

УДК 665.642.547.9

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ КРЕКИНГЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ: АСФАЛЬТЕНЫ–МАЛЬТЕНЫ

© 2022 г. Г. С. Певнева<sup>1,\*</sup>, Н. Г. Воронцовская<sup>1,\*\*</sup>, Н. Н. Свириденко<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: dark\_elf26@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 21.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Изучены влияние количества асфальтенов на выход дистиллятных фракций в процессе крекинга и структурные преобразования, которые претерпевают асфальтены при термическом воздействии. Объектом исследования явились модельные смеси с содержанием асфальтенов 0, 8, 12, 16%. Крекинг проводился в реакторах автоклавах при температуре 450°C в течение 2 ч. Установлено, что в процессе термического крекинга смесей с различным количеством асфальтенов по мере увеличения их содержания увеличивается выход дистиллятных фракций НК-360 °С. Максимальный выход этих продуктов достигается при крекинге модельной смеси с 8% асфальтенов – он увеличивается в 1.7 раза по сравнению с исходной смесью. Вторичные асфальтены уменьшаются в размерах, становятся более ароматичными с гораздо меньшим количеством алкильных заместителей.

Ключевые слова: асфальтены, мальтены, крекинг, фракционный состав, структура

DOI: 10.31857/S0023117722020086

### ВВЕДЕНИЕ

Из-за сложности химической структуры и агрегатного состояния асфальтенов до сих пор нет глубокого понимания направленности их превращений при переработке нефти. В молекулах асфальтенов, образованных конденсированными ароматическими и нафтеновыми ядрами с алифатическими заместителями, концентрируется большая часть гетероатомов (серы, азота, кислорода), присутствующих в исходном сырье [1]. Высокая молекулярная масса асфальтенов предопределяет их склонность к конденсации и образованию кокса при переработке. Асфальтены оказывают отрицательное воздействие как на свойства катализаторов, так и на состояние технологического оборудования [2]. При термическом воздействии асфальтены подвергаются множеству реакций, включающих крекинг, дегидрирование, конденсацию, которые приводят к изменению их структуры [3, 4]. При этом они образуют различные радикалы, которые вовлекаются в реакции, протекающие при крекинге по свободно-радикальному механизму, и являются источником компонентов светлых дистиллятных фракций и газообразных продуктов. Для выявления особенностей термических превращений асфальтенов, смол и масел, а также для изучения их

взаимного влияния был проведен ряд исследований в этом направлении [5–7]. Свойства нефтяной дисперсионной системы, ее термическая устойчивость зависят от содержания высокомолекулярных гетероатомных компонентов, в первую очередь асфальтенов. В данной работе изучены влияние количества асфальтенов на выход дистиллятных фракций и структурные преобразования асфальтенов при термическом воздействии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были приготовлены модельные смеси на основе деасфальтизированной усинской нефти (мальтенов) с добавлением различных количеств асфальтенов, выделенных из этой же нефти путем осаждения н-гексаном. Количество асфальтенов в смесях составляло 0, 8, 12 и 16%. Компонентный и фракционный составы смесей представлены в табл. 1.

Методика определения содержания смол, асфальтенов и масел в продуктах крекинга описана в работе [6]. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” [6].

**Таблица 1.** Компонентный и фракционный составы модельных смесей

Компонент	Содержание, мас. %			
	0	8	12	16
асфальтены	0	8	12	16
смолы	19.6	18.0	17.2	16.5
масла	80.4	73.9	70.8	67.5
Фракционный состав, °С				
НК-200	6.2	5.0	4.4	3.8
200-360	34.8	28.0	24.6	21.2
НК-360	41.0	33.0	29.0	25.0
>360	59.0	67.0	71.0	67.0

**Таблица 2.** Материальный баланс крекинга

Содержание асфальтенов в смеси, мас. %	0	8	12	16
Продукт	Содержание, мас. %			
Газ	2.7	8.3	10.0	12.4
Твердые	0.3	6.6	7.4	8.5
Жидкие, в том числе:	97.0	85.1	82.6	80.8
масла	70.9	73.0	68.8	63.0
вторичные смолы	25.0	8.7	9.2	10.8
вторичные асфальтены	1.1	3.4	4.6	7.0
Фракция НК-360 °С	34.6	56.4	52.5	48.2

Крекинг образцов проводили в автоклаве объемом 12 см<sup>3</sup> при температуре 450°С в течение 120 мин. Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла 7 г [7].

Расчет средних структурных параметров проводили по эмпирическим формулам на основе <sup>1</sup>Н-ЯМР-данных, элементного анализа и значений молекулярной массы [8]. Спектры <sup>1</sup>Н-ЯМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Средние молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопией в нафталине. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200°С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности.

