

УДК 665.642:547.9

ВЛИЯНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ НА НАПРАВЛЕННОСТЬ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2020 г. Н. Г. Воронцовская¹, *, Г. С. Певнева¹, Д. С. Корнеев¹, А. К. Головкин¹

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*E-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2016 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Работа посвящена изучению термических превращений асфальтенов, масел, выделенных из тяжелой нефти Усинского месторождения, а также их взаимному влиянию при термическом воздействии. Термолиз проведен в реакторе закрытого типа в среде аргона в течение 2 ч при температуре 450°C. Получены данные по материальному балансу процесса, составу газообразных и жидких продуктов термолиза. Изучены структурно-групповые характеристики асфальтенов и смол, образующихся при термолизе, и проанализированы изменения в углеводородном составе продуктов термолиза. Показано, что в присутствии асфальтенов меняется направленность термических превращений углеводородов. О протекании реакций деструкции свидетельствует состав газообразных продуктов и присутствие углеводородов с меньшей молекулярной массой. Реакции конденсации углеводородных радикалов, образующихся при термолизе, приводят к образованию смол и асфальтенов, которые далее уплотняются в твердые продукты.

DOI: 10.31857/S0028242120020100

До сих пор одной из основных проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья, является содержание в его составе асфальтенов и смол [1–3]. Основой существующих на сегодняшний день промышленных способов переработки такого сырья является крекинг (каталитический крекинг, гидрокрекинг, висбрекинг, замедленное коксование). Поведение смол и асфальтенов, их реакционная способность в таких процессах мало изучены.

Ряд исследований в этом направлении посвящен изучению кинетики процесса термообработки тяжелого углеводородного сырья (нефтей, битумов, остатков атмосферной и вакуумной перегонки), подбору оптимальных условий процесса, таких как соотношение температуры и давления, использование иницирующих добавок, катализаторов и продолжительности процесса [4–7]. С другой стороны, представляют определенный интерес сведения о направленности термических превращений компонентов тяжелого углеводородного сырья, об их взаимном влиянии [8–13].

С этой целью коллективом авторов проводится цикл исследований термических превращений компонентов тяжелых нефтей нефтяного и метанового типов. Для чего термолизу были подвергнуты масла (М), смолы (С) и асфальтены (А), а также модельные смеси: (М + С) и (М + А). Закономерности термических превращений компо-

нентов тяжелой метановой нефти месторождения Зуунбаян описаны в работе [14]. Результаты исследований термических превращений компонентов тяжелой нефтяной нефти Усинского месторождения – масел, смол и их смеси приведены в работе [15].

Настоящая работа является продолжением исследований термических превращений компонентов тяжелой нефтяной нефти, целью которой – изучение взаимного влияния нефтяных УВ и асфальтенов при моделировании их термических превращений. Для этого были поставлены эксперименты по термолизу модельной смеси, состоящей из таких компонентов тяжелого углеводородного сырья как масла и асфальтены. Для выявления взаимного влияния асфальтенов и масел проведены также исследования термолиза асфальтенов и масел по отдельности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – асфальтены и масла, выделенные из нефтяной нефти Усинского месторождения Тимано-Печорского нефтегазосного бассейна. Масла представляют собой деасфальтинизированную и обессмоленную нефть, состоящую преимущественно из УВ и включающую незначительное количество гетероорганических соединений.

Нефть Усинского месторождения является тяжелой ($\rho = 967 \text{ кг/м}^3$), высокосернистой ($S = 1.98 \text{ мас. \%}$), высокосмолистой (18 мас. %) и содержит большое количество асфальтенов (8.1 мас. %).

Для изучения термических превращений углеводородного сырья термолizu были подвергнуты модельные смеси, состоящие из 100% масел и 100% асфальтенов, а также смесь из 91.9% масел и 8.1% асфальтенов по массе. Термолiz проводили в реакторе закрытого типа в среде аргона в течение 2 ч при температуре 450°C [16]. Выход газообразных продуктов термолиза определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Затем реактор промывали хлороформом. Хлороформный раствор фильтровали через бумажный фильтр для отделения твердых продуктов. Растворитель упаривали на роторном испарителе, сушили под вакуумом, определяли выход жидких продуктов.

