

УДК 665.642:547.912

ВЛИЯНИЕ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ МЕТАНОВОГО ТИПА

© 2016 г. Г. С. Певнева, Н. Г. Воронецкая, А. А. Гринько, А. К. Головки

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск

E-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 07.05.2015 г.

Изучены термические превращения нефтяных компонентов тяжелой нефти метанового типа и выделенных из нее масел (углеводородный концентрат), смеси масел и смол (мальтены), смеси масел и асфальтенов для оценки влияния смол и асфальтенов на направленность превращений углеводородов. Термолиз образцов проводили при 450°C в течение 2 ч в изотермическом режиме. Получены данные по материальному балансу процесса, проанализирован состав газообразных и жидких продуктов термолиза. Газообразные продукты термолиза состоят из водорода, углекислого газа и углеводородов C₁–C₅. Показано, что процесс термолиза всех образцов сопровождается новообразованием смол и асфальтенов. Анализируя динамику изменения углеводородного состава жидких продуктов термолиза, показано, что смолы в большей степени, чем асфальтены влияют на направленность протекания реакций крекинга углеводородов.

Ключевые слова: тяжелая нефть, термолиз, асфальтены, смолы, углеводороды, превращения.

DOI: 10.7868/S0028242116050154

Проблемы переработки тяжелого нефтяного сырья (тяжелых нефтей, природных битумов) обусловлены высоким содержанием в них высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол, асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Имея высокую молекулярную массу, эти соединения при переработке склонны к конденсации и образованию кокса. Это, а также наличие гетероатомов, способствует дезактивации катализаторов, в связи с чем достичь высокой глубины переработки тяжелых нефтей с помощью каталитических технологий сложно. Для решения проблемы по переработке тяжелого сырья предлагаются различные подходы с использованием термических процессов [1, 2].

Для моделирования реакций термического крекинга используют два подхода [3, 4]: первый основан на крекинге отдельных индивидуальных соединений или их смесей, что позволяет получать информацию о реакциях крекинга, которые используются для построения механистических моделей; второй подход основан на крекинге нефтяных фракций или нефтяных систем в целом. В связи со сложностью состава таких систем невозможно изучить кинетику реакций крекинга индивидуальных соединений, протекающих по радикально-цепному механизму, поэтому используется такой прием как “упрощение” состава

за счет объединения всех компонентов в однородные по термической стабильности классы. При этом определяются основные кинетические параметры, позволяющие построить эмпирические модели [3, 4].

Наиболее широко изучен термический крекинг насыщенных углеводородов (УВ). Работы в этом направлении велись, начиная с 30-х гг. прошлого столетия, и продолжают до настоящего времени. Для определения кинетических параметров реакций крекинга в качестве моделей использовались такие индивидуальные соединения как *n*-гексан, *n*-гексадекан, *n*-пентакозан, а также смеси *n*- и *изо*-алканов, содержащей 32 *n*-алкана и 46 *изо*-алканов [4–6]. Показано, что при крекинге генерируются новые низкомолекулярные насыщенные углеводороды, содержание образующихся аренов низкое [7, 8].

Крекинг ароматических УВ и его механизм изучен при пиролитических исследованиях этилбензола, *n*-бутилбензола, *n*-додецилбензола, 1,2,4-триметилбензола, полициклических алкиларенов и 9-метилфенантрена, как аналога метилароматики в нефтях, тетралина и 2-этилтетралина, как аналогов нафтеноароматических углеводородов [4, 5, 9–11]. Показано, что при крекинге смеси додецилбензола, 9-метилфенантрена и *n*-алкана C₂₅, додецилбензол является самым неустой-

чивым соединением среди этих компонентов, в то же время n - C_{25} разлагается быстрее, чем 9-метилфенантрен [7]. В работе [12] изучена термическая стабильность дибензотиофена.

