

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2022

IX Международная конференция “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа” <i>А. В. Восмерилов</i>	3
Характеристика структуры смолисто-асфальтеновых компонентов органического вещества горючих сланцев Дмитриевского месторождения и жидких продуктов его конверсии в среде сверхкритического бензола <i>Е. Ю. Коваленко, В. Байшибилова, Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко, Ю. Ф. Патраков</i>	5
Постпирогенное изменение состава липидов торфа и болотных растений <i>О. В. Серебряникова, Е. Б. Стрельникова, И. В. Русских, Д. В. Федоров</i>	11
Влияние добавки нитрата железа на совместный крекинг смеси мазут–механоактивированный горючий сланец <i>М. В. Можайская, Г. С. Певнева</i>	21
Расчет констант скоростей реакций термического крекинга и конденсации асфальтенов высокосернистых гудронов <i>А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов</i>	26
Исследование состава продуктов термолитиза асфальтенов вакуумного остатка усинской нефти, полученных в среде сверхкритической воды <i>Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов</i>	34
Структурные изменения асфальтенов при крекинге модельных смесей: асфальтены–мальтены <i>Г. С. Певнева, Н. Г. Воронецкая, Н. Н. Свириденко</i>	41
Структурные преобразования асфальтенов тяжелой нефти Зюзеевского месторождения при термokatалитическом крекинге <i>Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко</i>	46
Структурные преобразования асфальтенов битума после ультразвуковой обработки <i>Г. И. Волкова, А. В. Морозова</i>	51
Влияние дикумилпероксида на изменение структуры молекул асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых гудронов <i>А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов, С. С. Юрлов</i>	56
Изменение структурных характеристик и состава окисленного угля вследствие механохимического воздействия <i>Е. В. Линкевич, Н. В. Юдина, А. В. Савельева, Е. М. Березина</i>	63
Регулирование с помощью физической обработки физико-химических свойств состава на основе петролатума <i>Ю. В. Лоскутова, Н. В. Юдина</i>	70

Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing*: <https://publish.sciencejournals.ru>. В редакцию по e-mail: glin-na@mail.ru отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: publishingsystem@sciencejournals.ru.

Редакция

IX Международная конференция “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”

DOI: 10.31857/S0023117722020128

С 27 сентября по 1 октября 2021 г. в Томске в Институте химии нефти СО РАН прошла IX Международная конференция “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”. Конференция является традиционной и проводится Институтом с 1999 г. с периодичностью один раз в два года.

Проведенный форум был весьма представительным. В нем приняло участие более 230 человек, в том числе 48 молодых ученых, аспирантов и студентов. Были представлены 168 докладов ученых и специалистов из 5 стран – России, Казахстана, Монголии, Сербии, Франции. Участники конференции прибыли из разных регионов и городов нашей страны – Москвы, Владивостока, Казани, Новосибирска, Омска, Тюмени, Ханты-Мансийска, Красноярска, Уфы, Екатеринбурга, Нижнего Новгорода, Томска. Такой повышенный интерес к конференции объясняется не только актуальностью ее тематики, но и широкой известностью в России и за рубежом ИХН СО РАН, который является одним из ведущих химических институтов Российской академии наук, выполняющим фундаментальные исследования в области химии нефти. Он занимает лидирующие позиции среди академических институтов Российской Федерации по двум научным направлениям, одно из которых – создание физико-химических и комплексных методов увеличения нефтеотдачи пластов с использованием гелеобразующих и нефтевытесняющих композиций.

На конференции были обсуждены актуальные вопросы, связанные с широким исследованием нефтей, с физико-химическими и микробиологическими методами увеличения нефте-, газо- и конденсатоотдачи, в том числе для месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Рассмотрены новые технологии обработки призабойной зоны нефтяных и газовых скважин, новые нетрадиционные технологии подготовки, транспорта и переработки нефти и газа, а также проблемы, возникающие при добыче, подготовке и транспорте высоковязких и высокопарафинистых нефтей. На конференции рассматривались классические и альтернативные способы переработки различных видов углеводородного сырья с получением ценных продуктов нефтехимического синтеза и

товарных нефтепродуктов. Особое внимание было обращено на проблемы освоения нефтегазовых месторождений в труднодоступных регионах Сибири и в условиях Арктики, а также на экологические аспекты добычи и транспорта углеводородного сырья.

С пленарным докладом на конференции выступил профессор Института геологии и нефти при Монгольском государственном университете науки и технологии Цэвээнжав Джамба, а также такие известные российские ученые, как профессор Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН), директор Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, профессор РАН Е.А. Головацкая, заместитель директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения СО РАН, доктор технических наук С.П. Буякова. Их пленарные доклады были посвящены решению стоящих перед современной наукой задач: от геолого-технического бурения до глубоких эвтектических растворителей как основы химических нефтевытесняющих композиций, вопросам углеродного цикла и развития систем мониторинга за климатически активными газами в рамках создания Карбоновых полигонов.

В работе конференции участвовали ученые и специалисты 20 научно-исследовательских и отраслевых институтов России, 7 зарубежных институтов, университетов и организаций, ученые и преподаватели 9 государственных университетов, специалисты 4 организаций и предприятий нефте- и газодобывающей промышленности, включая производителей лабораторного и прочего оборудования, а также представители органов власти и общественных организаций.

Традиционно на конференции проведен Конкурс научных работ молодых ученых, а также состоялась Школа молодых ученых “*Science O’Clock*”. В рамках Школы проведен комплекс научно-просветительских мероприятий, состоящих из лекций и мастер-классов от ведущих специалистов по “*soft skills*”, эффективному публичному выступлению для ученых и теории решения изобретательских задач (ТРИЗ).

Конференция показала, что научные достижения и практическая значимость представленных

докладов соответствуют современному международному уровню. Заключением этого представительного форума явилось принятие важного решения о необходимости продолжения исследований по совершенствованию существующих и созданию новых технологий увеличения нефтеотдачи пластов, особенно трудноизвлекаемых запасов, подготовки и транспорта тяжелого углеводородного сырья, по разработке новых материалов и технологий для рационального использования природных ресурсов Арктики, по добыче и переработке нетрадиционных видов углеводородного сырья – тяжелых нефтей, природных би-

тумов, горючих сланцев и др., по созданию эффективных катализаторов и технологий с их использованием по переработке легкого углеводородного сырья, в том числе метансодержащих газов, а также в области решения экологических проблем в нефтегазовой отрасли.

В публикуемом номере представлены статьи по материалам IX Международной конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”.

*Председатель Оргкомитета
д.х.н., профессор А.В. Восмериков*

УДК (662.67+665.7.032.57):665.7.033.28:544.1

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ДМИТРИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ЕГО КОНВЕРСИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА

© 2022 г. Е. Ю. Коваленко^{1,*}, В. Байшибилова^{1,**}, Р. С. Мин^{1,***}, Т. А. Сагаченко^{1,****}, Ю. Ф. Патраков^{2,*****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

² ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институт угля, 650000 Кемерово, Россия

*e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

**e-mail: venera11@list.ru

***e-mail: lgosn@ipc.tsc.ru

****e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

*****e-mail: yupat52@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

С помощью структурно-группового анализа, основанного на совместном использовании сведений об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектromетрии ЯМР ¹H, а также результатов рентгенофазового анализа описаны усредненные молекулы асфальтенов и смол органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения и жидких продуктов его конверсии в потоке сверхкритического бензола. Полученные результаты позволили расширить представления о макромолекулярной структуре смолисто-асфальтеновых компонентов горючесланцевых формаций, выявить сходства и различия в их структурной организации.

Ключевые слова: *горючие сланцы, органическое вещество, сверхкритическая флюидная экстракция, смолисто-асфальтеновые компоненты, состав, структура*

DOI: 10.31857/S0023117722020037

В настоящее время горючие сланцы (ГС) наряду с нефтью и природным газом являются сырьем для энергетики, химической и медицинской промышленности, стройиндустрии и сельского хозяйства [1]. При этом постоянный рост энергопотребления на фоне истощения запасов традиционных источников сырья делает ГС наиболее приоритетными, так как их ресурсы весьма значительны [2], а большая часть месторождений ГС располагается на малых глубинах в легкодоступных районах с развитой инфраструктурой. Одним из таких перспективных регионов является Барзасский район Кузбасса [3], на территории которого располагается Дмитриевское месторождение ГС. Интерес к изучению дмитриевских ГС возник в 20-х годах прошлого столетия, с момента их открытия [4]. Различные аспекты их исследования отражены в работах, выполненных в Институте угля и Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ угля и углехимии СО РАН, Институте нефтегазовой геологии и геофи-

зики им. А.А. Трофимука СО РАН, Российском государственном университете нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Институте химии нефти СО РАН. Полученная информация касается общей [5] и геохимической характеристики [6] дмитриевских ГС, поиска эффективных технологий их переработки и оценки сырьевых качеств на основе данных о составе продуктов трансформации ГС в условиях сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) [7, 8] и в окислительных процессах [9, 10]. Однако, несмотря на ценные химико-технологические качества барзасских сапропелитов (высокое содержание водорода, высокая смолоотдача, низкое содержание серы) [5], позволяющие рассматривать их в качестве перспективного сырья для получения дорогостоящих химических продуктов и углеводородного топлива, они до сих пор не востребованы. Одной из причин, сдерживающих их освоение, является недостаток информации о составе ОВ горючесланцевых формаций [1].

Таблица 1. Характеристика образца горячего сланца Дмитриевского месторождения

Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf				
W^a	A^d	V^{daf}	C	H	S	N	O
1.2	72.9	81.0	77.5	10.0	0.2	1.0	11.3

Примечание. Величина W^a – влага аналитическая, A^d – зольность на сухое состояние топлива, V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива.

Таблица 2. Распределение протонов между различными структурными фрагментами молекул асфальтенов и смол битумоида и жидких продуктов конверсии дмитриевского ГС

Образец	Содержание протонов, отн. %			
	H_{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
А ОВ	27.02	40.29	26.77	5.92
С ОВ	19.45	29.58	37.39	13.39
А П-400	9.78	17.54	59.64	9.65
А П-480	6.52	14.94	62.19	10.33
С П-200	3.45	11.50	69.69	14.34
С П-300	5.79	15.41	67.42	10.62
С П-400	7.77	13.65	64.48	12.77
С П-480	9.67	34.88	41.88	10.95

Примечание. А ОВ – асфальтены битумоида; С ОВ – смолы битумоида; А П-400, А П-480 и С П-200, С П-300, С П-400, С П-480 – асфальтены и смолы пиролизатов, отобранных в интервалах температур до 200, 200–300, 300–400 и 400–480°С соответственно.

В [11, 12] приведены данные об индивидуальном составе насыщенных, ароматических и гетероорганических соединений масляных компонентов битумоида дмитриевского ГС и химической природе его смолисто-асфальтеновых компонентов. В частности, показано, что в макромолекулах асфальтенов и смол присутствуют фрагменты, связанные между собой или с поликонденсированным ядром их молекул через алкилсульфидные мостики. “Серосвязанные” соединения и в молекулах асфальтенов, и в молекулах смол представлены алканами, фенилалканами, фенантренами, флуорантенами, пиренами и алифатическими кислотами. Особенность молекул асфальтенов – это наличие в их составе “серосвязанных” фенил- и нафтенозамещенных ароматических углеводородов и ароматических кислородсодержащих соединений.

В работе обсуждаются структурно-групповые характеристики макромолекул асфальтенов и смол ОВ дмитриевского ГС и жидких продуктов его конверсии (пиролизатов, П) в потоке сверхкритического бензола. Результаты таких исследований имеют существенное значение для разра-

ботки технологий переработки ГС, так как позволяют выявить направления термических превращений высокомолекулярных компонентов ОВ и получить информацию о химической природе и термической стабильности их структурных фрагментов. Характеристика используемого в работе образца ГС приведена в табл. 1 [5, 7].