Газообразные УВ, образующиеся при термолize, анализировали газохроматографическим методом [17]. В жидких продуктах термолиза определяли вещественный состав – содержание асфальтенов, смол и масел (концентрат УВ). Для определения содержания асфальтенов жидкие продукты термолиза обрабатывали 40-кратным избытком *n*-гексана по методике [18]. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета, где сначала *n*-гексаном экстрагировали масла, а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы.

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании данных об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектроскопии ПМР [19]. Элементный состав смол и асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”, созданном в ИХН СО РАН.

Групповой состав УВ определяли методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на оксиде алюминия II-ой степени активности по Брокману [20].

Индивидуальный фракций насыщенных, моно-, би- и триароматических УВ определен методом хромато-масс-спектрометрии на квадрупольной системе GCMS-QP5050A “Shimadzu”, снабженной капиллярной кварцевой колонкой HP5-MS. Анализ проводили в режиме программирования температуры, начиная с 80 до 290°C со скоростью 2°C/мин , конечную температуру поддержи-

вали постоянной в течение 25 мин, газ-носитель – гелий.

Идентификацию УВ осуществляли по характеристичным ионам для алканов – m/z 57, 71, 183, алкенов – m/z 55, 69, 83, 97, алкилбензолов – m/z 91, 105, 119, 133; алкилнафталинов – m/z 128, 142, 156, 170, 184; алкилфенантронов – m/z 178, 192, 206, 220.

При этом учитывалось время удерживания углеводородов, структура масс-спектра и порядок элюирования соединений на масс-фрагментограммах. Достоверность идентификации устанавливали путем сравнения масс-спектра идентифицируемого соединения с масс-спектрами, имеющимися в библиотечных базах данных NIST11 и Willey229.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики исходных асфальтенов

Исходные асфальтены имеют молекулярную массу 1400 а.е.м., состоят в среднем из 3 структурных блоков, связанных между собой алифатическими цепочками (по основным фрагментам усредненных молекул число атомов углерода в алифатических цепях составляет 29.8) и гетероатомами N, S и O, на долю которых суммарно приходится 9.97 мас. %. Атомы углерода асфальтенов распределены следующим образом: относительное содержание их в нафтеновых фрагментах (f_n) составляет 22.2%, что в 1.5 раза меньше содержания алифатических атомов углерода ($f_n = 32.2\%$) и в 2 раза меньше содержания ароматических атомов углерода ($f_a = 45.6\%$).

Каждый структурный блок исходных асфальтенов представляет собой полициклоароматическое ядро, содержащее 10 ароматических и 5 нафтеновых колец, а также алифатические цепочки ($C_n = 29.8$). 13.6 атомов углерода алифатического “обрамления” находятся в α -положении к циклическому кольцу (C_α), 5.6 атомов углерода – в терминальных метильных группах (C_γ). Гетероатомы серы, азота и кислорода входят в состав полициклических ядер, алифатических цепочек и участвуют в образовании связей между блоками. Степень водородной ненасыщенности (отношение H/C) составляет 1.2.

Термолiz асфальтенов

Материальный баланс процесса термолиза асфальтенов представлен в табл. 1.

При термолize асфальтенов образуется значительное количество твердых продуктов (57.1 мас. %) (табл. 1), представляющих собой коксоподобные вещества, которые в работе не анализировались.

Таблица 1. Состав продуктов термолитза модельных смесей

Продукты	Содержание продуктов, мас. %					
	масла		асфальтены		91.9% М + 8.1% А	
	исх.	термолизат	исх.	термолизат	исх.	термолизат
Твердые	—	0.9	—	57.1	—	0.3
Газообразные, в том числе:	—	2.90	—	4.60	—	1.10
H ₂	—	0.22	—	0.14	—	0.04
CO ₂	—	0.36	—	0.43	—	0.58
CH ₄	—	1.36	—	1.54	—	0.10
C ₂ H ₆	—	0.45	—	1.29	—	0.19
C ₃ H ₈	—	0.34	—	0.81	—	0.14
C ₃ H ₆	—	0.03	—	0.01	—	0.02
ΣC ₄₊	—	0.17	—	0.39	—	0.06
Жидкие, в том числе:	—	96.2	—	38.3	—	98.6
смолы	—	5.6	—	4.1	—	7.3
асфальтены	—	0.4	100	13.8	8.1	6.4
Масла, в том числе:	100	90.2	—	20.3	91.9	84.8
насыщенные	34.3	25.3	—	6.1	35.1	31.8
моноарены	15.2	18.4	—	3.3	14.0	17.9
биарены	12.1	14.0	—	1.9	11.1	7.8
триарены	10.1	12.6	—	1.7	9.3	9.5
ПАУ	28.3	19.9	—	7.3	26.0	17.8