Главной термической реакцией алкиларенов является деструкция боковой цепи по β -связи. Алкильные заместители в ароматических циклах легко отщепляются при термическом воздействии, т.к. энергия диссоциации связи $C-C$ в β -положении (68 ккал/моль) ниже, чем в среднем связи $C-C$ в алканах (~85 ккал/мол в зависимости от положения связи) [3]. Образовавшиеся радикалы способны инициировать реакции крекинга других соединений (напр., алканов). При крекинге алкиларенов образуются как насыщенные УВ, так и метилированные арены [3, 11]. В свою очередь метилированные арены подвергаются реакциям поликонденсации [8, 12, 13]. При крекинге метилированных аренов образуется мало газообразных продуктов, а в жидких продуктах преобладают высокомолекулярные арены. Продолжение термоллиза приводит к росту количества колец в молекуле полиаренов и снижается доля атомов водорода в молекуле. Дальнейшее увеличение размеров полиаренов приводит к снижению их растворимости и образованию твердых продуктов, нерастворимых в хлороформе [7]. В работах [9, 10] показано, что при термической деградации 1,2,4-триметилбензола при температурах 395–450°C протекают реакции деметилирования, образуются димеры и триароматические соединения.

При построении кинетических моделей крекинга углеводородов, входящих в состав нефтяных систем, необходимо учитывать реакционную способность УВ различных классов. В работе [3] изучено влияние алкилароматики на термическую стабильность и кинетику крекинга алканов на модельных смесях: чистый децилбензол, чистый гексадекан, смесь 20% децилбензола + 80% гексадекана и показано, что децилбензол оказывает ингибирующее действие при крекинге гексадекана, за счет образования в результате реакции *retroene* (Alder-ene реакция) значительных количеств толуола, который является сильным ингибитором радикальных реакций инициирования.

В работах [4, 7, 8, 14, 15] изучен термический крекинг нефтяных фракций, нефтей и битумов для определения термической стабильности различных классов углеводородов. Авторы работы [4] для определения термической стабильности ароматических компонентов C_6-C_{14} фракции сырой нефти разделили все компоненты на шесть классов: БТКН (бензол–толуол–ксилол–нафталин), метил-, алкил- и нафтеноароматика, индены и серосодержащие ароматические соединения. Показано, что продуктами крекинга являются новообразованные соединения: газообразные – C_1-C_4 углеводороды, водород и H_2S , а также растворимые

$C_{15}-C_{20}$, C_{20+} полиароматические соединения и нерастворимый остаток. Установлено, что в первую очередь крекингу подвергается нафтеноароматика, а затем алкил- и метилароматика, а БТКН в условиях эксперимента является стабильным классом. На основе этих экспериментальных данных с учетом первичных и вторичных реакций предложена кинетическая модель для реакций первого порядка.

В работе [7] исследование было сосредоточено на изучении термической стабильности таких химических классов как C_{14+} насыщенные, C_{14+} ароматические и полярная фракция (смолы + асфальтены). Показано, что неустойчивые C_{14+} ароматические углеводороды подвергаются реакциям dealкилирования, генерируя значительную долю насыщенных соединений и новых высокомолекулярных метилзамещенных ароматических соединений, которые затем участвуют в реакциях поликонденсации вплоть до образования твердого остатка.

В настоящее время практически не исследовано влияние смол и асфальтенов, их свойств и структуры на протекание реакций крекинга углеводородов. Нефтяные смолы и асфальтены – полярные структуры, образованные конденсированными ароматическими ядрами, алкильными группами, алициклическими системами и гетероэлементами. Химические связи, участвующие в формировании структур смол и асфальтенов более слабые по сравнению с углеводородами, в связи с чем смолы и асфальтены при термическом воздействии также образуют различные радикалы, которые вовлекаются в реакции, протекающие при крекинге по свободно-радикальному механизму, являясь при этом источником компонентов светлых дистиллятных фракций и газообразных продуктов.

Недостаток знаний о реакционной способности смол и асфальтенов в термических процессах, их роли и влиянии на протекание реакций крекинга углеводородов обуславливает постановку исследований этих процессов на модельных системах, состоящих только из углеводородов (масел), а также системах, являющихся смесью масел и смол (мальтены), смесью масел и асфальтенов и смесью масел, смол и асфальтенов (нефть).

Количество смол и асфальтенов в тяжелых нефтях определяет свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также устойчивость сырья в условиях термоллиза. В связи с этим, объектом исследования выбрана нефть с высоким содержанием смол и очень низким содержанием асфальтенов.

