

УДК 665.642

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ
ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ****Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г.***ФБГУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

Статья посвящена исследованию влияния температуры процесса на состав продуктов термолитического разложения тяжелых нефтей различной химической природы с различным содержанием высокомолекулярных компонентов – смол, асфальтенов, твердых парафинов и серы. Проведен термолитический анализ нефтей при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С, 500 °С. Представлены данные материального баланса, компонентного состава продуктов термолитического разложения нафтеновой усинской и метановой зунбаянской нефтей. Показано, что с увеличением температуры процесса выход газообразных и твердых продуктов, концентрация асфальтенов в жидких продуктах термолитического разложения обеих нефтей увеличивается. Для смол же четкой закономерности изменения содержания не установлено. Методом хромато-масс-спектрометрии изучен углеводородный состав термолитических продуктов. Повышение температуры процесса приводит к увеличению содержания n-алканов, алкилзамещенных ароматических углеводородов. Количество цикланов в термолитических продуктах обеих нефтей снижается, и при температуре 500 °С цикланы не определяются. Существенные изменения качественного состава моноароматических УВ в продуктах термолитического разложения нафтеновой нефти обусловлены особенностями состава этих соединений в исходной нефти. Изменения группового состава алкилзамещенных нафталинов и фенантронов при повышении температуры термолитического разложения указывают на протекание реакций деметилирования. При температуре 450–500 °С в продуктах термолитического разложения обеих нефтей идентифицированы ПАУ – пирен, флуорантен, метилпирен, терфенилы, хризен, трифенилен, бензопирен, бензофлуорантен.

Ключевые слова: тяжелые нефти, термолитический анализ, углеводороды, асфальтены, смолы, превращения**INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE COMPOSITION
OF HEAVY OIL THERMOLYSIS PRODUCTS****Pevneva G.S., Voronetskaya N.G.***Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Tomsk, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

The paper is devoted to study of process temperature influence on the composition of heavy oils thermolysis products, which differ in chemical nature, contents of high-molecular weight compounds – resins, asphaltenes, paraffins and sulfur. Thermolysis is conducted at temperatures of 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C. Data on mass balance and SARA composition of thermolysis products of the naphthenic Usa and paraffinic Zuun-Bayan oils are presented. It is shown that the yield of gaseous and solid products, the content of asphaltenes in liquid thermolysis products of both oils increases with increase of process temperature. A clearly visible trend in the change of the resin content depending on the temperature of the process is not established. According to GCMS analysis data the changes in the hydrocarbon composition of liquid thermolysis products are studied. An increase of process temperature leads to increase in content of n-alkanes, alkyl-substituted aromatic compounds. Content of cyclanes in liquid thermolysis products of both oils decreases with process temperature, they are not detected at 500 °C. The significant changes in the composition of monoaromatic hydrocarbons of naphthenic oil thermolysis products are due to their distribution in the initial oil. Changes in group composition of alkyl-substituted naphthalene and phenanthrene homologues with increasing thermolysis temperature indicate the demethylation reactions behavior. PAHs – pyrene, fluoranthene, methylpyrene, terphenyls, chrysene, triphenylene, benzopyrene, benzofluorene are identified in the thermolysis products of both oils at a temperature of 450–500 °C.

Keywords: heavy oil, thermolysis, hydrocarbons, asphaltenes, resins, transformations

Высокое содержание смол, асфальтенов, полиароматических углеводородов, а также гетероатомов (серы, азота) является характерной особенностью тяжелых нефтей и природных битумов. Асфальтены и смолы обладают высокой коксуемостью и содержат много ванадия и никеля, что делает неэффективной и дорогостоящей каталитическую переработку тяжелого нефтяного сырья. Вместе с тем в составе такого сырья содержатся парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, которые теоретически могут быть преобразова-

ны в светлые нефтепродукты. Асфальтены и смолы содержат до 1/3 алифатического углерода, способного образовывать легкие топливные фракции.

Информация о трансформации углеводородов, изменениях состава и структуры высокомолекулярных соединений при термическом воздействии востребована при разработке эффективных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья [1, 2]. Вклад углеводородных компонентов в процесс термической деструкции зависит от их химической природы и стро-

ения, молекулярной массы, определяющих их реакционную способность. Изменения в составе углеводородов также могут быть связаны с термической деструкцией смол и асфальтенов, приводящей к образованию низкомолекулярных углеводородных фрагментов.