Газообразные продукты термолитза асфальтенов образуются в количестве 4.6 мас. %. В их составе содержатся H₂, CO₂ и углеводородные газы C₁–C₄₊. Образование водорода обусловлено реакциями дегидрирования, протекающими при деструкции асфальтенов. Углекислый газ образуется в результате разрыва слабых мостиковых связей углерод–кислород, связывающих структурные блоки. Образование углеводородных газов происходит за счет реакций деалкилирования молекул асфальтенов, алкильное “обрамление” которых содержит 30 атомов углерода (C_n), из них 6 являются терминальными (концевыми) метильными группами (C_γ). Вероятнее всего, происходит отрыв углеводородных фрагментов, расположенных на концах алифатических цепочек. Наличие атомов углерода в терминальных метильных группах исходных асфальтенов позволяет предположить протекание этого процесса. Содержание алкановых УВ снижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Кроме того, в газообразных продуктах в небольших количествах содержатся алкены.

Выход жидких продуктов при термолитзе асфальтенов составляет 38.3 мас. %, из которых на долю УВ приходится 20.3 мас. %, при этом количество остаточных асфальтенов составляет 13.8 мас. %. В

процессе термолитза асфальтенов образуется 4.1 мас. % смол. Согласно данным по групповому составу масел жидких продуктов содержание образовавшихся в процессе термолитза УВ уменьшается в ряду: полиарены > насыщенные УВ > моноарены > биарены > триарены (табл.1).

По данным хромато-масс-спектрального анализа в термолизате присутствуют *n*-алканы состава C₁₂–C₃₅ с максимумом в молекулярно-массовом распределении, приходящимся на низкомолекулярные гомологи C₁₄–C₁₇, как и в составе *n*-алканов исходной нефти. Кроме того, идентифицированы четные *n*-алкены-1 C₁₆–C₂₈. Алкилбензолы представлены гомологическими рядами *n*-алкилбензолов, *o*-, *m*- и *p*-алкилтолуолов с числом атомов углерода в молекуле от 12 до 28–30.

Среди алкилнафталинов в максимальной концентрации содержатся диметилнафталины. Содержание остальных гомологов убывает в ряду: триметил- > метил- > тетраметилнафталины > нафталин.

Алкилтриароматические УВ термолизата асфальтенов представлены фенантеном и его алкилзамещенными гомологами. В наибольшем количестве содержатся метилфенантены, в наименьшем – фенантен. Содержание три- и диметилзамещенных фенантенов сопоставимо. В со-

стае триаренов присутствует антрацен и метилантрацен.

Смоли, образовавшиеся при термоллизе асфальтенов, имеют молекулярную массу почти в 2 раза меньше массы исходных смол, при этом являются также как и исходные смолы двухблочными. Как видно, содержание гетероатомов в усредненной молекуле смол термоллизата асфальтенов ниже, чем в исходных смолах (табл. 2). Отношение Н/С меньше, чем в исходных смолах, что указывает на большую степень водородной насыщенности. Их полициклонафтеновое ядро составлено меньшим числом ароматических и нафтеновых циклов, а также имеет меньшее количество атомов углерода в алкильных цепочках в отличие от исходных смол. Несмотря на это, на один нафтеновый цикл в усредненной молекуле смол термоллизата асфальтенов приходится по 3 ароматических цикла, тогда как в исходных смолах количество нафтеновых и ароматических циклов усредненной молекулы сопоставимо, т.е. структура молекулы новообразованных смол в процессе термоллиза асфальтенов является более "ароматичной" по сравнению с исходными смолами.