Цель настоящей работы – установление закономерностей термических превращений компонентов тяжелой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – тяжелая метановая нефть Зуунбаянского месторождения (Монголия) ($\rho = 887 \text{ кг/м}^3$). Отличается высоким содержанием твердых парафинов (11.2%) и смол (14.7%), но при этом в ней очень мало асфальтенов (0.2%) и общей серы 0.02 мас. %. Как было показано [16], в этой нефти среди УВ преобладают *n*-алканы (19.3); в средних молекулах смол и асфальтенов высока доля углерода, находящегося в алкильных заместителях (45.4 и 70.9% соответственно).

Нами выполнены эксперименты по термическому превращению: масел (концентрата УВ и низкомолекулярных сернистых соединений), полученных после деасфальтенизации и обессмоливания сырой нефти; смеси масел и смол (14.7%); смеси масел и асфальтенов (0.2%); сырой нефти. Все компоненты выделены из одной нефти, а их соотношение в смесях соответствовало таковому в исходной нефти. Деасфальтенизация и обессмоливание нефти проведены по методике, описанной в работе [17].

Термолиз проведен в реакторах закрытого типа в среде аргона в течение 2 ч при температуре 450°C. Как показано в работе [16], данные условия обеспечивают максимальный выход жидких продуктов при приемлемом выходе газовой и твердой фаз. Выход газообразных продуктов термолиза определен по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Затем в реактор добавляли хлороформ для извлечения жидких продуктов. Раствор отфильтровывали через бумажный фильтр от твердых продуктов. Растворитель упаривали на роторном испарителе, сушили под вакуумом, определяли выход жидких продуктов.

Газообразные углеводороды, образующиеся при термолизе нефтей, проанализированы методом ГЖХ на хроматографе “Хроматрон” с детектором по теплопроводности параллельно на двух колонках по ГОСТ 23781-87 [18]. Углеводороды C_1-C_5 разделяли методом ГЖХ на колонке с неподвижной фазой ТЭГМ (триэтиленгликоль-дибутират) на сферохроме в изотермическом режиме при 70°C, газ-носитель He. Неуглеводородные компоненты H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 определяли методом газоадсорбционной хроматографии на колонке, наполненной цеолитом СаА, в изотермическом режиме при 20°C, газ-носитель Ar.

В жидких продуктах термолиза анализировали содержание асфальтенов, смол и масел (концентрат УВ). Для определения содержания асфальтенов жидкие продукты термолиза обрабатывали 40-кратным избытком гексана по методике [17]. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала *n*-гексаном экс-

Таблица 1. Материальный баланс процесса термолиза модельных смесей

Продукты	Состав продуктов термолиза (мас. %)			
	М	М + С	М + А	нефть
Газообразные	12.0	4.4	1.4	0.8
Твердые	0.5	1.7	0.04	0.1
Жидкие	87.5	93.9	98.6	99.1

М – 100% УВ; М + С – смесь 85.3% УВ + 14.7% смол; М + А – смесь 99.8% УВ + 0.2% асфальтенов; нефть – 85.1% УВ + 14.7% смол + 0.2% асфальтенов.

трагировали масла, а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы.

Групповой углеводородный состав масел исходной нефти и жидких продуктов термолиза определяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на Al_2O_3 II степени активности по Брокману (соотношение сорбент : сырье 80 : 1, элюент – *n*-гексан) выделяли концентраты насыщенных, моно-, би-, три- и полиароматических углеводородов (УВ), контролируя состав элюатов с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol с люминофором UV 254 нм (растворитель – смесь гексан : хлороформ 95 : 5). Для отнесения компонентов величины R_f каждого класса углеводородов сравнивали со значениями R_f , измеренными при разделении ароматических углеводородов: в тех же условиях стандартной модельной смеси *n*-гексилбензола (моно-), метилнафталина (би-), метилфенантрена (три-) и хризена (поли-).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материальный баланс процесса термолиза масел (М), смеси масла + смолы (М + С), смеси масла + асфальтены (М + А) и нефти приведен в табл. 1. Твердые продукты, представляющие собой нерастворимые в хлороформе компоненты, в работе не анализировались. Данные по составу газообразных продуктов термолиза приведены в табл. 2. В жидких продуктах термолиза определено содержание асфальтенов, смол и масел, а также групповой углеводородный состав масел (табл. 3). Асфальтены и смолы продуктов термолиза являются условными названиями вновь образованных продуктов термолиза, различающихся по растворимости: смолы растворимы в гексане, асфальтены нерастворимы в гексане, но растворимы в хлороформе.