Растворимое ОВ (битумоид) ГС экстрагировали смесью хлороформа и этилового спирта (93:7 по объему) согласно методике работы [11].

Процесс СКФЭ образца ГС осуществляли на лабораторной полупроточной установке в потоке бензола при давлении 10 МПа и нагреве от комнатной температуры до 480°С, с отбором П в интервале температур до 200, 200–300, 300–400 и 400–480°С [7]. Выход П в каждой точке указанных интервалов температур определяли как отношение массы экстрагируемых продуктов в выбранной точке к органической массе исходной навески образца.

Смолисто-асфальтеновые компоненты выделяли из битумоида и жидких продуктов конверсии с применением 40-кратного (по объему) избытка *n*-гексана для осаждения асфальтенов (А) и смеси бензола и этилового спирта (1:1 по объему) для хроматографического выделения смол (С).

Элементный состав образцов определяли с использованием *CHNS*-анализатора “Vario EL Cube”.

Молекулярные массы асфальтенов и смол измеряли методом криоскопии в бензоле.

Спектры ЯМР ^1H снимали на ЯМР-фурье-спектрометре “AVANCE AV 300” фирмы “Bruker” при 300 МГц в растворе CDCl_3 , используя в качестве стандарта тетраметилсилан. По спектрам ЯМР ^1H определяли основные параметры распределения водородных атомов в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов и смол, исходя из площадей сигналов в соответствующих областях спектра (табл. 2): H_{ar} – доля протонов, содержащихся в ароматических структурах (6.6–8.5 м.д.); H_{α} – доля протонов у атома углерода в α -положении алифатических заместителей ароматических структур (2.2–4.0 м.д.); H_{β} и H_{γ} – доля протонов в метиленовых (1.1–2.1 м.д.) и концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул (0.3–1.1 м.д.).

Используя значения средних молекулярных масс, данные элементного анализа и спектроскопии ЯМР ^1H и принимая во внимание допущение, что в структуре молекул высокомолекулярных гетероатомных компонентов содержится единый центральный полициклический ароматический блок, по методике работы [13] рассчитывали среднее распределение атомов углерода между структурными элементами молекул смолисто-асфальтеновых компонентов. Такое распределение дает информацию о величине и стро-

Таблица 3. Характеристика ОВ и жидких продуктов конверсии дмитриевского ГС и их смолисто-асфальтеновых компонентов

Образец	Выход, мас. %	ММ, а.е.м.	Элементный состав, мас. %				
			С	Н	N	S	O*
ОВ	6.3	—	83.78	7.35	0.98	0.64	7.18
А ОВ	31.9	622	80.73	7.63	0.88	0.60	10.16
С ОВ	39.6	524	82.34	9.22	1.17	0.71	6.56
П-200	0.6	382	83.89	10.50	0.51	0.92	4.18
А П-200	Не определено	—	—	—	—	—	—
С П-200	40.2	590	80.48	10.10	1.01	0.49	7.92
П-300	0.3	417	84.78	10.00	0.48	0.94	3.80
А П-300	Не определено	—	—	—	—	—	—
С П-300	55.4	779	83.22	9.98	1.69	0.43	4.68
П-400	8.6	837	85.20	10.46	1.29	1.28	1.96
А П-400	7.1	790	84.37	8.96	1.95	0.54	4.18
С П-400	68.2	700	81.43	10.11	0.75	0.58	7.13
П-480	2.7	237	90.15	7.56	0.48	0.20	1.61
А П-480	4.4	600	83.56	9.01	1.80	0.53	5.10
С П-480	28.0	585	82.27	10.02	1.05	0.48	6.18

* Определено по разнице.

ении молекул, составе и количестве различных структурных групп. В ходе расчетов были определены: число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке (K_o^* , K_a^* , K_n^*); число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурного блока (C_n^*); количество атомов углерода в α -положении к ароматическим ядрам (C_α^*) и в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах (C_γ^*).

Как видно из данных табл. 3, смолисто-асфальтеновые компоненты составляют основную массу (71.5%) растворимого ОВ дмитриевского ГС. При этом больший вклад в суммарное содержание высокомолекулярных соединений вносят смолы (39.6%). Содержание смол и асфальтенов в продуктах термического растворения образца ГС в среде сверхкритического бензола зависит от температуры процесса (табл. 3). До 300°C смолисто-асфальтеновые компоненты П представлены только смолистыми веществами. Это может быть связано с тем, что при термическом растворении ОВ в данном интервале температур преимущественно происходит извлечение бензол-растворимых веществ, адсорбированных в полимерной матрице ОВ. Появление асфальтенов в П, отобранных при более высоких температурах, вероятнее всего, обусловлено началом интенсивного разложения керогена, а также переходом растворителя в сверхкритическое состояние, которое

способствует извлечению из пористой структуры крупных фрагментов термолита ОВ. Наблюдаемый при этом рост содержания смол можно объяснить тем, что асфальтены, остающиеся в пористой структуре ГС, подвергаются вторичным процессам термической деструкции, приводящим к образованию более низкомолекулярных компонентов. В интервале температур 400–480°C деструктивные процессы протекают более интенсивно, что приводит к снижению содержания смолисто-асфальтеновых компонентов в П-480.

По расчетным данным (табл. 4), усредненные молекулы асфальтенов битумоида состоят из двух или трех структурных блоков ($m_a = 2.66$), основу которых составляет полициклическая система, построенная преимущественно из двух ароматических ($K_o^* = K_a^* = 1.68$) колец. В алкильном замещении такого блока находится пять или шесть ($C_n^* = 5.50$) углеродных атомов. Усредненные молекулы смол характеризуются меньшими размерами. Они содержат только один или два структурных блока ($m_a = 1.57$), ядро которых, так же как и в асфальтенах, составляют один или два ароматических цикла ($K_o^* = K_a^* = 1.36$). Но алкильное обрамление такого ядра более развитое ($C_n^* = 7.07$). Доля метильных групп, удаленных от ароматического ядра, в структурных блоках смол выше ($C_\gamma^*/C_n^* \times 100 = 11.7\%$), чем в структурных блоках усредненных молекул асфальтенов ($C_\gamma^*/C_n^* \times 100 = 6.9\%$). Это различие свидетельствует о

Таблица 4. Расчетные значения структурных параметров молекул асфальтенов и смол битумоида и жидких продуктов конверсии дмитриевского ГС

Объект	Число блоков в молекуле	Параметр средних структурных блоков						
	m_a	K_o^*	K_a^*	K_n^*	C^*	C_{II}^*	C_α^*	C_γ^*
А ОВ	2.66	1.68	1.68	0	15.72	5.50	3.03	0.38
А П-400	3.23	4.82	0.57	4.25	17.17	13.11	2.27	0.70
А П-480	1.33	7.51	2.00	5.51	31.39	20.54	3.99	1.39
С ОВ	1.57	1.36	1.36	0	13.96	7.07	2.60	0.83
С П-200	1.13	6.17	1.33	4.85	35.02	8.80	3.42	2.50
С П-300	1.60	5.54	2.14	3.40	33.77	10.71	4.11	1.71
С П-400	2.29	3.52	0.66	2.86	20.73	16.27	2.23	1.30
С П-480	2.46	1.29	1.29	0	16.30	9.62	3.82	0.86

Примечание. Величина m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле; K_o^* , K_a^* , K_n^* – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке; C_{II}^* – число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурного блока; C_α^* и C_γ^* – количество атомов углерода в α -положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах.

том, что усредненные молекулы смолистых веществ характеризуются большей длиной и/или степенью разветвленности алкильных цепей. Количество углеродных атомов, находящихся на периферии ароматических ядер в структурных блоках как смол ($C_\alpha^* = 2.60$), так и асфальтенов ($C_\alpha^* = 3.03$), не превышает четырех, что может свидетельствовать о крайнем расположении ядер в их полициклических системах.

С использованием рентгенофазового анализа получена дополнительная информация о надмолекулярной организации макромолекул асфальтенов ОВ дмитриевского ГС. При этом было принято во внимание допущение, что асфальтены имеют слоисто-блочную структуру [14]. Кривая

рассеяния рентгеновских лучей записана на дифрактометре “Discover D8” фирмы “Bruker” (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154184$ нм), оборудованном 2D-детектором (рис. 1). Вид полученной дифрактограммы соответствует дифрактограммам, полученным для асфальтенов других каустобиолитов [14, 15]. На ней наблюдаются широкая полоса в области $2\Theta = 19^\circ$ (γ -полоса), которую обычно связывают с рассеиванием атомов углерода в насыщенных структурах, и две полосы в области $2\Theta = 24.35$ и 45.9° (002-полоса и 100-полоса), которые связывают с отражением от плоских слоев в пачечных образованиях.

Расчет основных параметров макроструктуры асфальтенов растворимого ОВ дмитриевского ГС проведен в соответствии с методическими рекомендациями, изложенными в [15]. Из анализа расчетных значений следует, что асфальтены битумоида представляют собой образования, состоящие из 3–4 компланарно расположенных слоев. Диаметр слоев (6.66 нм) в 1.5 раза меньше, чем толщина пачки (10.23 нм) при расстоянии между слоями 3.66 нм. При этом один слой состоит из двух или трех ароматических колец ($NO_a = 2.50$). Значения параметров, характеризующих степень ароматичности макромолекул асфальтенов ($f_a = 0.74$) и долю углерода, находящегося в пачечных структурах ($\varphi_a = 0.58$), достаточно высоки.

Анализ рассчитанных значений параметров, описывающих структуру усредненных молекул смол и асфальтенов П, позволил оценить величину и строение их молекул и установить сходства и различия в их структуре (табл. 4). Так, усредненные молекулы асфальтенов П-400 состоят из трех структурных блоков ($m_a = 3.23$), а усредненные молекулы асфальтенов самого высокотемпера-

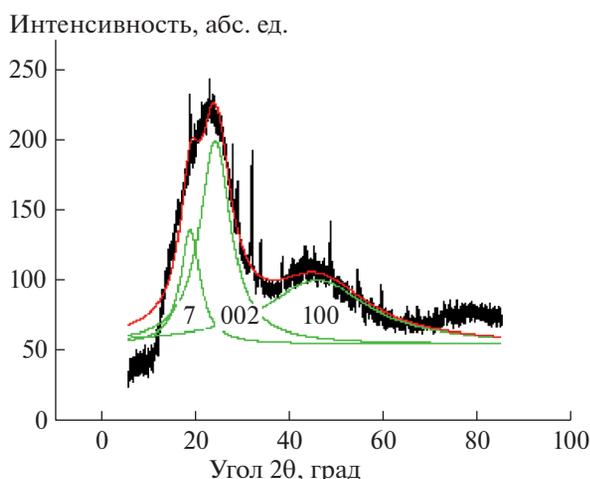


Рис. 1. Дифрактограмма и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов битумоида дмитриевского ГС.