"Остаточные" асфальтены имеют молекулярную массу почти в 2 раза меньшую, чем исходные асфальтены (табл. 2). Их усредненная молекула составлена 2 структурными блоками, тогда как исходные асфальтены трехблочны. Количество гетероатомов и отношение Н/С ниже, чем в исходных асфальтенах. Полициклонафтеновое ядро содержит ~ в 2 раза меньше ароматических колец, в 6 раз меньше атомов углерода в алкильном обрамлении по сравнению с исходными асфальтенами. Повышенные значения (f_n) и (f_a) по сравнению с исходными асфальтенами свидетельствуют об увеличении доли атомов углерода в нафтеновых и ароматических фрагментах по сравнению с исходными асфальтенами, что свидетельствует о протекании реакций циклизации алифатических углеводородных радикалов и дегидроароматизации нафтеновых фрагментов.

Исходя из полученных данных по термоллизу асфальтенов можно предположить, что их деструкция может протекать по двум направлениям: с разрывом связей углерод – гетероатом и, соответственно, отрывом одного из структурных блоков с образованием смол и дальнейшей их деструкцией в масла (УВ) или в виде деструкции асфальтенов с образованием углеводородных радикалов, приводящей к образованию масел (УВ) и в дальнейшем – смол. При этом нельзя отрицать протекание вторичного процесса – поликонденсации полинафтеноароматических фрагментов смол в асфальтены и далее – в твердый нерастворимый остаток.

Термоллиз масел

При термоллизе масел образуется 0.9 мас. % твердого остатка (табл. 2), нерастворимого в хлороформе. Выход газообразных продуктов составляет 2.9 мас. %, качественный состав и алкановое распределение которых, в целом, подобны составу газов, образующихся при термоллизе асфальтенов (табл. 2).

Выход жидких продуктов термоллиза масел составляет 96.2 мас. %, из которых 90.2 мас. % – УВ. В составе термоллизата масел содержатся новообразованные смолы в количестве 5.6 мас. % и новообразованные асфальтены в количестве 0.4 мас. % (табл. 2). Образование газообразных и твердых продуктов, смол и асфальтенов в жидких продуктах при термоллизе масел дает основания предполагать, что термические превращения углеводородов включают в себя не только реакции деструкции, которые приводят к образованию углеводородных газов и соединений с меньшей молекулярной массой, но и реакции конденсации углеводородных радикалов, в результате чего образуются смолы и асфальтены, которые далее уплотняются, образуя твердый нерастворимый остаток.

В термоллизате масел насыщенные УВ преобладают над полиаренами, содержание остальных групп аренов убывает от моно- к триаренам (табл. 1). При термоллизе масел происходит накопление моно-, би- и триаренов и расходование насыщенных и полиароматических УВ. Содержание насыщенных УВ уменьшается за счет протекания реакций как деалкилирования алифатических и нафтеновых УВ с образованием углеводородных газов, так и дегидроароматизации нафтенов, приводящих к образованию дополнительных количеств моно-, би- и триаренов. Наличие смол и асфальтенов в жидких продуктах термоллиза может быть обусловлено реакциями циклизации и ароматизации углеводородных радикалов с последующей их конденсацией.

О протекании реакций циклизации и ароматизации УВ с выделением в реакционную среду водорода, свидетельствует его наличие в составе газообразных продуктов термоллиза (табл. 1). Уменьшение содержания полиароматических УВ, вероятно, связано с тем, что их образующиеся радикалы вовлекаются в реакции поликонденсации с образованием смол и асфальтенов.

По данным хромато-масс-спектрального анализа в термоллизате масел присутствуют *n*-алканы состава $C_{12}-C_{35}$ с максимумом, приходящимся на гомологи $C_{14}-C_{18}$. Кроме того, идентифицированы четные *n*-алкены-1 $C_{16}-C_{28}$. Такое молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и алкенов характерно и для термоллизата асфальтенов.