Анализ данных материального баланса показывает, что в процессе термолиза масел образуется 0.5% твердого остатка и значительное количество газообразных продуктов (12%) (табл. 1). Газообразные продукты термолиза масел состоят из водорода, углекислого газа и углеводородов

Таблица 2. Состав газообразных продуктов термоллиза

Компоненты	Содержание, мас. %			
	М	М + С	М + А	нефть
H ₂	0.001	0.009	0.003	2.1
CH ₄	46.9	34.2	50.7	28.3
CO ₂	7.0	0.3	11.7	5.1
C ₂ H ₆	16.9	42.6	16.2	22.8
C ₃ H ₈	16.1	6.8	9.0	23.1
C ₃ H ₆	0.7	3.9	5.3	4.9
изо-C ₄ H ₁₀	3.2	5.0	5.7	3.8
н-C ₄ H ₁₀	5.0	2.6	1.5	8.4
C ₄ H ₈	0.7	0.9	н.о.	1.5
изо-C ₅ H ₁₂	1.6	2.8	н.о.	н.о.
н-C ₅ H ₁₂	2.0	0.9	н.о.	н.о.

C₁–C₅ (табл. 2). В высоких концентрациях содержатся метан, этан и пропан, кроме того обнаружены непредельные углеводороды – пропен и бутен. Количество образовавшегося водорода незначительно. Такой состав газообразных продуктов согласуется с литературными данными, в которых показано, что термическое разложение углеводородов протекает по свободно-радикальному механизму [3, 4, 7].

В жидких продуктах термоллиза масел содержатся новообразованные смолистые (3.0%) и асфальтеновые (0.4%) компоненты (табл. 3), что указывает на образование как низкомолекулярных

компонентов в результате реакций деструкции, деалкилирования, так и высокомолекулярных соединений за счет реакций поликонденсации углеводородных радикалов. На стадии обрыва цепи реакции поликонденсации способствуют образованию смолистых компонентов и при дальнейшем их уплотнении происходит формирование асфальтеновых компонентов.

Ранее в работе [16] предложена схема термических превращений компонентов нефти (рис.1). Опираясь на формализованную схему, можно предположить, что при термоллизе масел преобладают реакции деструкции с дальнейшей поликонденсацией по маршрутам k_1 и k_5 , приводящие к образованию смол и асфальтенов соответственно, а также реакции деструкции по маршруту k_3 , способствующие образованию газообразных продуктов. Поскольку термоллиз протекает в изотермическом режиме нельзя исключать протекание вторичных реакций с участием новообразованных смол и асфальтенов.

Процесс термоллиза масел сопровождается не только образованием газов, твердых продуктов, смол и асфальтенов, но также происходят и существенные изменения в углеводородном составе жидких продуктов (табл. 3, рис. 26). Так, содержание моноаренов возрастает в 2.3 раза, при этом количество насыщенных УВ снижается на 2.6%, а содержание биаренов – в 1.2 раза, триаренов – в 2.5 раза, полиаренов – в 2.2 раза по сравнению с исходными маслами. Увеличение содержания моноаренов, возможно, обусловлено деструкцией менее термически стабильных биароматических УВ типа бифенилов или три- и полиаренов, в которых ароматические циклы связаны метиленовыми мо-

Таблица 3. Состав жидких продуктов термоллиза

Компоненты	Содержание в образцах, мас. %							
	нефть		масла		М + С		М + А	
	исходная	после термоллиза	исходные	после термоллиза	исходные	после термоллиза	исходные	после термоллиза
Смолы	14.7	9.3	отс.	3.6	14.7	20.8	отс.	7.7
Асфальтены	0.2	3.5	отс.	0.4	отс.	1.9	0.2	0.5
Масла,	85.1	87.2	100	96.0	85.3	77.2	99.8	91.8
в т.ч. УВ:								
насыщенные	58.4	57.5	68.6	66.0	58.5	61.3	68.5	61.9
моноарены	6.4	8.6	7.5	17.1	6.4	6.6	7.5	13.5
биарены	4.7	2.5	5.5	4.6	4.7	4.5	5.5	4.5
триарены	3.8	2.3	4.5	1.8	3.8	1.6	4.5	3.5
полиарены	11.8	16.3	13.9	6.4	11.9	3.2	13.9	8.3
Всего	85.1	87.2	100.0	96.0	85.3	77.2	99.8	91.8