турного пиролизата (П-480) – главным образом, из одного структурного блока ($m_a = 1.33$). С ростом температуры отбора П размер структурного блока усредненных молекул асфальтенов увеличивается ($C^* = 31.39$ для П-480 против $C^* = 17.17$ для П-400). Структурным блоком в П-400 служат обрамленные алкильными группами тетра- или пентациклические нафтеноароматические образования ($K_o^* = 4.82$), в которых сочетаются четыре нафтеновых ($K_a^* = 4.25$) и менее одного ароматического ($K_a^* = 0.57$) цикла. Число парафиновых атомов углерода в каждом блоке составляет $C_n^* = 13.11$. Особенностью структурного блока усредненных молекул асфальтенов П-480 является повышенная цикличность ($K_o^* = 7.51$), обусловленная намного большим числом ароматических фрагментов ($K_a^* = 2.00$) и незначительным увеличением числа нафтеновых циклов ($K_n^* = 5.51$), и наличием более развитого алкильного замещения ($C_n^* = 20.54$). Увеличение в парафиновых фрагментах структурных блоков доли метильных групп, удаленных от ароматического ядра, (C_γ^*/C_n^*) с 5.33 до 6.76%, свидетельствует о том, что с ростом температуры отбора П алкильные цепи усредненных асфальтеновых молекул становятся длиннее и/или более разветвленными. Наблюдается некоторое изменение расположения ароматического ядра в гибридной нафтеноароматической системе структурного блока усредненных молекул асфальтенов. Так, в П-400 оно занимает крайнее положение, на что указывает значение $C_\alpha^* < 4.0$ ($C_\alpha^* = 2.27$). Значение параметра C_α^* , близкое к четырем (3.99), в случае П-480 может свидетельствовать как о крайнем, так и о внутреннем расположении ароматического ядра.

Усредненные молекулы смол П по своим структурно-групповым характеристикам заметно отличаются от усредненных молекул асфальтенов. Число структурных блоков в молекулах смолистых веществ варьирует в пределах 1.13–2.46 и имеет тенденцию к увеличению их количества с ростом температуры отбора П. При этом в составе структурных блоков снижается суммарное число колец (с $K_o^* = 6.17$ до $K_o^* = 1.29$), главным образом, за счет снижения содержания нафтеновых циклов (с $K_n^* = 4.85$ до $K_n^* = 0$), но увеличивается число атомов С в алкильном замещении (с $C_n^* = 8.80$ до $C_n^* = 16.27$). Число метильных заместителей в насыщенных фрагментах структурных блоков усредненных молекул смол ($C_\gamma^* = 0.86–2.50$) намного меньше числа атомов углерода в парафиновых цепях. Следовательно, длинные алкильные заместители в молекулах смол П имеют линейное или слабо разветвленное строение. Значения параметра C_α^* для смол низкотем-

пературных П не превышают критическое значение 4.0, указывая на крайнее расположение ароматического ядра в полициклических нафтеноароматических образованиях. С увеличением температуры отбора П величина этого параметра приближается к 4.0, что может свидетельствовать о некоторых изменениях структурной организации нафтеноароматической системы, обусловленное тем, что ее ароматическое ядро может занимать как крайнее, так и внутреннее положение.

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующее заключение. Смолисто-асфальтеновые компоненты составляют основную массу растворимого ОВ дмитриевского ГС. Отличительной особенностью усредненных молекул асфальтенов являются большее число структурных блоков и меньшая средняя длина алифатических заместителей. При этом основу структурных блоков усредненных молекул асфальтенов и смол составляют ядра, содержащие только ароматические кольца.

Конверсия исследованного образца ГС в среде бензола при сверхкритических условиях позволяет получить жидкие продукты, смолисто-асфальтеновые компоненты которых различаются по содержанию и пространственной организации их молекул. В низкотемпературных П (П-200, П-300) смолисто-асфальтеновые компоненты представлены только смолами. Асфальтены появляются при более высоких температурах отбора жидких продуктов (П-400, П-480). С ростом температуры проведения процесса количество структурных блоков в усредненных молекулах смол увеличивается, а в усредненных молекулах асфальтенов – уменьшается. При этом структурные блоки смол становятся более компактными за счет уменьшения общего количества колец, особенно нафтеновых. Структурные блоки асфальтенов, напротив, характеризуются повышением общей цикличности, обусловленной, главным образом, увеличением числа ароматических циклов в нафтеноароматической системе. Выявленные различия в структурной организации макромолекул высокомолекулярных гетероатомных компонентов ОВ дмитриевского ГС и продуктов его термоллиза в сверхкритическом бензоле могут быть связаны с химической природой ОВ исследуемого образца, свойствами бензола, находящегося в условиях эксперимента в докритическом и сверхкритическом состояниях, вовлечением в процесс термического растворения керогена и протеканием реакций крекинга, дегидрирования и ароматизации нафтеновых колец в нафтеноароматических структурных фрагментах макромолекул асфальтенов и смол.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н., с.н.с. лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН В.Д. Огородникову за регистрацию спектров ЯМР ^1H , вед. инженеру этой же лаборатории Г.А. Томсон за определение элементного состава образцов и инженеру лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН Е.Ю. Коваленко за измерение молекулярных масс образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г., Илясов В.Н. // ХТТ. 2018. № 2. С. 6. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 62. <https://doi.org/10.3103/S0361521918020088>]. <https://doi.org/10.7868/S0023117718020020>
2. Назаренко М.Ю., Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н. // Горн. журн. 2016. № 2. С. 36. <https://doi.org/10.17580/gzh.2016.02.07>
3. Кузнецова Л.В., Анферов Б.А., Патраков Ю.Ф. // Изв. УГГУ. 2018. Т. 49. № 1. С. 62. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-1-62-67>
4. Исхаков Х.А., Кочетков В.Н. // Вестн. Кузбасск. гос. техн. ун-та. 2005. № 5. С. 68.
5. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. // ХТТ. 2008. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, no. 4, p. 193. <https://doi.org/10.3103/S0361521908040010>].
6. Борисова Л.С., Тимошина И.Д. // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 251. [Geochemistry International, 2021, vol. 59, no. 3, p. 290. <https://doi.org/10.1134/S0016702921030034>]. <https://doi.org/10.31857/S0016752521030031>
7. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. // ХТТ. 2009. № 4. С. 40. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 4, p. 229. <https://doi.org/10.3103/S0361521909040089>].
8. Дадашев М.Н., Филенко Д.Г., Булаева Н.М., Джафаров Р.Ф., Мурсалов Р.Р. // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 1 (28). С. 145. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-145-152>
9. Рокосова Н.Н., Рокосова В.Ю., Рокосов Ю.В. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 4. С. 31. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2016, vol. 52, no. 4, p. 402. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0722-1>].
10. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 5. С. 549. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170510>
11. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 12. С. 94.
12. Коваленко Е.Ю., Петров А.В., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Патраков Ю.Ф. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 600. [Petroleum Chemistry, 2020, vol. 60, no. 9, p. 991. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090145>]. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050147>
13. Головкин А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786. [Russian Geology and Geophysics, 2012, vol. 53, no. 12, p. 1374. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>].
14. Камьянов В.Ф., Бодря Н.В., Сивиролов П.П., Унгер Ф.Г., Филимонова Т.А., Чернявский В.Н. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 3. [Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1989, vol. 29, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0031-6458(89)90001-4)].
15. Антипенко В.Р., Гринько А.А. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 4. С. 123. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2021, vol. 332, no. 4, p. 123]. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/04/3155>

УДК 553.97:547.91:577.117.2, 577.117.3

ПОСТПИРОГЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ЛИПИДОВ ТОРФА И БОЛОТНЫХ РАСТЕНИЙ

© 2022 г. О. В. Серебrenникова^{1,*}, Е. Б. Стрельникова^{1,**}, И. В. Русских^{1,***},
Д. В. Федоров^{1,****}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: ovs49@yahoo.com

**e-mail: seb@ipc.tsc.ru

***e-mail: rus@ipc.tsc.ru

**** e-mail: denilletti@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы состав липидов болотных растений и торфа, отобранных на фоновой и выгоревшей территориях Бакчарского болота Томской области, бассейн р. Гавриловка. Идентифицированы основные группы органических соединений: ациклические – *n*-алканы, изопреноиды, жирные кислоты и их метиловые эфиры, *n*-алкан-2-оны, а также циклические соединения – токоферолы, стероиды, сескви-, ди- и тритерпеноиды, определено содержание их индивидуальных представителей. Полученные данные могут использоваться для фиксации в разрезе осадочной толщи постпирогенных слоев при палеоклиматических реконструкциях и для оценки перспектив использования растительного и торфяного сырья территорий после пожара.

Ключевые слова: *пожар, торф, болотные растения, стероиды, тритерпеноиды, дитерпеноиды, сесквитерпеноиды, n-алканы, жирные кислоты, алканоны*

DOI: 10.31857/S0023117722020098

Торф во многом наследует состав липидов растений, а условия торфообразования накладывают свой отпечаток на набор органических соединений в торфе [1–4]. В состав торфа входят органические соединения биогенного происхождения (*n*-алканы, сквален, стероиды, сескви-, ди- и тритерпеноиды и т.п.), поступающие из болотных растений [5, 6]. Состав этих соединений отражает естественные условия формирования торфа в заболоченных регионах [1, 7].

Повышенное или пониженное содержание отдельных органических соединений в торфе может быть следствием климатических условий [3, 7], геохимической обстановки залежи [8], высокой активности микрофлоры и более интенсивной трансформации присутствующего в торфах этого болота органического вещества [9].

Кроме соединений биогенного происхождения в состав липидов торфа и болотных вод могут входить органические компоненты антропогенного характера [4, 10]. К одному из антропогенных факторов воздействия на окружающую среду относятся пожары. С конца 20-го века на болотах Западной Сибири возросла пожарная актив-

ность, связанная с жизнедеятельностью человека [11].

Сразу после пожара болота превращаются в источник углерода, а изменения в растительности после пожара играют ведущую роль в управлении ходом постпирогенного баланса углерода, и восстановление мохового и кустарничкового покрова вновь возвращает болота к поглощению углерода [12]. Условием восстановления функции стока углерода является восстановление мхов, а появление вместо мхов деревьев и кустарников ведет к истощению запасов углерода [13].

Пожары, приводящие к деградации растительного покрова [14] и оказывающие жесткое термическое воздействие на подстилающие слои торфяных залежей, должны приводить к изменению содержания и состава органических соединений в них. В этом отношении при лесных пожарах наиболее изучен состав полициклоароматических углеводородов – широко распространенных канцерогенных и мутагенных загрязнителей [15, 16]. Изменение состава других органических соединений, способных зафиксировать реакцию растений на окислительный стресс, вызванное пожаром, менее изучено.

Таблица 1. Характеристика мест отбора растений и торфа сосново-кустарничково-сфагнового болота

Краткое описание места отбора пробы	Координаты отбора пробы
Горелое болото	56°53'20,3" с.ш. 82°40'35,9" в.д.
Фоновый участок в 200 м от пожара, рям	56°53'25,8" с.ш. 82°40'50,5" в.д.

Целью работы было оценить влияние пожара на состав липидов в растениях и торфе на территории Бакчарского болота Томской области.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

После пожара августа 2016 г. на осушенном сосново-кустарничково-сфагновом верховом болоте Бакчарского района Томской области на фоновом и выгоревшем участках (табл. 1) в 2018–2020 гг. были отобраны багульник, хамедафна, *Sphagnum fuscum* и торф. Для горелого участка характерны гибель в основном древесного яруса, выгорание надземной части травяно-кустарничкового и полное выгорание мохового яруса на всех формах микрорельефа. Торфяные залежи на выгоревшем участке встречаются как явно горелые (Г), так и без видимых признаков горения (ТГ).

Для определения состава органического вещества (ОВ) липидные компоненты из высушенных

растений и торфа были выделены экстракцией 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C. Содержание и индивидуальный состав органических соединений определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра *Trace-DSQ* фирмы “*Thermo Scientific*” (Германия). Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы “*Thermo Scientific*” с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C. Индивидуальные соединения идентифицировали по масс-фрагментограммам в программе *X-Calibur 10* с использованием компьютерной библиотеки масс-спектров NIST.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В образцах растений и торфа идентифицированы группы ациклических (табл. 2) и циклических (табл. 3) соединений.