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов термолизатов*

Параметры	Смолы				Асфальтены			
	исх.	термолизатов			исх.	термолизатов		
		масла	асф.	М + А		масла	асф.	М + А
Молекулярная масса, а.е.м.	812	578	447	530	1400	1712	747	1614
Элементный состав, мас. %								
Углерод	81.2	82.6	78.6	80.8	79.0	76.3	84.7	83.3
Водород	9.3	8.8	8.3	8.6	7.8	6.9	5.8	7.4
Азот	1.1	0.5	1.4	0.5	1.1	0.9	1.7	1.4
Сера	2.9	3.4	2.9	3.8	4.0	3.6	3.4	4.1
Кислород	5.5	4.7	8.8	6.3	8.1	12.3	4.4	3.8
Распределение протонов, %								
H _{аром}	7.3	8.5	14.7	8.4	12.9	12.1	28.3	15.4
H _α	18.4	19.8	29.3	19.8	23.6	27.9	30.7	24.5
H _β	54.0	53.3	44.1	54.6	48.0	47.9	33.3	47.2
H _γ	20.3	18.4	11.9	17.2	15.5	12.1	7.7	12.9
Число атомов в средней молекуле								
C	54.9	39.8	29.3	35.7	92.5	108.9	49.9	112.0
H	75.1	50.6	36.6	45.3	109.1	117.7	52.0	118.7
N	0.6	0.2	0.5	0.2	1.1	1.1	0.9	1.6
S	0.7	0.6	0.4	0.6	1.7	1.9	0.8	2.1
O	2.9	1.7	2.5	2.1	7.1	13.1	3.2	3.9
H/C	1.4	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	1.0	1.1
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле								
C _а	17.5	12.8	13.9	11.3	42.2	50.6	26.1	53.7
C _н	19.1	23.6	4.5	21.4	20.5	34.7	19.2	52.0
C _п	18.4	3.3	11.0	3.0	29.8	23.6	4.7	6.2
C _α	7.4	5.9	5.3	5.3	13.6	18.5	10.7	16.9
C _γ	5.1	3.1	1.5	2.6	5.6	4.8	1.3	5.1
Кольцевой состав								
K _о	8.9	8.6	4.46	7.7	15.8	21.6	11.1	25.9
K _а	4.2	2.9	3.2	2.6	10.6	13.0	6.3	13.3
K _н	4.7	5.7	1.1	5.2	5.2	8.7	4.7	12.6
Распределение атомов C, %								
f _а	31.9	32.2	47.3	31.6	45.6	46.5	52.2	48.0
f _н	34.8	59.4	15.3	59.9	22.2	31.8	38.5	46.5
f _п	33.5	8.4	37.4	8.5	32.2	21.7	9.3	5.6
Число блоков в молекуле, m _a	1.8	1.5	1.5	1.4	3.1	3.6	2.2	3.6

*C_а – углерод ароматический; C_н – углерод в нафтеновых кольцах; C_п – углерод в алифатических цепях; C_α – углерод в α положении к циклическому кольцу; C_γ – углерод в терминальных метильных группах; K_о – общее количество колец; K_а – количество ароматических колец; K_н – количество нафтеновых колец, f_а, f_н, f_п – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых парафиновых фрагментах.

Алкилбензолы представлены только гомологической серией триметилалкилзамещенных АБ (1-алкил-2,3,6-триметилбензолы), как и в исходной нефти. Состав алкилнафталинов термолизата масел отличается от состава алкилнафталинов исходной нефти. Так, содержание нафталина, метил- и диметилнафталинов увеличивается по сравнению с их содержанием в исходной нефти на 1.7, 3.5 и 0.9 отн. % соответственно.

Содержание три- и тетраметилнафталинов в термолизате масел уменьшается на 4.7 и 1.6 отн. % по сравнению с исходной нефтью. Концентрационный ряд алкилнафталинов имеет вид: триметил- > диметил- > тетраметил- > метилнафталины > нафталин.

Концентрации фенантрена и его алкилзамещенных гомологов в термолизате масел значительно не меняется по сравнению с их концентрациями в исходной нефти. Уменьшается содержание метил- и диметилфенантронов на 0.9 и 2.4 отн. %, количество триметилфенантронов увеличивается на 0.5 отн. %. Содержание фенантрена не меняется. Групповой состав триаренов выглядит следующим образом: триметил- > метил- > диметилфенантроны > фенантрен.

Смолы, новообразованные в процессе термолиза масел, отличаются от таковых в исходной нефти. Они имеют меньшую молекулярную массу, меньшее количество гетероатомов в усредненной молекуле и отношение Н/С. Усредненная молекула новообразованных смол содержит такое же количество структурных блоков и общее число колец в полициклоароматическом ядре, как и усредненная молекула исходных смол. Отличие от исходных смол состоит в том, что усредненная молекула новообразованных смол содержит меньше ароматических колец по отношению к нафтеновым. Алкильное обрамление смол, образовавшихся при термолизе УВ, состоит из трех алкильных заместителей, поскольку общее количество углерода в алкильных заместителях (C_n) такое же, как и количество атомов углерода в терминальных метильных группах (C_γ).