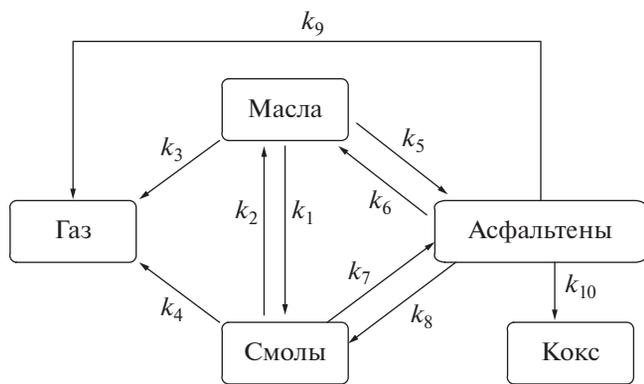


Рис. 1. Формализованная схема термического превращения нефтяных компонентов [16].

стиками или за счет деструкции наиболее слабых C–C-связей внутренних ароматических циклов конденсированных три- и полиаренов, что соответственно влечет за собой снижение концентраций би-, три- и полиаренов. Прирост количества насыщенных УВ, вполне вероятно, происходит за счет реакций dealкилирования ароматических УВ. Деструкция три- и полиаренов с последующей поликонденсацией приводит к образованию асфальтенов и смол. На данном этапе работы мы оценивали термическую стабильность каждого класса аренов в целом, не разделяя их на алкил- и нафтенозамещенные, хотя в работе [4] показано, что скорость деструкции нафтеноаренов выше, чем алкиларенов. Детальный анализ углеводородного состава жидких

продуктов термолита является следующим этапом работы.

Добавка 14.7% смол к маслам приводит к значительному уменьшению количества образующихся газов по сравнению с термолитом масел, но при этом выход твердых продуктов увеличивается ~ в 3 раза (табл. 1). Газообразные продукты термолита смеси М + С, также как и масел, состоят из водорода, углекислого газа и углеводородов C₁–C₅. (табл. 2). В них в отличие от газов термолита масел содержание этана выше, чем метана, количество пропана в 2 раза ниже. Водорода образуется больше, чем при термолите масел.

Анализ данных вещественного состава жидких продуктов термолита смеси М + С показал, что содержание масел снижается с 85.3 до 77.2, образуется 1.9% асфальтенов и дополнительное количество смол (6.1%) по сравнению с исходной смесью (табл. 3). В присутствии смол деструкция УВ протекает более глубоко по сравнению с термолитом только масел.

Введение в сложную многокомпонентную смесь углеводородов еще и высокомолекулярных гетероатомных смолистых соединений несомненно приводит к изменению направлений протекания радикальных реакций не только инициирования, но и развития цепи. Реакциям dealкилирования подвержены как ароматические УВ, так и смолистые компоненты, у которых энергия связи алкильных заместителей в молекулах слабее, чем в углеводородах. Арильные радикалы и фрагменты смолистых компонентов вовлекаются в реакции поликонденсации, тем самым способствуя образованию допол-