Их усредненное суммарное содержание в образцах, отобранных внутри контура пожара и фоновом участке болота, находится в пределах 250–6854 мкг/г и растет в 10 и более раз в ряду торф – *Sphagnum fuscum* – хамедафна – багульник (табл. 4). Минимальное значение зафиксировано в образцах торфа и *Sphagnum fuscum* с горелого участка, максимальное – в багульнике с горелого участка. Для всех образцов торфа и растений, за исключе-

Таблица 2. Содержание отдельных групп ациклических соединений в растениях и торфе с различных участков болота

Индекс образца	Участок	Содержание, мкг/г								сумма ациклических соединений
		алк	скв	ЖК	МЭ	аон	фитон	фитол	альд	
Багульник										
БФ	Фоновый	798.8	27.9	23.5	5.7	24.9	1.5	43.3	58.2	983.8
БГ	Горелый	710.1	19.5	28.7	6.1	7.4	4.6	39.9	25.0	841.2
Хамедафна										
ХФ	Фоновый	160.3	3.7	28.1	35.4	32.4	2.6	36.9	21.4	320.8
ХГ	Горелый	113.4	2.3	14.5	15.9	8.6	1.0	21.8	12.4	189.8
<i>Sphagnum fuscum</i>										
СФ	Фоновый	138.4	2.7	38.8	3.7	24.8	3.4	29.0	5.2	246.0
СГ	Горелый	97.7	2.5	38.2	3.1	23.3	3.1	15.6	5.9	189.6
Торф										
ТФ	Фоновый	77.6	3.3	19.1	2.6	23.1	1.2	5.2	7.2	139.4
ТГ	Горелый	54.5	3.0	17.3	1.5	34.1	1.5	2.6	10.5	125.0
Торф горелый										
Г	Горелый	6.6	5.8	7.9	0.2	0.7	0.3	0.9	1.3	23.8

Таблица 3. Содержание отдельных групп циклических соединений в растениях и торфе с различных участков болота

Индекс образца	Участок	Содержание, мкг/г					
		СТ	ДТ	ПЦТ	Стероиды	ТФ	Сумма циклических
Багульник							
БФ	фоновый	2269.5	0	348.3	22.4	9.3	2649.5
БГ	горелый	5551.3	0	436.7	18.9	5.7	6012.6
Хамедафне							
ХФ	фоновый	8.0	0.5	947.7	38.2	8.0	1002.5
ХГ	горелый	9.8	0.1	507.5	17.1	2.4	536.9
<i>Sphagnum fuscum</i>							
СФ	фоновый	2.2	1.3	80.4	34.3	3.5	121.7
СГ	горелый	1.2	0.6	27.2	36.4	3.0	68.5
Торф							
ТФ	фоновый	7.9	6.9	62.1	53.2	5.0	135.1
ТГ	горелый	2.7	0.4	73.6	44.9	3.2	124.9
Торф горелый							
Г	горелый	следы	1.1	3.7	4.7	0.6	10.1

Таблица 4. Усредненное содержание органических соединений в растениях и торфе с различных участков болота

Индекс образца	БФ	БГ	ХФ	ХГ	СФ	СГ	ТФ	ТГ	Г
Участок	Фоновый	Горелый	Фоновый	Горелый	Фоновый	Горелый	Фоновый	Горелый	Горелый
Общее содержание, мкг/г	3633.3	6853.8	1323.3	726.7	367.7	258.0	274.5	249.9	33.9
Циклические/ациклические	2.7	7.1	3.1	2.8	0.5	0.4	1.0	1.0	0.4

нием багульника, зафиксировано снижение суммарного содержания идентифицированных органических соединений в образцах горелого участка по сравнению с фоновым.

В образцах мха в составе идентифицированных соединений преобладают ациклические структуры, в торфяных объектах (за исключением горелого торфа) – содержание ациклических и циклических структур одинаково. В кустарничках содержание циклических структур превышает ациклические: в хамедафне и фоновом образце багульника – в 3 раза, в багульнике горелого участка болота – в 7 раз (табл. 4).

Среди идентифицированных групп ациклических органических соединений в растениях и торфе преобладают *n*-алканы (Алк), жирные кислоты (ЖК), *n*-алкан-2-оны (Аон) (табл. 2), менее распространены *n*-альдегиды (Альд), метиловые эфиры жирных кислот (МЭ), а также представители ациклических изопреноидов: сквален (Скв), фитол и фитон. Содержание ациклических соединений, идентифицированных в образцах рас-

тений и торфа, увеличивается в ряду торф – *Sphagnum fuscum* – хамедафна – багульник, причем во всех объектах оно снижено на горелом участке болота по сравнению с фоновым (табл. 2). *n*-Алканы преобладают в составе ациклических структур, их относительное содержание на горелом и фоновом участках составляет: в торфе – 43 и 56%, во мхе – 51 и 54%, в хамедафне – 58 и 50%, в багульнике – 85 и 82%. Зафиксировано снижение общего содержания *n*-алканов на 30% в торфе, мхе и хамедафне на горелом участке по сравнению с фоновым, в то время как в багульнике – только на 11% (табл. 2).

Распределение ациклических структур (*n*-алканов и *n*-алкан-2-онов) типично для верховых торфов и болотной растительности Западной Сибири [17]. Алканы в образцах растений и торфа представлены набором гомологов C₁₄–C₃₆ с резким преобладанием нечетных структур в кустарничках и более сглаженным – в торфе и мхе. В максимальном количестве в кустарничках присутствуют *n*-алканы C₂₇–C₃₃, причем в багульнике

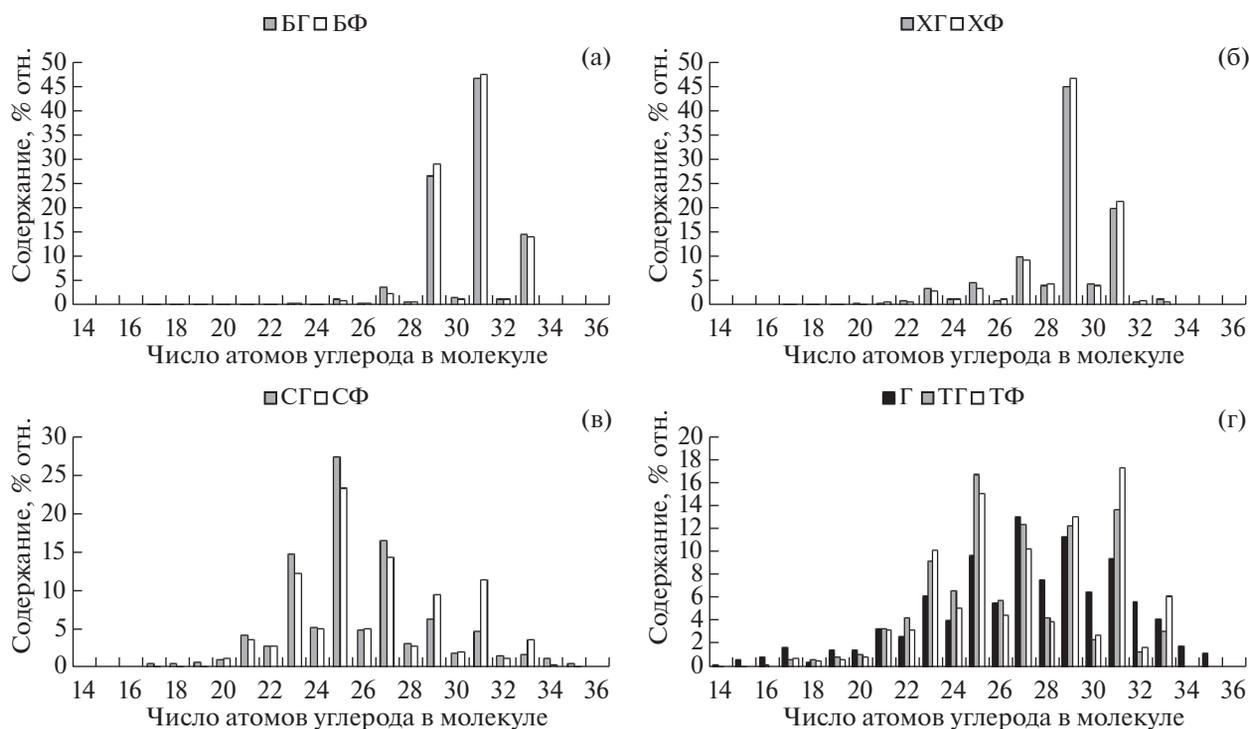


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в багульнике (а), хамедафне (б), *Sphagnum fuscum* (в), торфе (г).

доминирует C_{31} , в хамедафне — C_{29} (рис. 1). Несмотря на различное суммарное содержание *n*-алканов в кустарничках горелого и фонового участков болота, их молекулярно-массовое распределение идентично.

Состав *n*-алканов торфа и мха представлен в основном нечетными гомологами C_{21} – C_{33} , причем во мхе преобладает гомолог C_{25} , в торфе его количество сопоставимо с C_{31} . На горелом участке болота в составе мха и торфа зафиксировано небольшое снижение количества *n*-алканов C_{29} , C_{31} и C_{33} по сравнению с образцами фонового участка, что может свидетельствовать о разрушении высокомолекулярных *n*-алканов при повышении температуры окружающей среды [18].

Состав *n*-алкан-2-онов хамедафны, *Sphagnum fuscum* и торфа фонового и пирогенно нарушенного участков одинаков: в ряду гомологов C_{19} – C_{35} максимум приходится на C_{27} , на втором месте по содержанию — C_{25} и C_{29} (рис. 2). В отличие от остальных растений в багульнике состав *n*-алкан-2-онов на фоновом и пирогенно нарушенном участке различается. На фоновом участке среди них преобладает гомолог C_{29} , на выгоревшем — C_{27} и C_{31} .

Состав жирных кислот растений и торфа пирогенного и фонового участков одинаков: доминируют четные кислоты C_{14} – C_{20} с преобладанием

пальмитиновой кислоты. Обнаружены также метиловые эфиры жирных кислот C_{15} – C_{33} с двумя максимумами: на C_{17} и C_{23} – C_{27} (рис. 3). В фоновом образце багульника преобладает гомолог C_{25} , а в горелом — C_{17} , что отличает это растение от остальных и торфа, где не зафиксирована разница в распределении метиловых эфиров жирных кислот в зависимости от пирогенной нагрузки.

Таким образом, последствием пирогенного воздействия для ациклических разностей, идентифицированных в составе липидов растений и торфа, в большинстве случаев является снижение содержания всех групп соединений. Изменения в индивидуальном составе ациклических соединений, являющиеся следствием пожара, характерны только для багульника и, возможно, объясняются специфическим соотношением в нем отдельных биосинтезированных групп соединений, обусловленным отличиями в физиологии этого растения от хамедафны и сфагнового мха.

Сопоставление распределения ациклических и циклических соединений в растениях и торфе фонового и пирогенно нарушенного участков показывает значительно более выраженное различие в содержании в растениях этих участков циклических разностей, что указывает на их большую подверженность воздействию внешних факторов.

