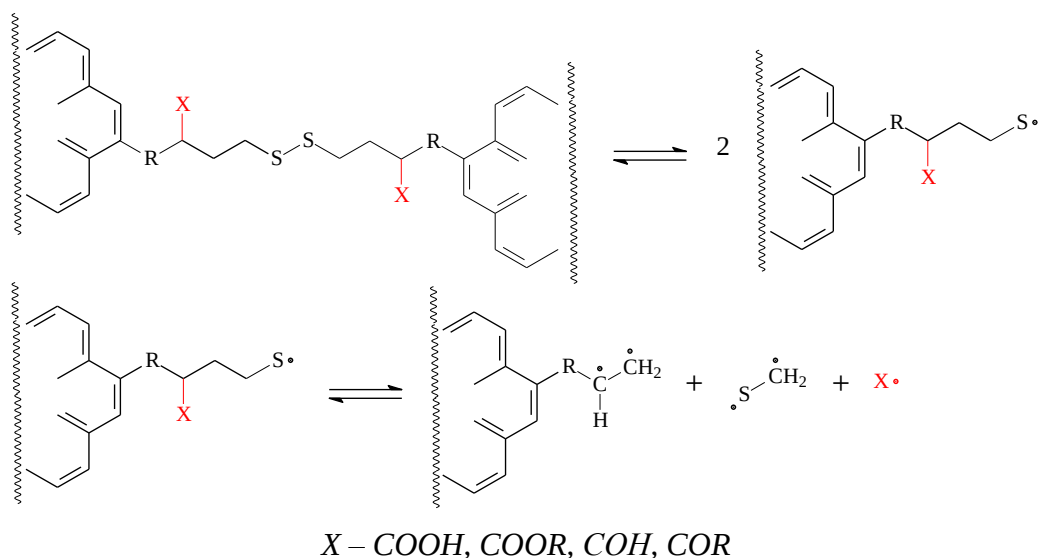


Рисунок 15 – Гипотетический механизм отщепления кислородсодержащих функциональных групп в процессе термолита асфальтенов при 230 °С