Молекулярная масса асфальтенов, образовавшихся при термолизе масел, больше молекулярной массы исходных, в них сосредоточено больше атомов серы и кислорода. Количество структурных блоков превышает количество таковых в исходных асфальтенах. Полициклоароматическое ядро новообразованных асфальтенов более "ароматично", поскольку на один нафтеновый цикл приходится 2 ароматических. Кроме того, оно менее алифатично ($C_n = 23.6$) по сравнению с исходными асфальтенами ($C_n = 29.8$).

Значения доли атомов углерода в нафтеновых (f_n) и ароматических (f_a) фрагментах в усредненной молекуле новообразованных асфальтенов по сравнению с исходными свидетельствует об

увеличении доли нафтеновых колец, что подтверждает сделанные ранее выводы о наличии реакций циклизации и дегидроароматизации.

Термолиз смеси масла + асфальтены (M + A)

Добавление асфальтенов к маслам в реакционную для термолиза смесь приводит к уменьшению выхода твердых продуктов по сравнению с термолизом масел в 3 раза и составляет 0.3 мас. %. Выход газообразных продуктов также снижается в 2.6 раза и составляет 1.1 мас. % (табл. 1).

В составе газообразных продуктов термолиза смеси (M + A) образуется такое же количество олефиновых УВ как при термолизе УВ. Среди алканов в максимальном количестве содержится этан, а не метан, как в составе газообразных продуктов термолиза асфальтенов и масел, и концентрации алканов уменьшаются в ряду: этан – пропан – метан.

Выход жидких продуктов термолиза смеси (M + A) выше, чем при термолизе масел (табл. 1). При термолизе смеси (M + A) образуются смолы (7.3 мас. %), которых не было в исходной смеси. Содержание "остаточных" асфальтенов – 6.4 мас. %.

Анализ состава УВ показал, что в процессе термолиза смеси (M + A) помимо снижения содержания насыщенных и полиароматических УВ, как при термолизе одних УВ, снижается количество биаренов, а количество триаренов сопоставимо с их количеством в исходной смеси (M + A). Уменьшение содержания насыщенных УВ, как описано выше, связано с их деструкцией, приводящей к образованию углеводородных газов, а также циклизацией и ароматизацией углеводородных радикалов, дальнейшая конденсация которых приводит к образованию высокомолекулярных компонентов, в частности, смол. Реакциями конденсации обусловлено также снижение количества ароматических УВ. Образование дополнительных количеств моноаренов является следствием деструкции мостиковых углеводородных радикалов (бифенилов, фенилнафталинов, терфенилов), которые могут присутствовать как среди би-, триаренов, так и быть встроенными в углеводородном каркасе асфальтенов.

Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа в термолизате смеси (M + A) присутствуют *n*-алканы C_{12} – C_{32} с максимумом в молекулярно-массовом распределении, приходящимся на низкомолекулярные гомологи C_{14} – C_{17} , как и в составе *n*-алканов термолизатов асфальтенов, масел и исходной нефти. В термолизате смеси (M + A) *n*-алкены-1 не идентифицированы в отличие от термолизатов масел и асфальтенов. Моноарены, как и в термолизате УВ, представлены только гомологической серией триметилалкилзамещенных алкилбензолов (1-алкил-2,3,6–

триметилбензолы), а *n*-алкилбензолы и *n*-алкилтолуолы отсутствуют.

Групповой состав алкилнафталинов термолизата смеси (М + А) сходен с таковым для термолизата асфальтенов. Содержание нафталина и тетраметилнафталинов снижаются по сравнению с исходной нефтью на 3.3 и 1.9 отн. %, соответственно. Содержание остальных метилзамещенных гомологов нафталина увеличивается: метилнафталинов на 5.2, диметилнафталинов на 3.7 и триметилнафталинов на 1.2 отн. %, соответственно.

Групповой состав алкилфенантронов термолизатов смеси (М + А), масел и асфальтенов имеет высокую степень сходства, но отличается от исходной нефти. Содержание фенантрена, метил- и диметилфенантронов возрастает по сравнению с исходной нефтью на 1.4, 2.3 и 1.1 отн. %, соответственно. Содержание диметилнафталинов уменьшается на 2.3 отн. %. В составе триаренов термолизата смеси (М + А) присутствуют антрацен и 2-метилантрацен, что характерно и для термолизата асфальтенов.