Основными среди идентифицированных циклических органических соединений в растениях и

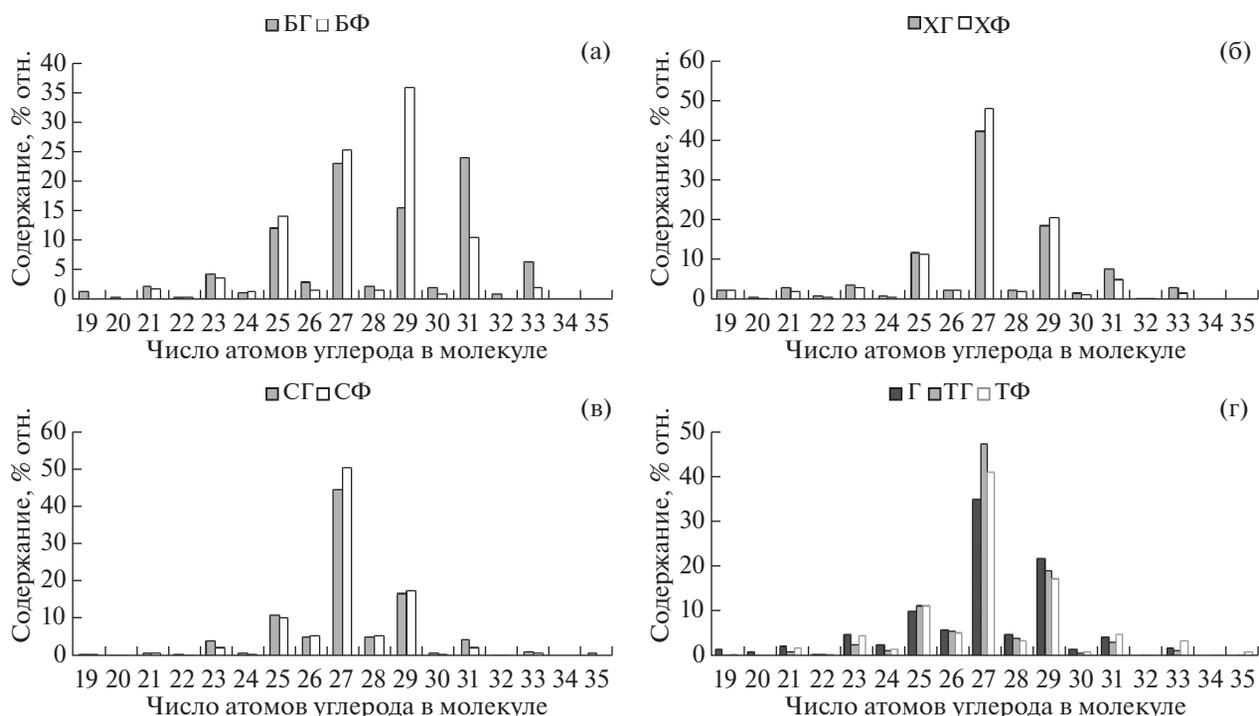


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкан-2-онов в багульнике (а), хамедафне (б), *Sphagnum fuscum* (в), торфе (г).

торфе являются пентациклические тритерпеноиды (ПЦТ) (табл. 3). Исключением является багульник, где количество сесквитерпеноидов (СТ) превышает содержание всех остальных групп соединений в 1.2–7.9 раза. В торфе и мхе в сопоставимом с ПЦТ количестве содержатся также стероиды. Во всех растениях и торфе в подчиненном количестве присутствуют токоферолы (ТФ) и дитерпеноиды (ДТ).

Багульник. В составе липидов багульника фонового участка в максимальном количестве присутствуют сесквитерпеноиды и *n*-алканы. Повышено также содержание ПЦТ. В багульнике с выгоревшего участка, отобранном через три и четыре года после пожара, незначительно понижено содержание большинства классов идентифицированных соединений, за исключением бициклических сесквитерпеноидов и ПЦТ, содержание которых после пожара возросло (в 2.5 и 1.3 раза соответственно).

Сесквитерпеноиды багульника с незатронутого пожаром участка на 88–90% представлены палустролом и ледолом, они включают также 5(1H)-азуленон, 2,4,6,7,8,8а-гексагидро-3,8-диметил-4-(1-метилэтилиден) и аромандрен. На фоне увеличения после пожара концентрации всех этих соединений, их относительное содержание в составе сесквитерпеноидов практически не изменились. Следовательно, последствием пожара является более интенсивный биосинтез в багульнике

ке сесквитерпеноидов, что, тем не менее, не приводит к изменению их состава.

Набор ПЦТ в багульнике фонового участка преимущественно включает Δ^{12} урсены (63%), а также Δ^{18} (12%) и Δ^{12} (25%) олеанены, практически не меняясь во времени. На постпирогенном участке через три и четыре года после пожара (по усредненным данным) несколько увеличилась доля урсенов (64%) и олеаненов (14%) Δ^{18} , снизилась доля Δ^{12} олеаненов (22%). При этом максимальное изменение (19.8, 15.4 и 64.8%) зафиксировано через три года, а через четыре года состав приблизился к наблюдаемому в багульнике фонового участка (23.4, 13.2 и 63.4%). Все три класса ПЦТ представлены структурами, различающимися заместителем в положении 3 молекул (спиртовая или кетонная группа). На фоновом участке относительное содержание спиртов лишь незначительно превышает (65%) содержание кетонов, на постпирогенном – оно существенно выше и составляет через три года после пожара 93.7%, а через четыре года восстанавливается до 65.6%, т.е. практически совпадает с зафиксированным в багульнике фонового участка. Это указывает на существенное влияние постпирогенных условий на интенсивность, или, возможно, на пути биосинтеза в багульнике отдельных представителей ПЦТ и восстановление программы биосинтеза через четыре года после пожара.

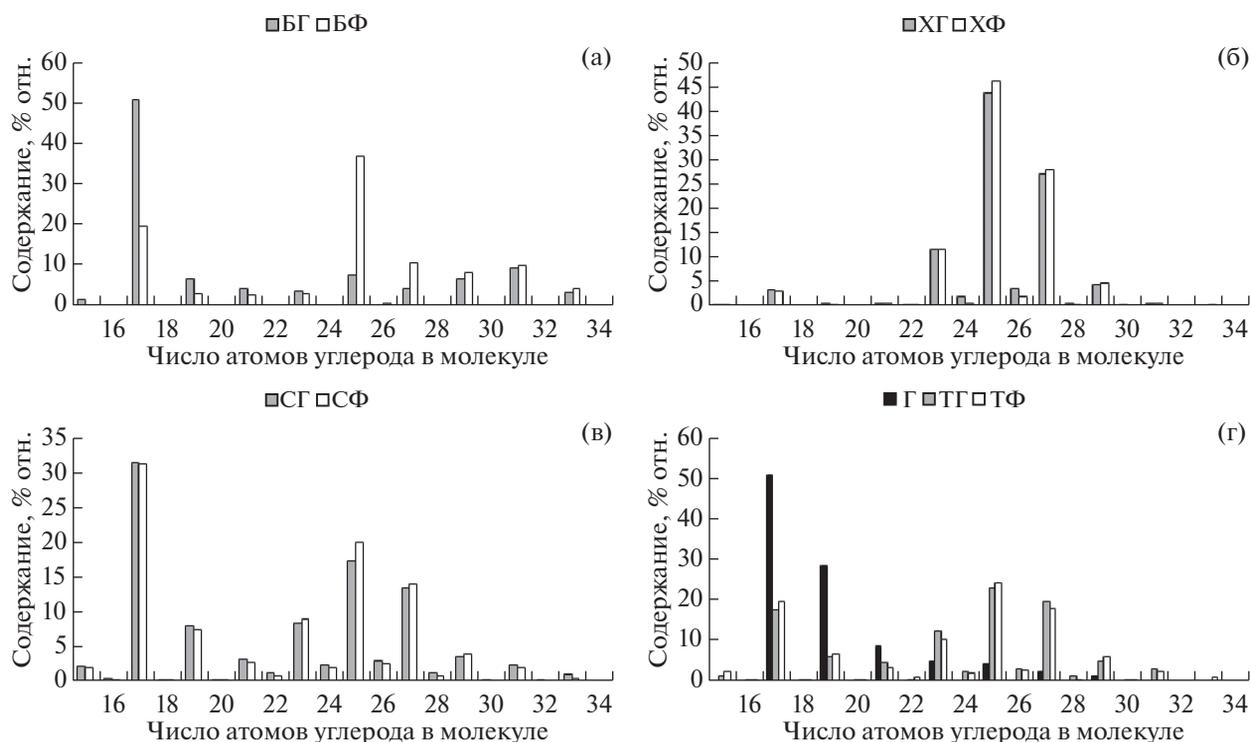


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение метиловых эфиров жирных кислот в багульнике (а), хамадафне (б), *Sphagnum fuscum* (в), торфе (г).

Стероиды представлены стигмастенами (C_{29}) и ланостенами (C_{30}). Их набор и содержание меняются независимо от пирогенного воздействия, и связаны, видимо, с ростом багульника, поскольку и на фоновом, и на пирогенном участке в течение года изменения в составе стероидов багульника имеют однонаправленный характер.

Хамадафна. Развитие хамадафны на незатронутым пожаром участке в течение трех лет привело, при незначительном изменении концентрации, к увеличению в составе липидов доли большинства классов идентифицированных соединений за счет резкого снижения относительного содержания ПЦТ. На постпирогенном участке (проанализированы растения, собранные через два, три и четыре года после пожара) хамадафна содержит более низкие концентрации всех идентифицированных классов соединений по сравнению с фоновым участком. По мере роста растения на горелом участке, в отличие от фонового, зафиксированы снижение в составе липидов, наряду с ПЦТ, доли токоферолов, фитолов и жирных кислот и существенное увеличение доли *n*-алканов и сесквитерпеноидов.

Набор сесквитерпеноидов в хамадафне, в отличие от багульника, более широк (идентифицировано 11 разновидностей), но среди них, как и в багульнике на фоновом участке, преобладают палустрол и ледол (72–80 отн. %). Остальные сеск-

витерпеноиды не содержат функциональных групп. От фонового к горелому участку суммарное содержание сесквитерпеноидов в хамадафне снижается, затем, с увеличением времени, прошедшего после пожара, постепенно увеличивается. На второй год после пожара в хамадафне, произрастающей на горелом участке, не обнаружены палустрол и ледол, которые вновь зафиксированы через три и четыре года.

Концентрация дитерпеноидов и стероидов при переходе от фонового к горелому участку снижается без изменения соотношения содержания отдельных соединений. Дитерпеноиды представлены во всех образцах хамадафны абиета-8,11,13-триеном и склареном. В стероидах наряду со следовыми количествами C_{28} подавляюще преобладают производные ситостерола (C_{29}). Среди ПЦТ, включающих преимущественно Δ^{12} олеаныны и Δ^{12} урсены (86–96 отн. %), доминируют α - и β -амирины с преобладанием во всех исследованных образцах хамадафны α -амирина.

Таким образом, последствиями пожара для хамадафны явились торможение процесса биосинтеза большинства классов липидов, затем его интенсификация по мере роста растения на фоне замедления биосинтеза ПЦТ, токоферолов, фитолов и жирных кислот, не влияющее, в отличие от багульника, на избирательное образование или торможение синтеза отдельных соединений.

Sphagnum fuscum. В составе липидов *Sphagnum fuscum* фонового участка в максимальном количестве присутствуют *n*-алканы и ПЦТ. Повышено также содержание жирных кислот и стероидов. Содержание большинства классов идентифицированных липидов в *Sphagnum fuscum* после пожара меняется незначительно. Заметно снижается содержание *n*-алканов, ПЦТ.

Основными представителями стероидов на фоновом и горелом участках являются стигмаст-4-ен-3-он и стигмаст-3,5-диен-7-он. В составе стероидов горелого участка на второй год после пожара резко понижено содержание стигмастерола, появился спинастерон, возросло количество стигмастан-3,6-диона, исчез 4-метил-стигмаст-4,22-диен-3-ол, который вновь появился во мхе через три и четыре года, а количество стигмастан-3,6-диона в это время снизилось.

