

УДК 665.66

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕХАНООБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГУДРОНА****Сурков В.Г., Певнева Г.С., Головки А.Г.***ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,  
e-mail: sur@ipc.tsc.ru*

Изучено влияние температуры механоактивационной обработки (МО) на превращения высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов гудрона. МО выделенных из гудрона смол и асфальтенов проводили на установке АГО-2М в среде аргона при температурах 80, 140 и 180 °С в течение 30 мин. Установлено, что при температурах МО выше 140 °С происходит частичная деструкция асфальтенов и смол с образованием газообразных продуктов: водорода и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. С увеличением температуры МО (80–180 °С) происходит увеличение степени деструкции асфальтенов и смол, приводящее к образованию 11,5 и 10,5% мас. углеводородов (масел) соответственно. Впервые показано: увеличение температуры МО асфальтенов приводит к увеличению молекулярной массы, блочности молекул остаточных асфальтенов. Реакции dealкилирования интенсивно протекают при T<sub>ма</sub> = 180 °С, что сказывается на снижении количества алифатических структур в остаточных асфальтенах. Повышение температуры МО смол приводит к укрупнению средних молекул остаточных смол, хотя изменения их структурных параметров незначительны по сравнению с исходными смолами. Прямой зависимости изменений структурных характеристик асфальтенов, образовавшихся при МО смол, от температуры не выявлено.

**Ключевые слова:** смолы, асфальтены, углеводороды, гудрон, состав, структура, механоактивация**THE EFFECT OF MECHANOTREATMENT TEMPERATURE ON CHEMICAL CONVERSIONS OF HIGH-MOLECULAR COMPONENTS IN TAR****Surkov V.G., Pevneva G.S., Golovko A.G.***Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk,  
e-mail: sur@ipc.tsc.ru*

The temperature effect of mechanoactivated treatment (MT) on the conversion of high-molecular compounds – resins and asphaltenes in tar has been studied. MTs of the isolated from tar resins and asphaltenes were carried out on an AГО-2M unit in argon at 80, 140 and 180 °С during 30 minutes. It was found that at MT temperatures higher than 140 °С partial destruction of asphaltenes and resins occurred to yield hydrogen and gas hydrocarbons. The rise of the MT temperature (80–180 °С) increases the content of oils in the MT products (yield of oils from MT asphaltenes at 180 °С was 11.4% wt. and from resins – 10.5% wt.). For the first time, the redistribution of molecular structures with an increase in the MT temperature of asphaltenes was shown to increase molecular weight, molecule blockiness and decrease the number of saturated cyclic and aliphatic structures in the asphaltenes obtained. The effect of the MT temperature has less effect on the conversion of resins, the higher-molecular components of the resins pass into asphaltenes with a slight change in the molecular structures of the resins.

**Keywords:** resins, asphaltenes, hydrocarbons, tar, composition, structure, mechanoactivation

В последние годы в мире разрабатываются новые подходы к переработке тяжелого нефтяного сырья, основанные на комбинировании классических технологий, таких как коксование, висбрекинг, гидроочистка, гидрокрекинг. Проблемы, возникающие при переработке тяжелого нефтяного сырья (тяжелых нефтей и нефтяных остатков, природных битумов), связаны с высоким содержанием в них высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол, асфальтенов – и, соответственно, с невозможностью использования каталитических процессов. Для увеличения глубины переработки такого сырья предлагаются различные подходы с использованием термических процессов с целью получения более легкой «синтетической» нефти с уменьшенным содержанием смол и асфальтенов [1–2]. В настоящее время широко изучаются реакционная стабильность и активность смолисто-асфальтеновых веществ в процес-

сах переработки, закономерности термических превращений нефтяных смол и асфальтенов, зависимость глубины деструкции смол и асфальтенов от структурной организации их молекул, продолжительности и температуры термического и химического воздействия [3–6].