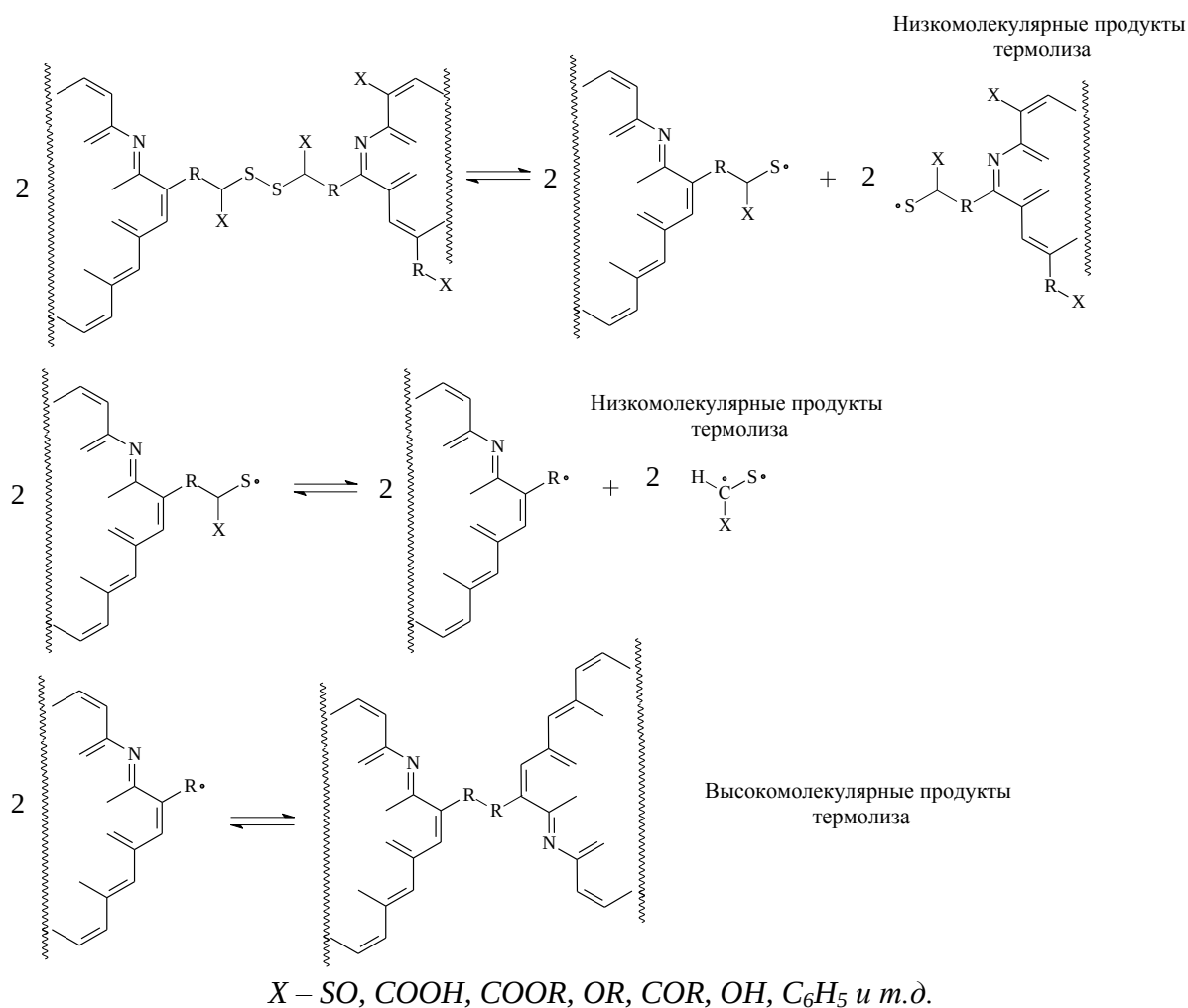


Рисунок 16 – Гипотетический механизм рекомбинации макрорадикалов, образующихся на первой ступени термолита

После второй ступени термолiza асфальтены имеют схожие структурно-групповые характеристики и дают практически одинаковый состав продуктов при 290 °С. При этом в газообразных продуктах термолiza на третьей ступени вклад неуглеводородных компонентов существенно ниже, чем при 230 °С. Это позволило сделать вывод о том, что превращения асфальтенов при 290 °С во многом обусловлены деструкцией углеродного скелета их молекул и при данной температуре, вероятно, возможен распад наиболее слабых дестабилизированных связей С–С в алифатических фрагментах. Особенностью состава газа термолiza на третьей ступени является наличие 1,3-бутадиена (маркер распада циклогексана) и повышенное содержание H₂S по сравнению с предыдущими ступенями термолiza, тогда как доля СО и СО₂ значительно снижается. Это свидетельствует о деструкции тиациклановых фрагментов в структуре асфальтеновых молекул (рисунок 17), так как разрушение циклогексановых колец в данных условиях затруднено термодинамически и если происходит, то в гораздо меньшей степени.

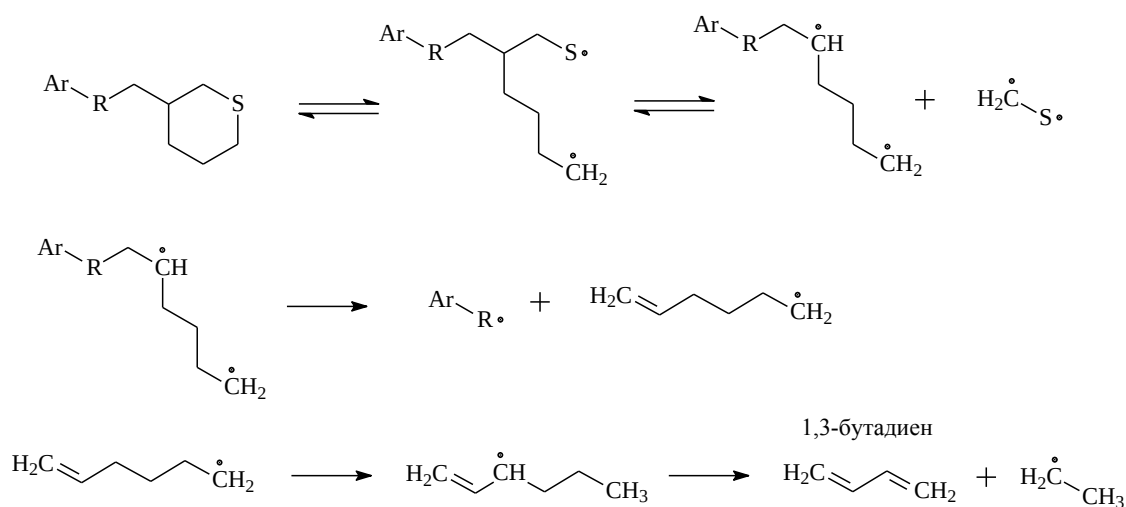


Рисунок 17 – Возможный механизм распада тиациклановых колец в процессе термолiza асфальтенов при 290 °С