Известно, что образование стигмастерола из ситостерола в растениях стимулирует пониженная температура окружающей среды [19], а увеличение температуры должно тормозить такой переход. Величина отношения присутствующих во мхе стигмастерола к ситостеролу на участке, незатронутым пожаром, составляет 3.1, а на горелом участке через два, три и четыре года — 1.6, 2.0 и 2.1 соответственно. Следовательно, последствием пожара явились условия, способствующие сохранению в сфагновом мхе структуры ситостерола, угнетая процесс перехода его в стигмастерол. При увеличении времени, прошедшего после пожара, соотношение стигмастерола и ситостерола приблизилось к значению, зафиксированному на незатронутым пожаром участке.

Результатом пожара явилось исчезновение в составе ПЦТ *Sphagnum fuscum* углеводов гопенового (Δ^{21} , $\Delta^{13,18}$ и Δ^{12}), а также Δ^{14} олеаненового рядов. Состав спиртов и кетонов Δ^{12} и Δ^{14} олеаненов, Δ^{12} урсенов и $\Delta^{20,29}$ лупенов меняется незначительно. Во всех исследованных образцах преобладают тараксерон, α - и β -амирины. В составе дитерпеноидов, представленных 18-норабиета-8,11,13-триеном и метиловым эфиром дегидроабиеиновой кислоты, при переходе от фонового к пирогенно нарушенному участку снижается доля метилового эфира дегидроабиеиновой кислоты от 85–93 до 51% на второй год после пожара, затем возрастает до 64 и 77% через три и четыре года соответственно.

Сесквитерпеноиды представлены в *Sphagnum fuscum* фонового участка девятью структурными формами с максимальным содержанием палустрола. На горелом участке на второй год после пожара мхи не содержат палустрола. На этом участке палустрол появляется в *Sphagnum fuscum* через три года, фиксируется также через четыре года и преобладает в составе сесквитерпеноидов, как и на фоновом участке.

Торф. Постпирогенные изменения в составе липидов верхнего слоя торфа первоначально связаны с термическим воздействием на торфяную залежь, контактирующую с источником огня и горением непосредственно торфа, а с течением времени — с дополнительным поступлением с боковыми водами органических компонентов растений, состав липидов которых в результате пожара и впоследствии видоизменился.

Торф фонового участка, как и его основные растения-торфообразователи, — сфагновые мхи, характеризуется преобладанием в составе липидов *n*-алканов, ПЦТ и стероидов. В молекулярно-массовом распределении *n*-алканов торфа повышено содержание C_{25} , но в отличие от *Sphagnum fuscum* в торфе высоко также содержание гомолога C_{31} — соединения, преобладающего среди *n*-алканов багульника (рис. 1). После пожара относительное содержание C_{31} снизилось, что может быть следствием отсутствия поступления в торфяную залежь *n*-алканов, продуцируемых частично выгоревшим кустарником.

В составе ПЦТ торфа на фоновом и горелом участках присутствуют и преобладают основные ПЦТ, присущие *Sphagnum fuscum*, тараксерен и тараксерон, но в отличие от *Sphagnum fuscum* в торфе доминирует УВ (тараксерен). Содержание после пожара тараксерена в торфе возрастает, а кетона (тараксерон) и спирта (тараксерол) — снижается (рис. 4,а).

После пожара в торфе снижается также содержание кетонов и спиртов Δ^{12} урсенов и Δ^{12} олеаненов, а также характерного для багульника кетона олеанена Δ^{18} . Возрастает содержание УВ: Δ^{21} и $\Delta^{13,18}$ гопенов и Δ^{12} олеанена. Следовательно, основными изменениями в составе ПЦТ торфа после контакта с источником огня явились снижение концентрации в нем соединений, содержащих функциональные заместители, и возрастание представителей УВ. Это может являться следствием элиминирования в результате термического воздействия кетонной и спиртовой групп в молекулах олеаненов и урсенов с образованием соответствующих УВ, а увеличение содержания гопенов — с активизацией после пожара развития в торфяной залежи бактерий, продуцирующих гопеновые структуры [20].

Как и для ПЦТ, для частично ненасыщенных стероидов C_{29} наблюдается тенденция снижения содержания соединений с функциональными заместителями и увеличения концентрации УВ (рис. 4,б). Не подчиняются этому только представители стероидов — эргоста-3,5-диен-7-он (C_{28}) и ланоста-8,24-ден-3-он (C_{30}), концентрация которых в торфе выгоревшего участка незначительно возрастает, а содержание насыщенного стигмастан-3-она не меняется. Наличие стигмастерола

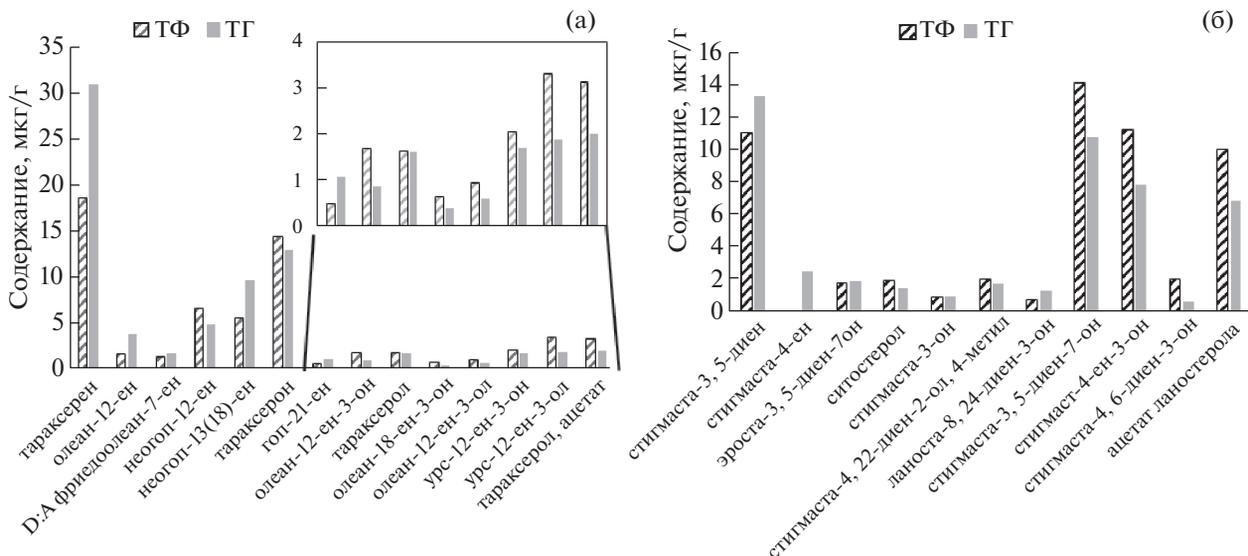


Рис. 4. Содержание ПЦТ (а) и стероидов (б) в торфе с различных участков болота.

зафиксировано только в одном образце торфа, отобранном на горелом участке на второй год после пожара. Величина отношения стигмастерола к ситостеролу в этом торфе составляет 0.5.

В составе дитерпеноидов в исследованном торфе присутствует метиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты, представляющий на фоновом участке до 95% дитерпеноидов, а на горелом — 56–85%, возрастая с увеличением промежутка времени после пожара. Кроме него идентифицированы УВ — 18-норабиета-8,11,13-триен, абиета-8,11,13-триен и 13-метил-17-норкау-15-ен. Сесквитерпеноиды в торфе фонового участка представлены палустролом и ледолом. В торфе горелого участка на второй год после пожара сесквитерпеноиды исчезают, через три года появляется палустрол, а через четыре года — сесквитерпеноиды, как и на фоновом участке, они представлены палустролом и ледолом.

Горелый торф (Г) отличается от остальных исследованных образцов торфа Бакчарского болота как существенно более низкой общей концентрацией липидов, так и содержанием большинства их отдельных групп (табл. 2–4). Исключение представляют ациклический тритерпен — сквален и дитерпеноиды, содержание которых, особенно сквалена, в горелом торфе выше, чем в торфе, который только контактировал с источником огня (ТГ). В составе дитерпеноидов, наряду с идентифицированными в не подвергавшемся горению торфу фонового и горелого участков, присутствуют и доминирует трахилобан (табл. 5). В то же время в горелом торфе отсутствует его изомер — 13-метил-17-норкау-15-ен, присущий остальным торфам исследованных участков. Вполне вероятно, что в процессе горения имела место транс-

формация этого соединения в трахилобан за счет процессов гидрирования и циклизации, а появление в горелом торфе дегидроабиетиновой кислоты может быть обусловлено частичным деметилированием ее эфира.

В процессе горения в составе стероидов резко возросла доля спиртов. Их относительное содержание в составе стероидов торфа ТГ составляет 4.8–8.1%, в торфе Г — 55.1%. Видимо, горение стимулировало гидрирование кетонной группы с образованием спиртовой. Величина отношения стигмастерола к ситостеролу в торфе Г составляет 0.13, это ниже, чем в торфе ТГ (0.5), что также может быть следствием частичного гидрирования стигмастерола в процессе горения с образованием ситостерола.

Увеличение доли стероидов C_{28} от 3% в торфе ТГ до 9% в торфе Г, в котором, кроме того, присутствует холестерол (C_{27}), указывает на возможное деметилирование в процессе горения алкильной цепи стероидов C_{29} .

Аналогично стероидам в составе ПЦТ при горении возрастает доля спиртов от 12 до 59%. Соотношение кетоны/спирты в торфах горелого участка составляет 2:1, в горелом торфе — меняется на обратное. В горелом торфе исчезли УВ, за исключением Δ^{21} гопена, а также сесквитерпеноиды — наиболее летучие среди обнаруженных циклических соединений.

По сравнению с образцом торфа ТГ, в торфе Г существенно снизилось относительное содержание алифатических структур — *n*-алканов (с 43 до 28%) и *n*-алкан-2-онов (с 26 до 3%), в то же время доля изопреноидных соединений, таких как фитол и фитон, не изменилась.

Таблица 5. Содержание (мкг/г) стероидов, ди- и пентациклических терпеноидов в горелом торфе

Стероиды		Дитерпеноиды	
Стигмаста 3,5-диен	0.12	Трахилобан	0.84
Холестерол	0.05	18-Норабиета-8,11,13-триен	0.03
Эргостерол	0.05	Абиета-8,11,13-триен	0.01
Кампестерол	0.36	Метилловый эфир дегидроабиетиновой кислоты	0.16
Стигмастерол	0.42	Дегидроабиетиновая кислота	0.07
Стигмастан-3-ол	0.07	ПЦТ	
Ситостерол	3.11	Тараксерон	0.53
Эргоста-3,5-диен-7-он	0.02	Гоп-21-ен	0.04
Стигмастан-3-он	0.14	Тараксерол	0.94
Ланоста-8,24-диен-3-он	0.33	Олеан-12-ен-3-ол	0.43
Эргост-4-ен-3-он	0.06	Урс-12-ен-3-он	0.49
Стигмаста-3,5-диен-7-он	0.19	Урс-12-ен-3-ол	0.81
Стигмаст-4-ен-3-он	0.41	Ацетат тараксерола	0.22
Стигмаста-4,6-диен-3-он	0.06	Метил-3-ацетоксилуп-20(29)-ен-28-оат	0.26
Ацетат ланостерола	0.26		

Снижение в торфе Г общего содержания *n*-алканов обусловлено преимущественным разрушением как высокомолекулярных гомологов C₃₁ и C₃₃, так и относительно низкомолекулярных C₂₃ и C₂₅, в результате чего в составе *n*-алканов этого торфа преобладает C₂₇ (рис. 2). Разрушение высокомолекулярных гомологов могло произойти под действием высоких температур, а низкомолекулярных — под действием бактерий, развитие которых после пожара могло активизироваться. О микробном воздействии на горелый торф может свидетельствовать также повышение, по сравнению с ТГ, доли метилового эфира пальмитиновой кислоты в составе эфиров карбоновых кислот (рис. 4), зафиксированному ранее в экспериментах по микробному окислению торфа [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен постпирогенный состав липидов в растениях и торфе на территории Бакчарского болота Томской области в течение 4-летнего периода. Термический стресс (пожар), повлиявший на особенности биосинтеза в растениях, какое-то время оказывает влияние, затем программа биосинтеза восстанавливается, растение продуцирует набор соединений, состав и соотношение которых аналогичны синтезированным без термического воздействия. Так, на второй и третий год после пожара липиды багульника, хамедафны и *Sphagnum fuscum*, произрастающих на постпирогенном участке, отличаются от липидов соответствующих растений фоновой территории пониженным содержанием большинства групп ациклических соединений. При этом в сфагновом мхе

возрастает содержание стероидов, в багульнике и хамедафне — сесквитерпеноидов, а в багульнике, кроме того, увеличивается концентрация ПЦТ, фитона, жирных кислот и их метиловых эфиров. Перераспределение в составе ациклических структур характерно только для багульника: среди *n*-алкан-2-онов на фоновом участке доминирует C₂₉, на выгоревшем — C₂₇ и C₃₁; в ряду метиловых эфиров жирных кислот в фоновом образце багульника преобладает гомолог C₂₅, а в горелом — C₁₇. На четвертый год после пожара состав липидов растений постпирогенного участка приближается к составу тех же растений фонового.