В работе [7] показано, что при механообработке (МО) смол и асфальтенов гудрона одновременно протекают процессы деструкции и конденсации, которые усиливаются при МО в присутствии твердой фазы. В процессе МО смол и асфальтенов образуются углеводороды (масла), а структура средних молекул остаточных смол и асфальтенов претерпевает изменения: уменьшается блочность молекул, количество нафтеновых циклических и алифатических структур. МО смол и асфальтенов в работе [7] проводили, охлаждая АГО-2М проточной водой, тем самым поддерживая

температуру реакторов на уровне  $15 \pm 5^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры, при которой проводится МО, очевидно, будет способствовать более интенсивной деструкции смол и асфальтенов гудрона.

Целью исследования является изучение влияния температуры механообработки на закономерности деструкции смол и асфальтенов гудрона.

### Материалы и методы исследования

Смолы и асфальтены выделены из гудрона по методике, описанной в работе [8].

Механообработку смол и асфальтенов гудрона проводили на установке АГО-2М в среде аргона при температурах 80, 140 и  $180^\circ\text{C}$  в течение 30 минут при скорости вращения реакторов 2220 об/мин. Для поддержания заданной температуры реакторов и АГО-2М использовался термостат марки МО-1, в качестве теплоносителя использовалось силиконовое масло марки МС – 100.

Материальный баланс процесса МО оценивали по выходу газообразных, жидких (растворимых в хлороформе) и твердых (нерастворимых в хлороформе) продуктов. Вещественный состав (содержание смол, асфальтенов, масел) жидких продуктов МО смол и асфальтенов определяли методами, основанными на использовании н-гексана в качестве растворителя на стадиях осаждения асфальтенов и последовательного разделения на оксиде алюминия масел (концентрата углеводородов) смесью н-гексан – бензол (3:1), смолистых веществ смесью этанол – бензол (1:1) [8].

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов проводили по методике, основанной на совместном использовании данных об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектрометрии ПМР [9]. Элементный состав определяли на СНNS-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».

### Результаты исследования и их обсуждение

По данным материального баланса процесса МО асфальтенов и смол в среде арго-

на при различных температурах видно, что деструкции молекул смол и асфальтенов при температуре МО  $80^\circ\text{C}$  не происходит (табл. 1). Количество нерастворимого в хлороформе остатка увеличивается с увеличением температуры МО и достигает 0,8% для асфальтенов и 2,4% мас. для смол при температуре  $180^\circ\text{C}$ . Это очевидно связано с тем, что при повышенных температурах происходит образование нерастворимых в хлороформе карбенов и/или карбоидов, которые сорбируются на поверхности мелющих шаров и стенок реактора.

В процессе МО как асфальтенов, так и смол при температуре  $80^\circ\text{C}$  газообразные продукты не образуются. При повышении температуры МО до 140 и  $180^\circ\text{C}$  происходит газообразование, что является свидетельством деструкции этих компонентов (табл. 1). Качественно состав углеводородных газов, образующихся при МО смол и асфальтенов, практически одинаков, однако если углеводороды  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  при МО смол присутствуют в следовых количествах, то при МО асфальтенов их содержание составляет 0,02–0,05% мол. (рисунок).