В продуктах термолiza асфальтенов при 290 °С преобладают коксоподобные продукты, флэш-пиролиз которых при 500 °С показал, что они способны генерировать широкий набор низкомолекулярных соединений. Таким образом, молекулярная структура коксоподобных продуктов термолiza асфальтенов, полученных при 290 °С, представляет собой сшитые посредством относительно коротких алкильных цепей ароматические и нафтоароматические системы с различным числом колец. При 500 °С большинство насыщенных фрагментов молекул «кокса» разрушаются, а крупные макрорадикалы подвержены интенсивной конденсации. Однако состав продуктов последующего флэш-пиролиза коксоподобных продуктов термолiza асфальтенов при 750 °С свидетельствует о том, что их структура не является высококонденсированной и еще слабо напоминает структуру классического кокса термических процессов нефтепереработки.

Выводы

Впервые исследованы термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей различной химической природы методом ступенчатой термодеструкции и установлено, что

1. Асфальтены являются мощными инициаторами процесса крекинга нефтяного сырья при низких температурах. В процессе ступенчатого термолiza до 290 °С конверсия асфальтенов превышает 90 % с образованием более 50 % мас. низкомолекулярных компонентов, что необходимо учитывать при разработке новых и оптимизации существующих процессов переработки тяжелого углеводородного сырья.

2. Последовательный ступенчатый термолиз асфальтенов при 120 и 230 °С приводит к увеличению средней молекулярной массы их молекул в 1,3-1,6 раза за счет реакций рекомбинации макрорадикалов посредством алифатических заместителей. Асфальтены, обладающие повышенным числом атомов углерода в алкильных фрагментах молекул, склонны к наибольшему возрастанию молекулярной массы.

3. В процессе ступенчатого термолиза асфальтенов увеличивается их ароматичность и снижается содержание углерода в насыщенных структурах. Распределение атомов углерода в ароматических (47-48 % отн.), нафтеновых (47-49 % отн.) и парафиновых (4-5 % отн.) фрагментах молекул асфальтенов после 230 °С практически идентично и не зависит от состава и структуры исходных асфальтенов.

4. Увеличение в структуре молекул асфальтенов содержания гетероатомов, а также числа насыщенных циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах способствует увеличению выхода масел в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов до 290 °С, но не оказывает влияния на выход газообразных продуктов. Асфальтены, имеющие в структуре молекул наибольшее количество ароматических циклов, склонны генерировать минимальное количество смолистых веществ за счет наибольшего образования коксоподобных продуктов.

5. Реакционная способность асфальтенов до 230 °С определяется деструкцией слабых связей С–Het и Het–Het, находящихся в алифатических фрагментах и дестабилизированных электроноакцепторными функциональными группами и ароматическими структурами с развитой системой π -сопряжения. Серосодержащие фрагменты молекул асфальтенов главным образом подвержены распаду, тогда как кислородсодержащие преобладают в структуре дестабилизирующих функциональных групп.

6. Реакционная способность асфальтенов в интервале температур 230-290 °С определяется деструкцией углеродного скелета по наиболее слабым связям С–С в алифатических фрагментах и разрушением тиацикловых колец по связи С–S, тогда как разрушение кислородсодержащих фрагментов молекул асфальтенов оказывает минорное влияние на их термические превращения.

7. Коксоподобные продукты ступенчатого термолиза асфальтенов имеют асфальтеноподобную структуру и способны генерировать широкий набор низкомолекулярных насыщенных и ароматических углеводородов и гетероатомных соединений в процессе термолиза при 500 °С за счет интенсивной деструкции нафтеновых циклов и алкильных цепей.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Корнеев, Д. С. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолиза асфальтенов нефти Усинского месторождения / Д. С. Корнеев, В. Н. Меленевский, Г. С. Певнева, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 130-136.

2. Корнеев, Д. С. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения / Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева, А. К. Головки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 225-230.

3. Korneev, D. S. Study of the thermal stability of petroleum asphaltenes by differential scanning calorimetry / D. S. Korneev, G. S. Pevneva, A. K. Golovko // AIP Conference Proceeding. – 2018. – V. 2051. – P. 020134.

4. Корнеев Д. С. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С / Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева, А. К. Головки // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 101-117.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Анатолию Кузьмичу Головки, д.х.н., профессору Владимиру Родионовичу Антипенко за ценные советы при подготовке диссертационной работы. Автор выражает глубокую признательность и благодарность к.х.н. Галине Сергеевне Певневой, Наталье Геннадьевне Воронецкой, а также всему коллективу лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь и поддержку при выполнении исследований.