ИК-спектры асфальтенов регистрировали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> на FT-IR-спектрометре “NICOLET 5700”. Для расчета спектральных коэффициентов определены оптические плотности в максимумах полос поглощения: 720, 1380 и 1460 см<sup>-1</sup> – колебания связи С–Н-метильных и

метиленовых групп; 1710 см<sup>-1</sup> – колебания связи С=О карбонильной группы; 1600 см<sup>-1</sup> – колебания связи С=C– ароматических фрагментов; 1030 см<sup>-1</sup> – колебания связи S=O сульфоксидов. По соотношениям оптических плотностей в максимумах этих полос рассчитаны спектральные коэффициенты: ароматичности  $C1 = D_{1600}/D_{1460}$ , окисленности  $C2 = D_{1710}/D_{1460}$ , разветвленности  $C3 = D_{1380}/D_{1460}$ , алифатичности  $C4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$  и условного содержания сульфоксидов  $C5 = D_{1030}/D_{1460}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [7] показано, что крекинг асфальтенов усинской нефти сопровождается образованием 4.6% газа, 57.1% твердых и 38.3% жидких продуктов, состоящих из масел (20.4%), смол (4.1%) и вторичных асфальтенов (13.8%). Твердые продукты являются продуктами уплотнения, образующимися в процессе крекинга, и нерастворимы в полярных растворителях. Суммарный выход продуктов уплотнения и вторичных асфальтенов составляет 70.9%.

Данные по материальному балансу крекинга модельных смесей представлены в табл. 2. При крекинге помимо реакций деструкции протекают и реакции конденсации с образованием нерастворимых продуктов, которые являются предшественниками кокса. Выход продуктов уплотнения возрастает с увеличением содержания асфальтенов. Эти продукты образуются и при термокрекинге смеси, в которой отсутствуют асфальтены, что, вероятно, обусловлено образованием радикалов при деструкции смол и высокомолекулярных углеводородов с дальнейшей их конденсацией. Именно наличие асфальтенов в смеси приводит к резкому увеличению выхода продуктов уплотнения при крекинге смеси с 8% асфальтенов по сравнению с продуктами крекинга смеси в отсутствие асфальтенов. При увеличении содержания асфальтенов в смесях до 12 и 16% часть асфальтенов участвует в реакциях конденсации, приводящих к образованию продуктов уплотнения, а часть преобразуется во вторичные асфальтены.

Крекинг нефтяных компонентов сопровождается образованием легких углеводородов, которые входят в состав газа, бензиновой и дизельной фракций. С увеличением содержания асфальтенов выход газа при термическом крекинге увеличивается с 2.7 до 12.4%.

В составе жидких продуктов крекинга в зависимости от количества асфальтенов изменяются фракционный и компонентный составы.

Как видно из рис. 1, в продуктах крекинга содержание дистиллятных фракций НК-200°С и

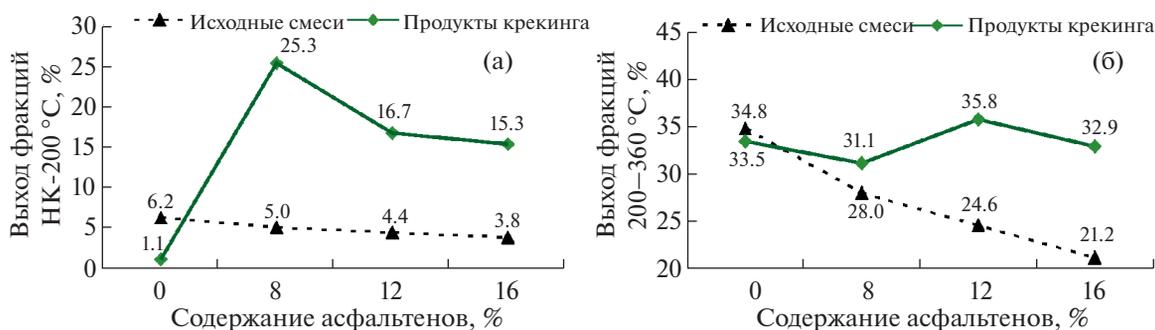


Рис. 1. Фракционный состав продуктов крекинга.

200–360°C выше по сравнению с их содержанием в исходных смесях с асфальтенами. Наибольшее количество фракций НК-200°C образуется при крекинге смесей с 8% асфальтенов (рис. 1,а). При увеличении количества асфальтенов до 12 и 16% выходы этих фракций снижаются, но остаются достаточно высокими и превышают содержание фракции НК-200°C в исходных смесях в 3–4 раза. Максимальный выход фракции 200–360°C получен при крекинге смеси с 12% асфальтенов (рис. 1,б). Из табл. 2, в которой приведены данные по суммарному выходу светлых дистиллятных фракций НК-360°C, видно, что лучшие результаты получены при крекинге смеси, содержащей 8% асфальтенов. В этом случае выход фракции НК-360°C увеличивается в 1.7 раза по сравнению с исходной смесью.