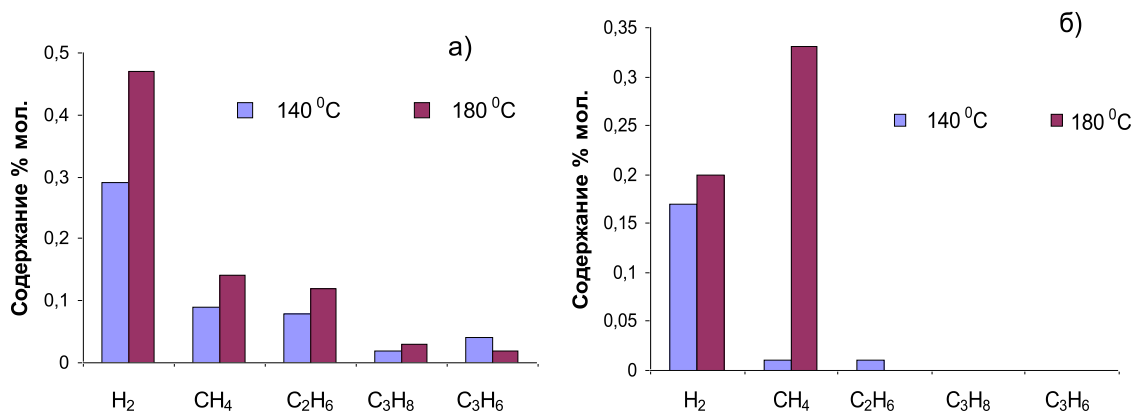
Данные по вещественному составу продуктов МО асфальтенов и смол при различных температурах приведены в табл. 2 и свидетельствуют о том, что с увеличением температуры МО в интервале  $80\text{--}180^\circ\text{C}$  доля неразрушившихся асфальтенов и смол снижается (асфальтенов на 29,7, смол на 17,7%). С увеличением температуры МО асфальтенов до  $180^\circ\text{C}$  содержание образовавшихся смол увеличивается до 21,0% мас., а масел – до 11,4% мас. Увеличение температуры МО смол от  $80$  до  $180^\circ\text{C}$  приводит к увеличению содержания образовавшихся асфальтенов и масел в 1,4 и 4,4 раза соответственно.

Для оценки изменения структурных характеристик асфальтенов и смол в зависимости от температуры МО проведен их структурно-групповой анализ.

Таблица 1

Материальный баланс процесса МО смол и асфальтенов в среде аргона

Продукты	Содержание, % мас., в продуктах МО					
	асфальтенов			смол		
	Температура обработки, $^\circ\text{C}$					
	80	140	180	80	140	180
Растворимые в хлороформе компоненты	99,9	99,8	99,2	99,8	98,1	97,6
Нерастворимые в хлороформе компоненты	0	0,2	0,8	0	1,9	2,4
Газообразные	0	<0,005	<0,005	0	<0,005	<0,005



Состав газообразных продуктов МО при температурах 140 и 180 °С: а) асфальтенов и б) смол

Таблица 2

Вещественный состав продуктов МО смол и асфальтенов

Продукты	Содержание, % мас., в продуктах МО					
	асфальтенов			смол		
	Температура обработки, °С					
	80	140	180	80	140	180
Асфальтены	96,1	79,9	67,6	12,6	10,2	18,1
Смолы	2,6	8,5	21,0	85,5	80,5	70,4
Масла	1,3	11,5	11,4	2,4	9,2	10,5

*Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов продуктов МО асфальтенов*

Исходные асфальтены гудрона имеют молекулярную массу (ММ) 1283 а.е.м. С увеличением температуры МО молекулы остаточных асфальтенов укрупняются – увеличивается их молекулярная масса и возрастает количество структурных блоков (табл. 3). Содержание ароматического углерода (С\*а) в среднем структурном блоке исходных асфальтенов составляет 13,8%, и оно практически не изменяется в остаточных асфальтенах после МО при 80 и 140 °С, но МО при 180 °С приводит к повышению степени их ароматичности. Количество нафтеновых атомов углерода (С\*н) среднего структурного блока асфальтенов, образовавшихся при МО при 80 °С, выше, чем в исходных, однако дальнейшее повышение температуры МО приводит к уменьшению содержания С\*н.

Алкильное обрамление молекул остаточных асфальтенов (С\*п), образовавшихся после МО, резко возрастает по сравнению с исходными асфальтенами, но при  $T_{ма} = 180^{\circ}\text{C}$  количество алифатических атомов углерода снижается. Число ароматических циклов (Ка\*) как в исходных, так и МО при всех температурах асфальтенах практически

одинаково. Количество нафтеновых циклов (Кн\*) в молекулах механоактивированных асфальтенов ниже, чем в исходных, но с повышением температуры оно увеличивается.

Молекулярная масса смол, образованных из асфальтенов, снижается при повышении температуры МО, так же как снижается и число структурных блоков, формирующих средние молекулы смол (табл. 3). Содержание ароматического углерода в смолах, выделенных из продуктов МО асфальтенов при 80 и 140 °С практически одинаково, но снижается при температуре МО 180 °С. При повышении температуры МО наиболее существенно меняется содержание нафтеновых атомов углерода (С\*н) и алифатического углерода (С\*п), а также число нафтеновых циклов (К\*н). Число ароматических циклов (Ка\*) в молекулах смол при различных температурах практически не меняется.

*Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов продуктов МО смол*

Смолы гудрона имеют ММ 669 а.е.м. Повышение температуры МО смол приводит к укрупнению средних молекул остаточных смол – увеличивается их молекулярная масса и число структурных блоков (табл. 4). Содержание ароматического угле-

рода и количество ароматических циклов в остаточных смолах после МО выше, чем в исходных, и практически не изменяется с увеличением температуры МО. В средних молекулах исходных смол количество нафтеновых атомов углерода (С\*н) составляет 18,6%. Влияние температуры на изменение содержания С\*н остаточных смол не имеет линейной зависимости – при  $T_{ма} = 80^{\circ}\text{C}$  оно снижается, а при дальнейшем повышении температуры МО увеличивается.

Содержание алифатического углерода в исходных смолах С\*п составляет 2,1%, а в остаточных смолах после МО при  $T_{ма} = 80^{\circ}\text{C}$  увеличивается до С\*п = 8,6, но в смолах механообработанных при  $T_{ма} = 140$  и  $180^{\circ}\text{C}$  возвращается на уровень исходных смол и практически остается постоянным (табл. 4). Число нафтеновых циклов в молекулах исходных смол  $K_{нас*} = 4,5$ , которое снижается в смолах механоактивированных при  $T_{ма} = 80^{\circ}\text{C}$  и затем увеличивается при повышении температуры МО.

Молекулярная масса асфальтенов, образовавшихся при МО смол, число структурных блоков, содержание ароматического углерода (С\*а) в их молекулах увеличивается при повышении температуры (табл. 4). Количество атомов углерода в нафтеновых циклах (С\*н) асфальтенов, образовавшихся при  $T_{ма} = 140^{\circ}\text{C}$ , выше, чем в асфальтенах, полученных при  $T_{ма} = 80^{\circ}\text{C}$ . При увеличении  $T_{ма}$  до  $180^{\circ}\text{C}$  оно резко снижается. Содержание алифатического углерода (С\*п) асфальтенов, полученных при МО смол, при 80 и  $140^{\circ}\text{C}$  практически одинаково, но при повышении температуры до  $180^{\circ}\text{C}$  алкильное обрамление возрастает до 14,6%, возможно, за счет разрушения циклических структур ( $K_{нас*} = 0,1$ ). Число ароматических колец в асфальтенах, образованных из смол МО при различных температурах, практически постоянно, тогда как повышение температуры неоднозначно влияет на количество нафтеновых циклов ( $K_{нас*}$ ) асфальтенов.

**Таблица 3**

Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов продуктов МО асфальтенов

Параметры средних структурных блоков	Асфальтены				Смолы из продуктов МО асфальтенов		
	Исходные	Остаточные			80	140	180
Температура МО, °С		80	140	180	80	140	180
Молекулярная масса, а.е.м.	1283	1340	1620	1861	720	685	511
ma	2,96	3,06	2,94	4,18	1,69	1,79	1,53
С*а	13,8	14,2	13,0	15,2	9,2	9,7	8,5
С*н	15,2	18,1	8,5	13,2	18,1	4,1	1,6
С*п	1,3	10,6	15,1	0,8	1,2	9,8	10,2
Ка*	3,4	3,7	3,6	3,8	2,2	2,5	2,1
Кн*	4,5	0,5	2,1	3,8	6,4	1,0	0,4

Примечание. ma – число структурных блоков в молекуле, С\*а – количество ароматических атомов углерода в среднем структурном блоке, С\*н – количество нафтеновых атомов углерода, С\*п – количество алифатических атомов углерода; Ка\* – количество ароматических циклов, Кн\* – нафтеновых циклов.