При термолизе смеси (М + А) образуются смолы, молекулярная масса которых близка к молекулярной массе смол, образовавшихся при термолизе масел, однако она ниже молекулярной массы исходных смол и выше значения молекулярной массы смол, образовавшихся в процессе термолиза асфальтенов (табл. 2).

Большинство структурных характеристик усредненных молекул смол, образовавшихся при термолизе смеси (М + А), близки к структурным характеристикам смол, образовавшихся в процессе термолиза масел. Полициклоароматическое ядро усредненной молекулы смол содержит один ароматический и 2 нафтеновых цикла, как и в усредненной молекуле смол термолизата масел, за исключением меньшего числа атомов углерода в алкильном обрамлении, которое в 4 раза меньше, чем в усредненной молекуле смол термолизата масел. Кроме того, смолы, образованные при термолизе смеси (М + А), являются одноблочными в отличие от исходных смол и смол термолизата масел.

Молекулярная масса асфальтенов термолизата смеси (М + А) близка к молекулярной массе асфальтенов термолизата масел, но выше, чем у исходных асфальтенов (табл. 2). Структурные характеристики асфальтенов термолизата смеси (М + А) отличаются от структурных характеристик асфальтенов термолизата масел, за исключением отношения Н/С. В асфальтенах термолизата смеси (М + А) уменьшается содержание кислорода по сравнению с исходными асфальтенами, тогда как в асфальтенах термолизата масел происходит его накопление.

Полициклоароматическое ядро усредненной молекулы асфальтенов термолизата смеси (М + А)

содержит одинаковое количество нафтеновых и ароматических колец, тогда как в исходных асфальтенах и асфальтенах термолизата масел количество ароматических колец превышает количество нафтеновых. При этом число атомов углерода в парафиновых цепочках в 3.8 раза меньше, чем в усредненной молекуле асфальтенов термолизата масел и в 4.8 раза меньше, чем в усредненной молекуле исходных асфальтенов. Количество блоков в молекуле асфальтенов термолизата смеси (М + А) такое же, как у асфальтенов термолизата масел. Как и в усредненной молекуле асфальтенов термолизатов масел и асфальтенов, доля углерода в нафтеновых (f_n) и ароматических (f_a) фрагментах усредненной молекулы асфальтенов термолизата смеси (М + А) также подтверждает сделанные ранее выводы о наличии реакций циклизации и ароматизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при термолизе асфальтенов происходит образование УВ и смол. Структура усредненной молекулы новообразованных смол в процессе термолиза асфальтенов является более “ароматичной” по сравнению с исходными смолами, хотя ее молекулярная масса меньше массы исходных смол и состоит она из меньшего количества структурных блоков. Усредненная молекула “остаточных” асфальтенов меньше молекулы исходных асфальтенов, содержит меньшее количество гетероатомов. Полициклонафтеновое ядро молекулы “остаточных” асфальтенов содержит равное количество нафтеновых и ароматических циклов с алкильным обрамлением, содержащим в 6 раз меньше атомов углерода, чем в исходных асфальтенах. Сделано предположение, что термические превращения асфальтенов протекают по двум направлениям: с разрывом связей углерод – гетероатом и, соответственно, отрывом одного из структурных блоков с образованием смол и дальнейшей их деструкцией в масла или деструкцией асфальтенов с образованием углеводородных радикалов, которая приводит к образованию масел (углеводородов) и в дальнейшем – смол.

Термолиз масел, состоящих преимущественно из УВ, приводит к новообразованию смол и асфальтенов. Изменения в групповом составе УВ до и после термолиза свидетельствуют о протекании реакций dealкилирования алифатических УВ, дегидроароматизации нафтенов. Наличие смол и асфальтенов в жидких продуктах термолиза обусловлено реакциями циклизации и ароматизации углеводородных радикалов с последующей их конденсацией. “Новообразованные” смолы имеют меньшую молекулярную массу по сравнению с исходными смолами, в полициклоароматическом ядре их усредненной молекулы содержится большее количество нафтеновых циклов, из ал-

кильных групп имеется только 3 терминальных метильных группы. Усредненная молекула “новообразованных” асфальтенов крупнее молекулы исходных асфальтенов, в ней сосредоточено большее количество атомов кислорода и серы. В полициклоароматическом ядре их усредненной молекулы содержится большее количество нафтеновых циклов по отношению к ароматическим, чем в усредненной молекуле исходных асфальтенов. Наличие большего количества нафтеновых циклов в структуре “новообразованных” смол и асфальтенов подтверждает протекание реакций циклизации углеводородных радикалов.