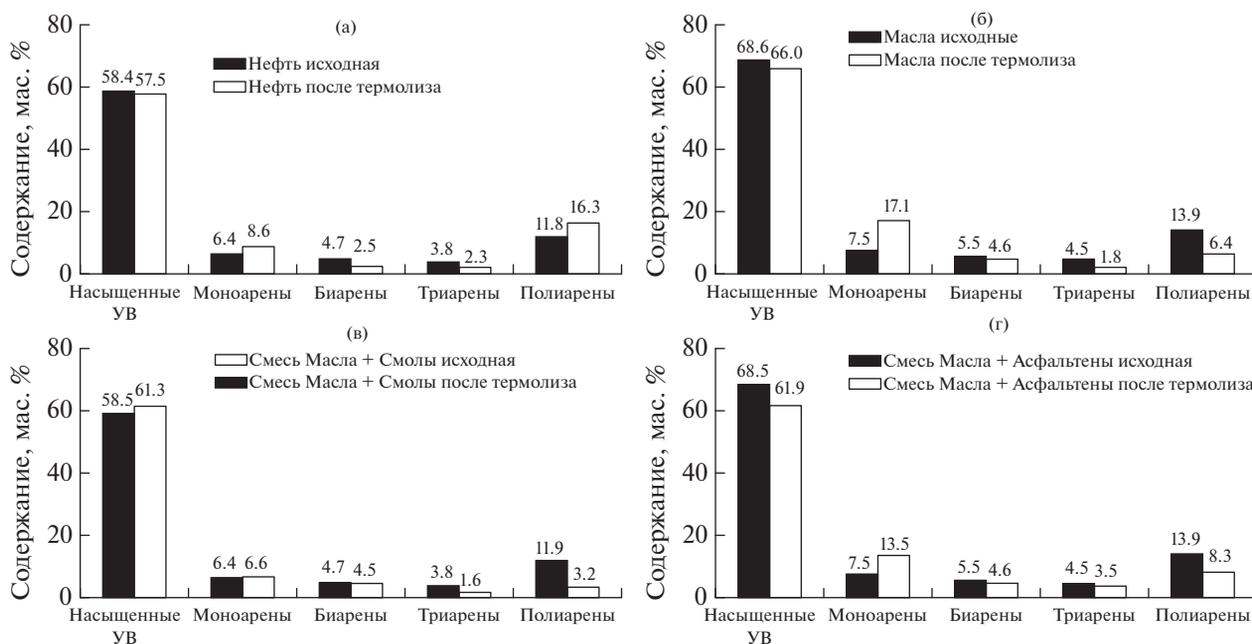


Рис. 2. Динамика изменения углеводородного состава жидких продуктов термолита: (а) нефти; (б) масел; (в) смеси масел и смол; (г) смеси масел и асфальтенов.

нительного количества смол и новообразованию асфальтенов.

Опираясь на предложенную выше схему (рис. 1) можно предположить, что при термоллизе смеси М + С преобладают реакции деструкции и поликонденсации УВ по маршрутам k_1 и k_5 , приводящие к образованию дополнительного количества смол и асфальтенов (рис. 1). Кроме того, фрагменты молекул смол способны конденсироваться, преобразуясь в асфальтены (маршрут k_7). Образование газов происходит в результате термической деструкции УВ и смол по маршрутам k_3 и k_4 . Поскольку термоллиз протекает в изотермическом режиме нельзя исключать протекание вторичных реакций с участием новообразованных смол и асфальтенов, уплотнение которых приводит к образованию “коксоподобных” твердых продуктов.

Углеводородный состав жидких продуктов термоллиза смеси масел со смолами (М + С) отличается от состава продуктов термоллиза масел (табл. 3, рис. 2в). Содержание насыщенных УВ увеличивается на 2.8% по сравнению с исходной смесью. Обращает на себя внимание тот факт, что количество моноаренов остается практически неизменным по сравнению с исходной смесью, тогда как в жидких продуктах термоллиза масел их содержание возрастает в 2.7 раза. Концентрация биаренов сохраняется на уровне их содержания в исходной смеси, количество три- и полиаренов снижается в 2.4 и 3.7 раза соответственно. Уровень снижения содержания полиаренов более высокий, чем при термоллизе масел. Возможно, что смолы, с одной стороны, являются ингибиторами реакций деструкции биаренов, у которых ароматические циклы соединены через метиленовые мостики, и в этом случае мы не наблюдаем увеличения выхода моноаренов. С другой стороны, наличие смол в смеси оказывает иницирующее влияние на деструкцию три- и полиаренов, которые на стадии рекомбинации участвуют в формировании асфальтенов и дополнительного количества смол. Если предположить, что смолы иницируют реакции деалкилирования, то мы должны наблюдать значительное увеличение выхода газообразных продуктов и насыщенных УВ.

При термоллизе масел в присутствии 0.2% асфальтенов образуется 1.4% газообразных и 0.04% твердых продуктов, что существенно ниже, чем при термоллизе масел и смеси М + С. В составе газов в максимальной концентрации содержится метан, присутствуют также этан, пропан, бутан (табл. 2). Количество образовавшегося водорода также как и при термоллизе масел и смеси М + С невысокое.