Установлено, что основными изменениями в составе липидов торфа после контакта с источником огня явилось снижение концентрации в нем большинства групп идентифицированных соединений. Увеличение концентрации отмечено для альдегидов, *n*-алкан-2-онов, фитона и ПЦТ. В составе ПЦТ, дитерпеноидов и стероидов торфа с постпирогенного участка, по сравнению с фоновым, возрастает содержание представителей УВ и снижается концентрация соединений, содержащих функциональные заместители. В составе *n*-алканов торфа фонового участка при бимодальном распределении преобладает C₃₁, на постпирогенном — C₂₅.

Исследование состава горелого торфа показало, что в отличие от остальных исследованных образцов торфа Бакчарского болота, он характеризуется существенно более низкой общей концентрацией липидов и содержанием большинства их отдельных групп, за исключением дитерпеноидов и сквалена. Появление в горелом торфе дегидроабиетиновой кислоты может быть обусловлено

частичным деметилированием ее эфира, а исчезновение сесквитерпеноидов связано с их повышенной летучестью. В процессе горения резко возрастают содержание ситостерола и доля спиртов в составе стероидов и ПЦТ, что может быть следствием гидрирования кетонной группы с образованием спиртовой, и восстановление одной из ненасыщенных связей стигмастерола. В составе алканов горелого торфа преобладает C_{27} , а содержание гомологов C_{31} и C_{33} и C_{23} и C_{25} снизилось, по сравнению с остальными торфами Бакчарского болота.

Таким образом, органические соединения, идентифицированные на территории, подвергшейся пожару, могут служить биомаркерами для выявления постпирогенных слоев в разрезе торфяной залежи при палеоклиматических реконструкциях. Полученные в работе результаты можно использовать и для оценки перспектив рационального применения растительного и торфяного сырья территорий после пожара, например, для медицинских, косметических целей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7).

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность сотрудникам Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала Сибирского федерального научного центра агроботехнологий РАН Ю.А. Харанжевской и А.А. Синюткиной за предоставленные образцы растений и торфа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дучко М.А. Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2017. 149 с.
2. Серебренникова О.В., Прейс Ю.И., Кадычагов П.Б., Гулая Е.В. // ХТТ. 2010. № 5. С. 40. [Solid Fuel Chemistry, 2010, no. 5, p. 324.]
3. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Дучко М.А. // ХТТ. 2017. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2017, no. 4, p. 195. <https://doi.org/10.3103/S0361521917040097> <https://doi.org/10.7868/S0023117717040016>
4. Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Воистинова Е.С., Харанжевская Ю.А. // Геохимия. 2020 Т. 65. № 4. С. 405. [Geochemistry International, 2020, v. 58, no. 4, p. 447. <https://doi.org/10.1134/S0016702920040072> <https://doi.org/10.31857/S001675252004007X>
5. Серебренникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. // Химия растительного сырья. 2014а. № 1. С. 257.
6. Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Прейс Ю.И. // ХТТ. 2014. № 2. С. 12. [Solid Fuel Chemistry, 2014, v. 48, no. 2, p. 85. <https://doi.org/10.3103/S0361521914020128>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714020121>
7. Серебренникова О.В., Дучко М.А., Коронатова Н.Г., Стрельникова Е.Б. // ХТТ. 2018. № 1. С. 38. [Solid Fuel Chemistry, 2018, no. 52, p. 36. <https://doi.org/10.3103/S0361521918010081>. <https://doi.org/10.7868/S0023117718010085>
8. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2014б. Т. 325. № 3. С. 80.
9. Сваровская Л.И., Серебренникова О.В., Дучко М.А., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. // ХТТ. 2017. № 2. С. 2. [Solid Fuel Chemistry, 2017, v. 51, no. 2, p. 67. <https://doi.org/10.3103/S0361521917020094> <https://doi.org/10.7868/S0023117717020098>
10. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Харанжевская Ю.А., Воистинова Е.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 1. С. 65. [Chemistry for Sustainable Development, 2019, v. 27, no. 1, p. 53. <https://doi.org/10.15372/CSD20190110> <https://doi.org/10.15372/KhUR20190110>
11. Feurdean A., Florescu G., Tanțău I., Vannièrè B., Diaconu A.C., Pfeiffer M., Warren D., Hutchinson S.M., Gorina N., Gałka M., Kirpotin S. // Quaternary Sci. Rev. 2020. V. 244. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106495>
12. Wieder William R., Cleveland Cory, Townsend Alan R. // Ecology. 2009. V. 90. No. 12. P. 3333. <https://doi.org/10.1890/08-2294.1>
13. Kettridge Nicholas, Turetsky M.R., Sherwood J.H., Waddington J.M. // Scientific Reports. 2015. V. 5. No. 1. P. 8063. <https://doi.org/10.1038/srep08063>
14. Benscoter B.W., Vitt D.H. // Ecosystems. 2008. V. 11. No. 7. P. 1054. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9178-4>
15. Olivella M.A., Ribalta T.G., de Febrer A.R., Mollet J.M., de las Heras F.X.C. // Sci. Total Environment. 2006. V. 355. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.033>
16. Sung-Deuk Choi // Sci. Total Environment. 2014. V. 470–471. P. 1441. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.100>
17. Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Прейс Ю.И. // ХТТ. 2021. № 5. С. 56. [Solid Fuel Chemistry, 2021, v. 55, no. 5, p. 321. <https://doi.org/10.3103/S0361521921050062> <https://doi.org/10.31857/S0023117721050066>
18. Kuhn Thomas K., Krull Evelyn S., Bowater Amy, Grice Kliti, Gleixner Gerd. // Org. Geochem. 2010. V. 41. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.08.003>
19. Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. // Biol. Plantarum. 2019. V. 63. P. 59. <https://doi.org/10.32615/bp.2019.008>
20. Sáenz J.P., Grosser D., Bradley A.S., Lagny T.J., Lavrynenko O., Broda M., Simons K. // PNAS. 2015. V. 112. No. 38. P. 11971. <https://doi.org/10.1073/pnas.1515607112>

УДК 66.092

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА НА СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ СМЕСИ МАЗУТ–МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГОРЮЧИЙ СЛАНЕЦ

© 2022 г. М. В. Можайская^{1,*}, Г. С. Певнева^{1,**}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия*e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Изучен крекинг смеси мазута с механоактивированным горючим сланцем в присутствии каталитической добавки – нитрата железа. Показано, что оксиды железа, образующиеся в процессе крекинга в результате термораспада нитрата железа, нанесенного на поверхность сланца, являются катализаторами. В составе продуктов крекинга в присутствии каталитической добавки в 2 раза снижается содержание газообразных продуктов. При этом в жидких продуктах увеличивается содержание масел по сравнению с составом продуктов крекинга без добавки. Каталитическое воздействие добавки приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций с 62.1 до 82.8 мас. %.

Ключевые слова: механоактивированный горючий сланец, мазут, состав, крекинг, каталитическая добавка

DOI: 10.31857/S0023117722020062

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение доли тяжелых нефтей и поступающих на переработку нефтяных остатков приводит к потребности совершенствования существующих и разработки новых методов увеличения глубины их переработки. В качестве альтернативы ресурсов легких и средних нефтей, для получения моторных топлив рассматриваются нефтяные остатки, природные битумы, бурые угли и горючие сланцы (ГС) [1–3]. В литературе известны примеры исследований влияния горючих сланцев на процесс термолитического разложения тяжелых нефтяных остатков с целью получения моторных топлив [4–6]. Совместный крекинг нефтяных остатков и ГС может позволить интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов мазута, что приведет к увеличению выхода компонентов моторных топлив. Процесс протекает в относительно мягких условиях (5 МПа, 425°C, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹), приводит к глубокой деструкции. В расчете на исходное сырье выход бензиновой фракции составляет около 12 мас. %, средних дистиллятов – 43 мас. % [4]. Результаты этих исследований свидетельствуют о преимуществах процесса перед промышленным крекингом тяжелых остатков [6].

Ранее были проведены работы [7, 8] по изучению совместного крекинга механоактивированного горючего сланца (МО ГС) и мазута. Извест-

но [9], что механохимическая обработка твердых каустобиолитов приводит к увеличению их химической активности в процессах переработки. Кроме того рассмотрено влияние карбонатов и силикатов на крекинг смеси мазута и МО ГС [7, 8]. Введение МО горючего сланца в качестве активирующей добавки позволило интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов мазута и привело к качественному изменению фракционного состава жидких продуктов крекинга (увеличился выход бензиновых и дизельных фракций).

Оксиды железа являются активными иницирующими добавками в процессе крекинга нефтяных остатков, которые способствуют увеличению выхода светлых фракций. Активность оксида железа может быть усилена при использовании в качестве прекурсоров неорганических соединений железа, например нитрата железа. В данной работе нами проведено изучение влияния иницирующей добавки нитрата железа на превращения смеси мазута и МО горючего сланца в процессе совместного крекинга с целью получения компонентов моторных топлив.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются горючий сланец месторождения Тухурмийн Нуур (Монго-

Таблица 1. Физико-химические характеристики сланца

Компонент горючего сланца	Показатель	Содержание, мас. %
Минеральная часть	Карбонаты	27.2
	Силикаты	56.0
Органическая часть	Кероген	13.8
	Битумоид А	0.2
	Битумоид Б	0.3
Элементный состав керогена	С	70.1
	Н	13.4
	S	2.1
	N	3.2
	O	11.2

Таблица 2. Физико-химические характеристики мазута

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	895.2
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	Нет свободного истечения
Температура застывания, °С	63.0
Начало кипения, °С	350
Содержание, мас. %:	
масла	74.1
смолы	25.5
асфальтены	0.4
твердые парафины	15.7
Элементный состав мазута, мас. %:	
С	86.91
Н	11.12
S	0.10
N	0.72
O	1.15

лия) и мазут тяжелой нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). В ГС содержатся 13.8 мас. % нерастворимого органического вещества (керогена), 0.5% битумоидов, 27.2% карбонатов и 56.0 мас. % силикатов (табл. 1). Мазут зунбаянской нефти характеризуется низким содержанием асфальтенов (0.4 мас. %), но при этом является высокосмолистым (25.5 мас. %); его характеристики представлены в табл. 2.

Механообработку сланца проводили на установке АГО-2М при скорости вращения реакторов 2220 об/мин в течение 10 мин в среде аргона. Размер МО частиц сланца менее 0.5 мм.