Цель исследования – изучение влияния температуры на термические превращения углеводородов тяжелых нефтей различной химической природы.

Материалы и методы исследования

Для исследования взяты тяжелые нефти, различающиеся по физико-химическим характеристикам, составу и химическому типу: нефтяная нефть Усинского месторождения (Республика Коми, Россия) и высокопарафинистая метановая нефть Зуунбаянского месторождения (Монголия). В отличие от зуунбаянской, в усинской нефти содержится значительное большее количество асфальтенов и смол, а также общей серы (табл. 1).

квадрупольной системы GCMS-QP5050A «Shimadzu» с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для деления использовали капиллярную кварцевую колонку CR5-MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматограммы снимали в условиях линейного программирования температуры с 80 °С до 290 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин и изотермой при 290 °С в течение 20 мин. Газ-носитель – гелий. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили с использованием литературных данных и библиотеки масс-спектров NIST.

Результаты исследования и их обсуждение

Данные по составу продуктов термолитиза представлены в табл. 2, из которой видно, что повышение температуры до 450–500 °С приводит к значительному увеличению выхода газообразных и твердых продуктов как для нефтяной, так и для метановой нефтей. При этих температурах интенсивно протекают реакции деструкции

Таблица 1

Физико-химические характеристики нефтей

Тип нефти / месторождение	Плотность, кг/м ³	Содержание, % мас.				
		Асфальтены	Смолы	Масла	Твердые парафины	Собщ.
Метановая/ Зуунбаян	887	0,2	14,7	85,1	11,1	0,02
Нефтяная/ Усинское	967	8,1	18,0	73,9	1,2	1,98

Термолиз проводили в течение 2 ч в автоклаве при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С, 500 °С. В жидких продуктах термолиза определяли содержание асфальтенов, смол и масел по методике [3]. Для выделения асфальтенов – веществ, нерастворимых в алифатических растворителях, – исходную нефть и термолизаты разбавляли 40-кратным избытком н-гексана и оставляли на 24 ч. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, промывали н-гексаном для удаления соэлюированных мальтенов. Растворитель отгоняли и определяли выход асфальтенов. Полученные деасфальтенизаты наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала н-гексаном элюировали масла (концентрат углеводородов), а затем смесью бензола и этанола (1:1) – смолы. После отгона растворителя и доведения до постоянного веса определяли содержание масел и смол.

Анализ углеводородного состава термолизатов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием

молекул смол и асфальтенов, содержание которых в нефтяной нефти выше, чем в метановой.

Концентрация асфальтенов в жидких продуктах и нефтяной и метановой нефтей превышает их количество в исходных нефтях. С увеличением температуры термолиза от 350 °С до 500 °С количество асфальтенов в термолизатах повышается. Различия в химической природе изученных нефтей оказывают влияние на направленность термических превращений их компонентов. Так, в термолизате нефтяной нефти при 500 °С содержание асфальтенов увеличивается в 1,5 раза по сравнению с термолизатом при 350 °С, тогда как в метановой – в 10,4 раза. При этом следует отметить, что твердых продуктов в термолизате нефтяной нефти образуется больше, чем в метановой.

Для смол же четкой закономерности изменения содержания с увеличением температуры не выявлено, наблюдается только тенденция уменьшения их количества.

Таблица 2

Компонентный состав продуктов термоллиза нефтей

Компоненты	Содержание, % мас.				
	Исходная нефть	Температура термоллиза, °С			
		350	400	450	500
Нафтенная нефть					
Газ		0,2	0,6	6	16
Твердые		0	0,2	13,5	26,1
Жидкие, в том числе		99,8	99,2	80,5	57,9
Масла	73,9	69,0	70,9	45,4	38,6
Смолы	18,0	22,5	19,5	22,1	6,4
Асфальтены	8,1	8,4	8,7	13,0	12,9
Метановая нефть					
Газ		0,1	0,2	0,8	8,4
Твердые		0	0	0,1	1,8
Жидкие, в том числе		99,9	99,8	99,1	89,9
Масла	85,1	85,9	83,3	84,9	72,1
Смолы	14,7	13,5	14,8	9,9	12,6
Асфальтены	0,2	0,5	1,7	4,3	5,2