Состав жидких продуктов термоллиза смеси М + А свидетельствует о том, что введение асфальтенов в углеводородную смесь приводит к образованию 7.7% смолистых компонентов и дополнительного количества асфальтенов (0.5% против 0.2% в исходной смеси) (табл. 3). Тогда как при термоллизе только масел образуется гораздо меньше смол (3.6%) и сопоставимое количество асфальтенов (0.4%), а введение в углеводородную систему смол способствует приросту смол на 6.1% и значительному увеличению содержания асфальтенов (1.9%). Роль асфальтенов, по всей вероятности, заключается в ориентировании направленных реакций в сторону реакций деструкции и поликонденсации УВ, приводящих к образованию смол (маршрут k_1) (рис. 1). Нельзя исключать и деструкцию асфальтенов (маршрут k_8), хотя маловероятно, что эта реакция окажет существенный вклад в увеличение количества смол, поскольку введенное количество асфальтенов весьма низкое. Кроме того, реакции распада УВ по свободно-радикальному механизму при термоллизе обуславливают образование газов (маршрут k_3).

В жидких продуктах термоллиза смеси М + А количество насыщенных УВ снижается на 6.6% по сравнению с исходной смесью (табл. 3, рис. 2г). Снижение содержания насыщенных УВ также наблюдается при термоллизе масел, но оно составляет всего лишь 2.6%, а в термоллизате смеси М + С, наоборот, количество насыщенных УВ возрастает. Также как при термоллизе масел в термоллизате смеси М + А увеличивается концентрация моноаренов по сравнению с исходной смесью, хотя в меньшем количестве (в 1.8 раза). Концентрация би- и триаренов снижается в 1.2 и 1.3 раза соответственно. Количество полиаренов также как и в остальных экспериментах снизилось, но это снижение самое низкое — всего в 1.7 раза. Характер изменения в углеводородном составе жидких продуктов термоллиза смеси М + А аналогичен изменениям, которые происходят при термоллизе только масел (рис. 2б).

Невысокий выход газообразных (0.8%) и твердых (0.1%) продуктов термоллиза нефти свидетельствуют о том, что нефть подверглась наименьшей деструкции по сравнению с остальными образцами (табл. 1). В газообразных продуктах высоко содержание метана (28.3%), этана (22.8%) и пропана (23.1%) (табл. 2). Водорода содержится 2.1%.

Данные по вещественному составу жидких продуктов термоллиза нефти свидетельствуют о том, что содержание асфальтенов и масел в них увеличивается по сравнению с исходной нефтью,

тогда как количество смол снижается (табл. 3). Вероятно, при термоллизе нефти преобладают реакции деструкции смолистых компонентов с последующей поликонденсацией фрагментов смол, приводящей к образованию асфальтенов (маршрут k_7) (рис. 1). В результате этого доля смол снижается в 1.6 раза по сравнению с исходной нефтью, а количество асфальтенов увеличивается в 17.5 раз. Кроме того, за счет деструкции смол образуется дополнительное количество масел (маршрут k_2). К образованию коксоподобных твердых продуктов приводят реакции уплотнения асфальтенов (маршрут k_{10}), а газообразных — деструкция смол (маршрут k_4).

По данным группового углеводородного состава в жидких продуктах термоллиза нефти содержание насыщенных, би- и триароматических УВ снижается, тогда как увеличивается содержание моно- и полициклических ароматических УВ по сравнению с исходной нефтью (табл. 3, рис. 2а). Образец нефти представляет собой смесь основных нефтяных компонентов: углеводородов, смол и асфальтенов и на его примере мы можем проследить их взаимное влияние на протекание реакций крекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выполнялись с целью установления закономерностей термических превращений компонентов тяжелой нефти. Процесс крекинга изучен на модельных системах: масла (100% УВ), смесь 85.3% масел + 14.7% смол, смесь 99.8% масел + 0.2% асфальтенов и нефть (85.1% масел, 14.7% смол и 0.2% асфальтенов).

Показано, что наибольшей деструкции при термоллизе подвержены УВ (масла), о чем свидетельствуют высокий выход газообразных продуктов (12%). Газообразные продукты термоллиза масел состоят из водорода, углекислого газа и углеводородов C_1-C_5 . В термоллизате масел присутствуют новообразованные смолы и асфальтены. С позиций свободно-радикального механизма крекинга дана оценка динамики изменения содержания насыщенных, моно-, би-, три- и полиаренов жидких продуктов термоллиза. Ввиду того, что термоллиз протекает в изотермическом режиме нельзя исключать протекание вторичных реакций с участием новообразованных смол и асфальтенов, уплотнение которых приводит к образованию “коксоподобных” твердых продуктов.