Данные по компонентному составу жидких продуктов приведены в табл. 2, из которой видно, что в продуктах крекинга смеси в отсутствие асфальтенов содержание вторичных смол достигает 25.0%, тогда как в исходной смеси их количество составляет 19.6%. В остальных продуктах крекинга смесей, содержащих 8, 12 и 16% асфальтенов, количество вторичных смол ниже, чем в исходных образцах. Возможно, к образованию большего количества вторичных смол приводит деструкция крупных исходных молекул смол. При этом образуются молекулы с меньшей молекулярной массой и значением отношения Н/С, с меньшим содержанием гетероатомов, атомов углерода в алкильном обрамлении и ароматических колец по сравнению со средними молекулами исходных смол [7]. Кроме того, смолы могут образовываться и за счет реакций конденсации с участием углеводородных радикалов. Уменьшение же количества вторичных смол при крекинге смесей, содержащих 8, 12 и 16% асфальтенов по сравнению с исходными образцами, вероятно, обусловлено влиянием асфальтенов на направленность термических превращений нефтяных компонентов. По-видимому, реакции конденсации становятся преобладающими, что приводит к вовлечению

смол в образование вторичных асфальтенов, продуктов уплотнения и далее кокса.

Новообразование асфальтенов происходит и при крекинге смеси, изначально не содержащей в своем составе асфальтенов. Их образованию способствуют реакции конденсации с участием смол и ароматических углеводородов [9, 10]. Сопоставление выходов вторичных асфальтенов с количеством асфальтенов, содержащихся в исходных модельных смесях, показывает, что термическое воздействие приводит к снижению количества асфальтенов в 1.9–2.7 раза. Вероятно, что исходные асфальтены подвергаются реакциям конденсации, которые приводят к образованию продуктов уплотнения. А вторым направлением их преобразования являются реакции деструкции, в результате которых образуются вторичные асфальтены меньшего размера с измененной структурой.

Структура исходных асфальтенов меняется в процессе крекинга в результате протекания реакций деструкции, дегидрирования, деалкилирования, ароматизации и конденсации. В табл. 3 представлены структурные параметры асфальтенов исходной нефти и вторичных асфальтенов, образовавшихся при крекинге.

В процессе термического крекинга смеси при отсутствии асфальтенов происходит их образование, ММ которых и отношение Н/С сопоставимы с таковыми для исходных асфальтенов. Эти асфальтены по своей структуре близки к исходным асфальтенам, о чем свидетельствуют близкие значения длины алкильных заместителей ( $C_p$ ), общего числа колец ( $K_o$ ), фактора ароматичности ( $f_a$ ) и степени замещенности водорода в ароматических системах ( $\sigma$ ).

Вторичные асфальтены продуктов термического крекинга смесей с содержанием асфальтенов 8, 12 и 16% имеют меньшие размеры по сравнению с молекулами исходных асфальтенов и асфальтенов, образованных в процессе крекинга смеси при отсутствии асфальтенов (табл. 3). Во вторичных асфальтенах наблюдаются увеличение



разование продуктов уплотнения при крекинге происходит и при отсутствии асфальтенов, что, вероятно, обусловлено реакциями конденсации образующихся радикалов смолистых компонентов и высокомолекулярных углеводородов.

Структура исходных асфальтенов претерпевает значительные изменения в процессе крекинга — уменьшается молекулярная масса, отношение Н/С, увеличивается степень ароматичности, снижается средняя длина алкильных заместителей. Данные ИК-спектроскопии также указывают на увеличение степени ароматичности вторичных асфальтенов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mullins O.C.* // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2179. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
2. *Marchal C., Abdessalem E., Tayakout-Fayolle M., Uzio D.* // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 4290. <https://doi.org/10.1021/ef1000979>
3. *Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G.* // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 1233. <https://doi.org/10.1021/ef030023+>
4. *Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M.A.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 4321. <https://doi.org/10.1021/ef401476j>
5. *Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneyev D.S., Golovko A.K.* // *Petroleum Chem.* 2017. V. 57. № 4. P. 479. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126>
6. *Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N.* // *Petroleum Chem.* 2020. V. 60. № 3. P. 410. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030160>
7. *Voronetskaya N.G., Pevneva G.S.* // *Solid Fuel Chemistry*. 2021. V. 55. № 3. P. 165. <https://doi.org/10.3103/S0361521921030113>
8. *Patrakov Yu.F., Kamyanov V.F., Fedyaeva O.N.* // *Fuel*. 2005. V. 84. № 2–3. С. 189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
9. *Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G.* // *Petroleum Chem.* 2021. V. 61. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>
10. *Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 7. P. 6800. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00661>