Таблица 3

Групповой состав углеводородов продуктов термоллиза

Углеводороды	Содержание, % мас.				
	Исходная нефть	Температура термоллиза, °С			
		350	400	450	500
Нафтенная нефть					
Алканы	0,44	0,21	0,58	1,37	2,19
Цикланы	0,10	0,06	0,12	0,04	н.о.
Всего насыщенных	0,54	0,28	0,71	1,41	2,19
Моноарены	0,03	0,02	0,07	0,01	0,11
Биарены	0,07	0,05	0,12	0,12	0,79
Триарены	0,04	0,03	0,07	0,04	0,46
ПАУ	н.о.	н.о.	н.о.	0,03	0,08
Всего аренов	0,16	0,13	0,29	0,24	1,62
Метановая нефть					
Алканы	21,29	21,59	14,24	15,16	20,62
Цикланы	0,09	0,07	0,07	0,03	н.о.
Всего насыщенных	21,38	21,66	14,30	15,19	20,62
Моноарены	0,15	0,13	0,11	0,13	0,57
Биарены	0,03	0,03	0,02	0,02	0,55
Триарены	0,03	0,03	0,02	0,04	0,29
ПАУ	0,001	0,001	0,001	0,006	0,144
Всего аренов	0,20	0,14	0,12	0,15	1,33

Примечание: н.о. – не определено.

Методом ГХ-МС проанализирован углеводородный состав жидких продуктов термоллиза. В составе термоллизатов идентифицированы насыщенные углеводороды (УВ) – n-алканы, трицикланы, тетрацикланы (стераны), пентацикланы (гопаны)

и алкилзамещенные ароматические УВ: соединения ряда бензола (моноарены), нафталина (биарены), фенантрена, (триарены) и полиарены (ПАУ). Данные по групповому составу насыщенных и ароматических УВ представлены в табл. 3.

Установлено, что с повышением температуры процесса в продуктах термолитза нафтеновой нефти содержание нормальных алканов возрастает с 0,54% в исходной нефти до 2,19% мас. (табл. 3). Увеличение количества н-алканов происходит в результате деструкции молекул смол и асфальтенов за счет отрыва алифатических заместителей, а также реакций деалкилирования циклических насыщенных и ароматических УВ [4, 5]. При термолитзе метановой нефти с увеличением температуры до 400 °С происходит снижение содержания н-алканов, но затем при дальнейшем повышении температуры их количество увеличивается.

Содержание цикланов в термолитзатах обеих нефтей снижается, и при температуре 500 °С цикланы в термолитзатах не определяются (табл. 3). Деструкция цикланов при термолитзе может происходить за счет реакций дегидрирования с образованием нафтеноароматических соединений и/или радикалов, которые могут являться структурными фрагментами продуктов уплотнения – асфальтенов и кокса.

Таким образом, содержание насыщенных УВ в продуктах термолитза нафтеновой нефти с повышением температуры увеличивается, тогда как в продуктах термолитза метановой нефти – уменьшается или остается на уровне исходной нефти.

Суммарное содержание алкилзамещенных ароматических углеводородов в термолитзатах обеих нефтей увеличивается при повышении температуры термолитза (табл. 3).

Изменения группового состава отдельных классов алкиларенов были также проанализированы.

В составе моноаренов идентифицированы н-алкилбензолы (н-АБ) (m/z 91, 92), изо-

меры алкилтолуолов (н-АТ) (m/z 105, 106), алкилсилолы (m/z 119, 120) с алкильной цепью нормального строения и триметилалкилбензолы (ТМАБ) с изопреноидной боковой цепью (m/z 133, 134) с числом атомов углерода в молекулах от 12 до 28. Алкилзамещенные моноароматические УВ ряда бензола в нафтеновой нефти представлены преимущественно ТМАБ, тогда как н-АБ и н-АТ в ней отсутствуют. Такой состав алкилбензолов характерен для нефтей, формирование которых протекало в условиях сероводородного заражения [6]. Показано, что с увеличением температуры в продуктах термолитза нафтеновой усинской нефти содержание ТМАБ снижается с 0,05% мас. до их полного отсутствия в продуктах термолитза при 500 °С (рис. 1). Вместо ТМАБ в их составе идентифицируются метил- и этилзамещенные бензолы с числом атомов углерода от 8 до 10.

В работе [7] показано, что при термическом воздействии реакции деалкилирования ароматических УВ приводят к образованию низкомолекулярных насыщенных соединений. Кроме того, также образуются новые метилзамещенные ароматические УВ и/или их радикалы, которые участвуют в реакциях поликонденсации.