При термоллизе смеси углеводородов в присутствии смол преобладают реакции деструкции и поликонденсации УВ, приводящие к образованию не только асфальтенов и дополнительного количества смол, но и значительному выходу га-

зов и твердого остатка. Присутствие смол в смеси оказывает существенное влияние на направленность свободно-радикальных реакций, что сказывается на выходе продуктов термоллиза. Динамика изменения углеводородного состава жидких продуктов термоллиза смеси М + С отличается от состава продуктов термоллиза масел.

Присутствие асфальтенов в смеси с маслами способствовало существенному снижению выхода газообразных и твердых продуктов термоллиза по сравнению с термоллизом масел и смеси М + С. Термоллиз смеси М + А приводит к образованию смол, которые изначально отсутствовали в смеси и дополнительного количества асфальтенов за счет реакций поликонденсации. Характер изменений в углеводородном составе термоллизата смеси М + А аналогичен изменениям, которые происходят при термоллизе одних только масел.

Анализируя данные по материальному балансу процесса термоллиза нефти, которая представляет собой смесь основных нефтяных компонентов: углеводородов, смол и асфальтенов, и составу жидких продуктов ее термоллиза, следует отметить, что нефть подверглась наименьшей деструкции по сравнению с остальными образцами. Об этом свидетельствует невысокий выход газообразных (0.8%) и твердых (0.1%) продуктов термоллиза нефти. В отличие от модельных смесей при термоллизе нефти не наблюдается образования дополнительных количеств смол, а наоборот оно снижается. Возможно, часть смолистых компонентов трансформируется в асфальтены, а часть подвергается деструкции, обеспечивая прирост масел. Особенностью группового углеводородного состава жидких продуктов термоллиза нефти является увеличение в нем содержания полиаренов, тогда как термоллиз остальных модельных смесей приводит к снижению их количества в жидких продуктах термоллиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Везиров Р.Р., Обухова С.А., Теляшев Э.Г.* // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 5.
2. *Туманян Б.П., Игонина А.Ю.* // Химия и технология топлив и масел. 2005. №2. С. 52–53.
3. *Burklé-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B., Brevart O.* // Org. Geochemistry. 2004. V. 35. P. 3.
4. *Darouich T. Al., Behar F., Largeau C.* // Org. Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1130.
5. *Behar F., Budzinski H., Vandenbroucke M., Tang Y.* // Energy and Fuels. 1999. V. 13. P. 471.
6. *Burklé-Vitzthum V., Bounaceur R., Marquaire P.-M., Montel F., Fusetti L.* // Org. Geochemistry. 2011. V. 42. P. 439.
7. *Behar F., Lorant F., Mazeas L.* // Org. Geochemistry. 2008. V. 39. P. 764.

8. *Dominer F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brervart O.* // *Org. Geochemistry*. 2002. V. 33. P. 1487.
9. *Fusetti L., Behar F., Bounaceur R., Marquaire P.M., Grice K., Derenne S.* // *Org. Geochemistry*. 2010. V. 41. P. 146.
10. *Fusetti L., Behar F., Grice K., Derenne S.* // *Org. Geochemistry*. 2010. V. 41. P. 168.
11. *Behar F., Lorant F., Budzinski H., Desavis E.* // *Energy and Fuels*. 2002. V. 16. P. 831.
12. *Dartiguelongue C., Behar F., Budzinski H., Scacchi G., Marquaire P.M.* // *Org. Geochemistry*. 2006. V. 37. P. 98.
13. *Leininger J.P., Lorant F., Minot C., Behar F.* // *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. P. 2518.
14. *Hui Tian, Xianming Xiao, HuaJun Gan, Liguang Yang, Liguang Guo, Jiagui Shen* // *Geochemical J.* 2010. V. 44. P. 151.
15. *Pakdel H., Roy C.* // *Energy & Fuels*. 2003. V. 17. P. 1145
16. *Дмитриев Д.Е., Головкин А.К.* // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 9–14.
17. *Богомолов А.И., Темянко М.Б., Хотынцева Л.И.* *Современные методы исследования нефтей*. Л.: Недра, 1984. 432 с.
18. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Государственный комитет по стандартам. Москва, 1988. 46 с.