При введении 8.1 мас. % асфальтенов к маслам в исходную для термолитической смеси наблюдается снижение насыщенных, би- и полиароматических УВ, что свидетельствует о протекании реакции деструкции алифатических УВ, как и при термолитической смеси масел и реакций конденсации ароматических УВ. О наличии реакций конденсации свидетельствует новообразование смол. Меньшее количество асфальтенов в термолитической смеси (М + А) свидетельствует о деструкции асфальтенов, добавленных в исходную для термолитической смеси. Образованные в процессе термолитической смеси (М + А) асфальтены и смолы имеют структурно-групповые характеристики близкие к структурно-групповым характеристикам асфальтенов и смол, образованных в процессе термолитической смеси масел. Структурно-групповые характеристики асфальтенов термолитической смеси (М + А) отличаются от структуры исходных асфальтенов. Схожесть структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов термолитической смеси (М + А) и термолитической смеси масел, а также изменение структурной организации асфальтенов в процессе термолитической смеси (М + А) может быть обусловлено влиянием углеводородной среды.

Влияние асфальтенов на термические превращения УВ в количестве 8.1 мас. % заключается в ингибировании процесса газо- и коксообразования, за счет чего увеличивается выход жидких продуктов.

Сравнивая данные этого исследования с ранее полученными [14, 15], можно сделать выводы о том, что направленность термических превращений УВ зависит как от природы исходного объекта, так и от компонентного состава исходной для термолитической смеси. Это отражается на динамике изменения компонентного и углеводородного состава жидких продуктов термолитической смеси. При этом прослеживаются общие закономерности: в продуктах термолитической смеси наблюдается новообразование компонентов, изначально отсутствующих в исходной смеси; количество моноароматических УВ в продуктах термолитической смеси возрастает.

Добавление асфальтенов к маслам даже в количестве 0.2 мас. % способствует повышению выхода жидких продуктов термолитической смеси [14].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы статьи сообщают об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Воронецкая Наталья Геннадьевна, науч. сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7777-2207>

Певнева Галина Сергеевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3539-392x>

Корнеев Дмитрий Сергеевич, доцент, науч. сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3398-5729>

Головко Анатолий Кузьмич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6279-5481>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халикова Д.А., Петров М., Баширицева Н.Ю. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 3. С. 217.
2. Zhao Y., Xu C., Zhao S., Shi Q. // Energy & Fuels. 2012. V. 26. P. 7251.
3. Zhang N., Zhao S., Sun X., Xu Z., Xu C. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 3970.
4. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К. // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3. С. 37.
5. Karpov Y., Krivonosova A., Krivtsov E., Golovko A., Krivtsova N. // Procedia Chemistry. 2014. №10. P. 424.
6. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головко А.К. // Фундаментальные исследования. 2014. № 8 (4). С. 854.
7. Головко А.К., Копытов М.А., Шаронова О.М., Куррик Н.П., Анишиц А.Г. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 4. С. 65.
8. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Король И.С., Головко А.К. // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 3. С. 23.
9. Дон А.Р., Воронецкая Н.Г., Гринько А.А., Головко А.К. // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 393. С. 244.
10. Shishavan R.A., Ghashghaee M., Karimzadeh R. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 2226.
11. Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz Jose A.I. // Fuel. 2011. V. 90. P. 3602.
12. Torregrosa-Rodriguez P., Martinez-Escandell M., Rodriguez-Reinoso F., Marsh H. // Carbon. 2000. V. 38. P. 535.

13. *Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiah H.* // Fuel. 2013. V. 113. P. 506.
14. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Гринько А. А., Головка А.К.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461.
15. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Корнеев Д.С., Головка А.К.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479.
16. *Дмитриев Д.Е., Головка А.К.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 102.
17. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. М.: Государственный комитет по стандартам, 1988. с. 46
18. *Богомолов А.И., Темяко М.Б., Хотынцева Л.И.* Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. 432 с.
19. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24 № 4. С. 450.
20. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Головка Ю.А., Головка А.К.* // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 3. С. 375.