В отличие от моноаренов нафтеновой нефти алкилбензолы в метановой нефти и ее термолитзатах присутствуют гомологические серии н-алкилбензолов и орто-, мета- и пара-алкилтолуолов с боковой цепью нормального строения. Алкилбензолы с изопреноидным алкильным заместителем отсутствуют. Суммарное количество моноаренов в термолитзатах метановой нефти возрастает с 0,12% в исходной нефти до 0,51% мас.

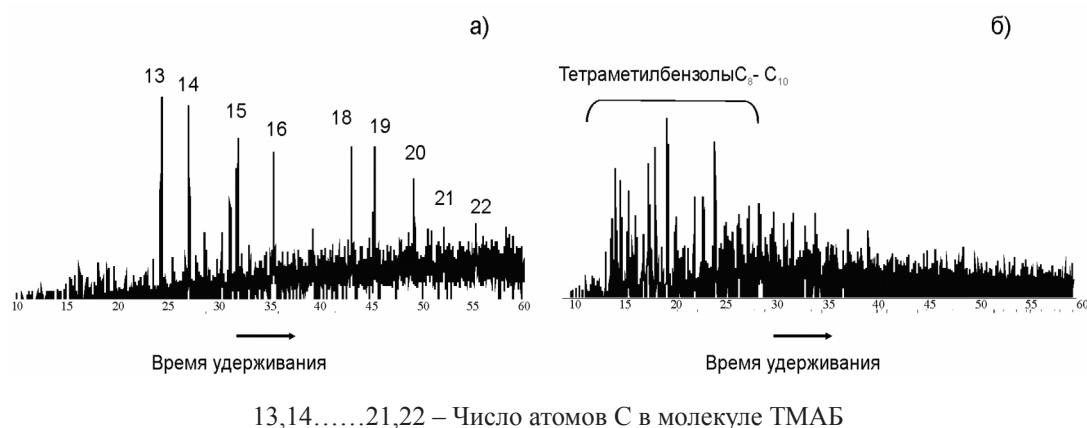


Рис. 1. Масс-фрагментограммы триметилалкилбензолов продуктов термолитза нафтеновой нефти: а) при 350 °С; б) при 500 °С