**Таблица 4**

Параметры структурно-группового анализа смол и асфальтенов продуктов МО смол

Параметры средних структурных блоков	Смолы				Асфальтены из продуктов МО смол		
	Исходные	Остаточные			80	140	180
Температура МО, °С		80	140	180	80	140	180
Молекулярная масса, а.е.м.	669	781	820	830	810	1250	1325
ma	1,54	1,75	1,74	1,78	2,27	2,84	3,0
С*а	8,6	9,8	9,3	9,5	12,1	13,3	13,2
С*н	18,6	11,2	20,2	19,1	5,2	10,9	0,4
С*п	2,1	8,6	2,0	2,2	5,4	5,1	14,6
Ка*	2,1	2,4	2,3	2,4	3,0	3,4	3,4
Кнас*)	4,5	2,8	5,4	4,6	1,3	2,7	0,1



### Заключение

В результате проведенного исследования было изучено влияние температуры механоактивационной обработки (МО) на превращения высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов гудрона. Определен материальный баланс, вещественный состав жидких продуктов МО, а также проведен сопоставительный анализ изменений усредненных структурных параметров молекул остаточных и новообразованных смол и асфальтенов после механической обработки.

Данные материального баланса показали, что при температурах МО выше 140 °С происходит частичная деструкция асфальтенов и смол с образованием газообразных продуктов: водорода и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

Анализ вещественного состава жидких продуктов МО свидетельствует о том, что с ростом температуры МО (80–180 °С) увеличивается степень деструкция асфальтенов и смол, приводящая к образованию 11,5 и 10,5% мас. углеводородов (масел) соответственно.

Структурно-групповой анализ показал, что при увеличении температуры МО асфальтенов структурные изменения молекул остаточных асфальтенов происходят за счет реакций конденсации, приводящих к увеличению их молекулярной массы, блочности молекул. Реакции деалкилирования интенсивно протекают при T<sub>ма</sub> = 180 °С, что сказывается на снижении количества алифатических структур в остаточных асфальтенах. Изменение температуры МО асфальтенов существенным образом сказалось на изменении таких структурных характеристик смол, образовавшихся при МО асфальтенов, как содержание нафтеновых атомов углерода (C\*н)

и алифатического углерода (C\*п), а также число нафтеновых циклов (K\*н).

Повышение температуры МО смол приводит к укрупнению средних молекул остаточных смол, хотя изменения их структурных параметров незначительны по сравнению с исходными смолами. Асфальтены, образовавшиеся при МО смол, являются достаточно крупными молекулами. Прямой зависимости изменений их структурных характеристик от температуры не выявлено.

### Список литературы

1. Хаджиев С.Н. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России / С.Н. Хаджиев, Х. Кадиев // *The Chemical Journal*. – 2009. – Сентябрь. – С. 34–37.
2. Pevneva G.S., Golovko A.K., Korneev D.S., Levashova A.I. Thermal conversion of heavy oil systems and analysis of structural changes their high components of PMR-method // *Procedia Chemistry*. – 2014 – V. 10. – P. 15–19.
3. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // *Energy & Fuels*. – 2009. – vol. 23, no 9. – P. 4486–4495.
4. Каюкова Г.П. Гидротермальные превращения асфальтенов / Г.П. Каюкова, А.М. Киямова, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52, № 1. – С. 7–17.
5. Антипенко В.Р. Сравнительная характеристика состава продуктов флэш-пиролиза фракций смол и асфальтенов усинской нефти / В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, В.Н. Меленевский // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 129–133.
6. Певнева Г.С. Взаимное влияние смол и углеводородов на направленность их термических превращений / Г.С. Певнева, Н.Г. Воронцовская, Д.С. Корнеев, А.К. Головки // *Нефтехимия* – 2017. – Т. 57, № 4. – С. 479–486.
7. Сурков В.Г. Структурные и химические превращения асфальтенов и смол гудрона в условиях механического воздействия / В.Г. Сурков, Г.С. Певнева, А.К. Головки // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2015. – № 12. – С. 6–10.
8. Богомолов А.И., Темяно М.Б. Хотынцева Л.И. Современные методы исследования нефтей. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
9. Камьянов В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 443–449.