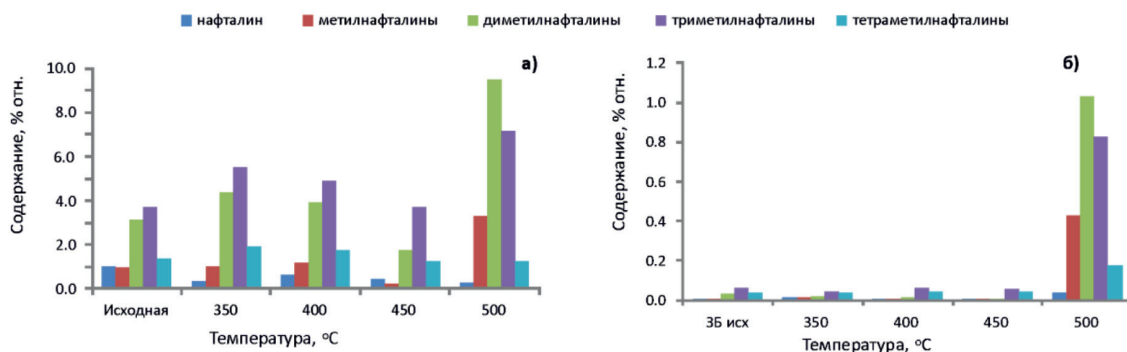


Рис. 2. Групповой состав алкилнафталинов: а) нефтяной; б) метановой нефти

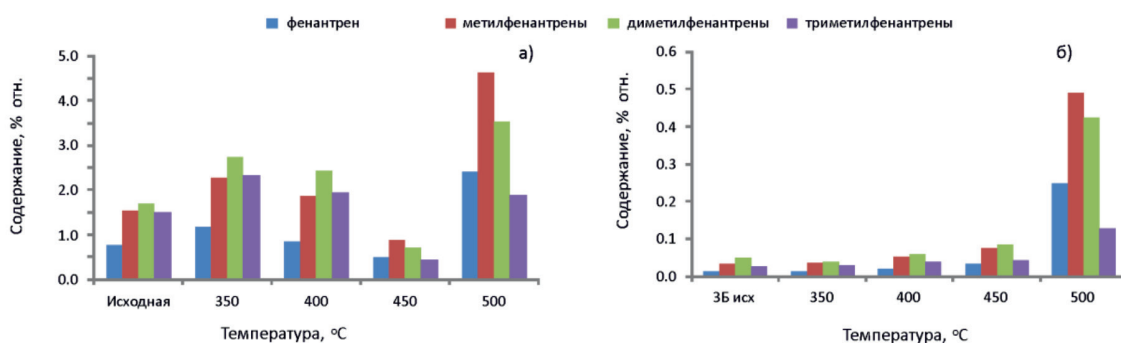


Рис. 3. Групповой состав алкилфенантронов: а) нефтяной и б) метановой нефтей

Среди алкилнафталинов в исходных нефтях и термолизатах идентифицированы голаядерный нафталин, моно-, ди-, три- и тетраметилнафталины (m/z 128, 142, 156, 170, 184). В исходных и в нефтяной и в метановой нефтях и их термолизатах 350–450 °C концентрация этих соединений изменяется в ряду: триметил- > диметил- > тетраметил- > монометилнафталины > голаядерный нафталин (рис. 2). Среди биаренов в термолизатах обеих нефтей, полученных при 500 °C, по концентрациям преобладают диметилнафталины над три- и монометилнафталинами. Эти изменения, вероятно, обусловлены протеканием реакций деметилирования три- и тетразамещенных нафталинов.

Среди алкилфенантронов в обеих исходных нефтях и термолизатах идентифицированы голаядерный фенантрен, моно-, ди-, триметилфенантроны (m/z 178 + 192 + 206) (рис. 3). В исходных нефтях и термолизатах 350–450 °C преобладающими компонентами являются диметилфенантроны, а в термолизате 500 °C – метилзамещенные фенантроны и возрастает доля голаядерного

фенантрена. Этот факт также свидетельствует о протекании реакций деметилирования.

При температуре 450–500 °C в продуктах термолиза обеих нефти идентифицированы такие ПАУ, как: пирен, флуорантен, метилпирен, терфенилы, хризен, трифенилен, бензопирен, бензофлуорантен.

Заключение

Изучено влияние температуры на состав продуктов термолиза нефтяной усинской и метановой зуунбаянской нефтей. Показано, что повышение температуры при термолизе обеих нефтей способствует увеличению выхода газообразных и твердых продуктов. При повышении температуры термолиза нефтяной нефти от 350 °C до 500 °C выход жидких продуктов снижается в 1,7 раза, а для метановой нефти снижение незначительно – лишь в 1,1 раза. При этом термолизате нефтяной нефти содержание асфальтенов увеличивается в 1,5 раза, а в метановой – в 10,4 раза. Для смол же четкой закономерности изменения содержания с повышением температуры не установлено.

Показано, что содержание насыщенных УВ в продуктах термоллиза нафтенной нефти с повышением температуры увеличивается, тогда как в продуктах термоллиза метановой нефти – уменьшается или остается на уровне исходной нефти. Суммарное содержание алкилзамещенных ароматических углеводородов в термоллизатах обеих нефтей увеличивается при повышении температуры термоллиза.

Существенные изменения качественного состава моноароматических УВ в продуктах термоллиза нафтенной нефти обусловлены особенностями состава этих соединений в исходной нефти. Изменения группового состава алкилзамещенных нафталинов и фенантронов при повышении температуры термоллиза указывают на протекание реакций деметилирования. Термоллиз обеих нефтей при температуре 450–500 °С приводит к образованию пирена, флуорантена, метилпиренов, терфенилов, хризена, трифенилена, бензопирена, бензофлуорантена.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финанси-

руемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: КДУ, 2016. 279 с.
2. Фаткулин М.Р., Запылкина В.В., Морозов А.Н., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Исследование механизма термоллиза гудрона западносибирской нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 5. С. 29–34.
3. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Свириденко Н.Н. Крекинг мальтенов нафтенной нефти в присутствии WC/Ni-Cr // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 410–416.
4. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 225–230.
5. Головкин А.К., Гринько А.А. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термоллизе // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 391–398.
6. Chirkova D.Yu., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Olenev Ya.V. Aryl Isoprenoids in Crude Oils of the Nyurof'ka Depression (Southeast of Western Siberia). Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57. No. 1. P. 54–59.
7. Lawrence Lai, Soumya Gudiyella, Mengjie Liu, William H. Green Chemistry of Alkylaromatics Reconsidered. Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 5489–5500.