Для пропитки горючего сланца использовали железо (III) азотнокислое 9-водное (4 Fe(NO₃)₃), с плотностью 1.81 г/см³ и температурой разложения 47.2°С. Для нанесения нитрата железа на поверхность сланцевого материала образец ГС помещали в насыщенный раствор Fe(NO₃)₃. После пропитки сланец высушивали под вакуумом при температуре 45°С в течение суток и хранили в эксикаторе над слоем осушителя. Термический распад нитрата железа протекает по схеме:



Термолиз проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали с внутренним объемом 10 см³ в среде аргона при температуре 435°С в течение 60 мин. Условия крекинга выбраны на основе ранее проведенных работ [7]. Определяли материальный баланс процесса. Анализировали состав газов и жидких продуктов. Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены продуктов термолиза проводили по методике [10]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавшие в осадок асфальтены. Полученный осадок отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:15 по массе), загрузили полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1 по объему).

Смеси мазута и МО горючего сланца готовили в соотношении 80:20, выбранном по результатам работы [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных материального баланса крекинга смесей мазута и МО ГС в присутствии нитрата железа показывает, что после введения добавки количество жидких и твердых продуктов изменяется незначительно (табл. 3). Под твердыми продуктами подразумеваются не прореагировавшая минеральная часть горючего сланца и образующиеся в процессе крекинга коксоподобные вещества, разделить которые не представилось возможным. Количество образующихся газов после крекинга смеси мазут–МО ГС составило 5.3 мас. %. В смесях мазут–МО ГС с добавкой нитрата железа количество образующихся газов снижается в 1.6–1.8 раза.

Газообразные продукты всех смесей мазута с горючим сланцем имеют одинаковый состав и состоят из водорода, углекислого газа, азота, оксидов углерода и углеводородов (табл. 4). При крекинге смесей мазут–МО ГС с нитратом железа снижается количество водорода и метана почти в

Таблица 3. Материальный баланс процесса термолиза

Продукт	Выход продуктов термолиза, мас. %			
	мазут – МО ГС	смесь мазут – МО ГС + Fe(NO ₃) ₃		
		2% Fe(NO ₃) ₃	5% Fe(NO ₃) ₃	8% Fe(NO ₃) ₃
Газообразные	5.3	2.8	3.4	3.3
Твердые	20.9	22.6	23.1	23.3
Жидкие	73.8	74.6	73.6	73.4

Таблица 4. Состав газообразных продуктов крекинга

Продукт	Выход продуктов термолиза, мас. %			
	мазут – МО ГС	смесь мазут – МО ГС + Fe(NO ₃) ₃		
		2% Fe(NO ₃) ₃	5% Fe(NO ₃) ₃	8% Fe(NO ₃) ₃
H ₂	0.28	0.19	0.17	0.13
CH ₄	2.28	1.10	0.50	1.03
CO ₂	0.13	0.26	0.25	0.53
C ₂ H ₄	0.05	0.02	0.01	0.01
C ₂ H ₆	1.07	0.41	0.40	0.43
C ₃ H ₆	0.10	0.003	0.016	0.003
C ₃ H ₈	0.80	0.30	0.25	0.33
i C ₄ H ₁₀	0.07	0.02	0.02	0.03
n C ₄ H ₁₀	0.25	0.095	0.002	0.017
C ₄ H ₈	0.05	0.003	0.062	0.112
C ₅ H ₁₀	0.0001	0.0003	0.0007	0.0033
Алканы > C ₅	0.11	0.04	0.03	0.04
CO	0.05	0.06	0.03	0.09
N ₂	0.07	0.28	1.65	0.53

2 раза, по сравнению с газами смеси мазут–МО ГС без добавок. Присутствие водорода в составе газообразных продуктов свидетельствует о протекании реакций дегидрирования. Образовавшийся водород мог участвовать в реакциях взаимодействия с алкильными радикалами, образующимися при их отрыве от молекул смол и асфальтенов в процессе крекинга.

Содержание двуоксида углерода в газообразных продуктах крекинга свидетельствует о протекании реакций декарбонирования и декарбонирования органических соединений. Добавка нитрата железа в количестве 2 и 5 мас. % приводит к увеличению в газообразных продуктах крекинга содержания CO₂ в 2 раза, а добавка в количестве 8% – в 4 раза. Увеличение содержания N₂ в соста-

ве газов смесей мазут–МО ГС + Fe(NO₃)₃ говорит как о разложении нитрата железа в процессе крекинга, так и о деструкции гетероорганических соединений мазута и ГС. Предельных углеводородов C₁–C₃ образуется на 42% меньше и на 56% больше оксидов углерода по сравнению с термолизом без добавки Fe(NO₃)₃. Содержание непредельных углеводородов в составе газов термолиза смесей мазут–сланец и мазут–сланец с нитратом железа практически одинаково. Столь значительное изменение состава углеводородных газов при термолизе смеси мазут–сланец в присутствии нитрата железа объясняется каталитическим воздействием свежесформированного оксида железа, являющегося продуктом термического разложения нитрата железа на термолиз мазута.

Таблица 5. Вещественный состав жидких продуктов крекинга

Продукт	Выход продуктов термоллиза, мас. %			
	мазут – МО ГС	Смесь мазут – МО ГС + Fe(NO ₃) ₃		
		2% Fe(NO ₃) ₃	5% Fe(NO ₃) ₃	8% Fe(NO ₃) ₃
Масла	64.3	66.2	62.8	62.4
Смолы	6.0	5.9	7.1	7.6
Асфальтены	2.7	2.5	3.7	3.4

Данные вещественного состава показали, что нанесение нитрата железа на МО ГС в количестве 2% приводит к увеличению содержания масел с 64.3 до 66.2 мас. %, а увеличение нитрата железа до 5 и 8%, наоборот, – к снижению количества масел до 62.8–62.4 мас. % (табл. 5). Увеличение в смеси добавки нитрата железа приводит к увеличению содержания в жидких продуктах асфальтенов и смол примерно в 1.5 раза.

По данным термогравиметрического анализа определен фракционный состав полученных жидких продуктов крекинга. Введение каталитической добавки приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций (НК – 360°C) с 62.1 до 79.3–86.5 мас. %. При этом изменяется соотношение доли бензиновых (НК – 200°C) и дизельных фракций (200–360°C) (рис. 1). Содержание бензиновых фракций в жидких продуктах термоллиза с каталитической добавкой 2% увеличивается в 1.7 раза, дизельной в – 1.2 раза, по сравнению с продуктами крекинга без добавки. Присутствие 5 мас. % Fe(NO₃)₃ приводит к увеличению количества бензиновой фракции в 2.1 раза, а дизельной, наоборот, снижается 1.2 раза. Добавка 8%

Fe(NO₃)₃ практически не повлияла на выход бензиновой фракции, тогда как выход дизельной фракции увеличился в 1.5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате показано, что присутствие нитрата железа оказывает каталитическое воздействие, оксид железа (Fe₂O₃), образующийся при термораспаде нитрата железа (Fe(NO₃)₃), меняет направленность термического процесса. Это проявляется в увеличении выхода жидких продуктов и снижении примерно в 2 раза содержания газообразных продуктов по сравнению с термоллизом смеси без добавки, что обусловлено деструкцией мазута. При этом в жидких продуктах увеличивается содержание масел. Каталитическое воздействие добавки в количестве 2 мас. % приводит к увеличению доли бензиновой фракции (НК – 200°C) в 1.7 раза и дизельной (200–360°C) – в 1.2 раза.

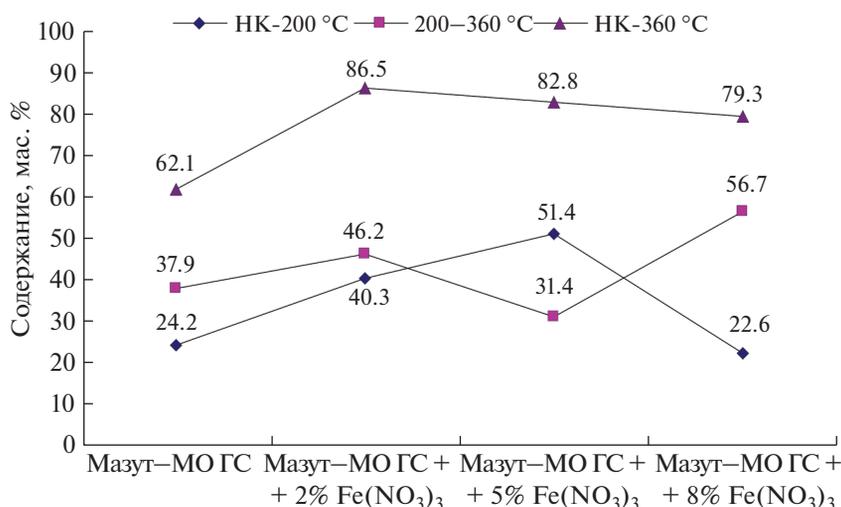


Рис. 1. Фракционный состав жидких продуктов крекинга смесей мазут–МО ГС и мазут–МО ГС + Fe(NO₃)₃.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. // Appl. Energy. 2020. Vol. 269. P. 115121.
2. Lu Y., Wang Y., Zhang J., Wang Q., Zhao Y., Zhang Y. // Energy. 2020. P. 117529.
3. Mu M., Han X., Jiang X. // Fuel. 2020. Vol. 265. P. 116994.
4. Lu Y., Wang Y., Wang Q., Zhang J., Zhao Y., Zhang Y. // Fuel. 2020. Vol. 267. P. 117287.
5. Горлов Е.Г., Котова А.С., Горлова Е.Е. // ХТТ. 2009. № 1. С. 31. [Solid Fuel Chemistry. 2009. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.3103/S0361521909010066>].
6. Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б. // ХТТ. 2011. № 4. С. 20. [Solid Fuel Chemistry. 2011. Vol. 45. № 4. P. 233. <https://doi.org/10.3103/S0361521911040082>].
7. Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Хавкина В.А., Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Битиева Г.В. // ХТТ. 2016. № 6. С. 11. [Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 50. № 6. P. 346. <https://doi.org/10.3103/S0361521916060033>. <https://doi.org/10.7868/S0023117716060037>].
8. Можайская М.В., Сурков В.Г., Копытов М.А., Головки А.К. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
9. Можайская М.В., Сурков В.Г., Певнева Г.С. // Жур. Сиб. Фед. Ун-та. Химия. 2020. Т. 14. № 2. С. 234.
10. Sun Z.Q., Ma F.Y., Liu X.J., Wu H.H., Niu C.G., Su X.T., Liu J.M. // Fuel processing technology. 2015. Vol. 139. P. 173.
11. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461. [Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56. № 8. P. 690. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080144>. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050154>].

УДК 665.642:66.092-977

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КОНДЕНСАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГУДРОНОВ

© 2022 г. А. В. Гончаров^{1,*}, Е. Б. Кривцов^{1,**}¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: mad111-2011@mail.ru

**e-mail: john@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

В работе представлены результаты сравнительного анализа продуктов крекинга трех образцов высокосернистых гудронов при температуре 500°C и различной продолжительности процесса. С использованием кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов. Установлено, что скорость конденсации асфальтенов в кокс зависит не только от их исходной концентрации, но и от структурных особенностей организации молекул. Показано, что крекинг насыщенных фрагментов структурных блоков молекул асфальтенов, содержащих крупные алифатические заместители, приводит к накоплению вторичных асфальтенов с высокой степенью ароматичности, имеющих более высокие скорости реакций конденсации в кокс.

Ключевые слова: *крекинг, гудрон, асфальтены, кокс, структурно-групповые параметры, константа скорости*

DOI: 10.31857/S002311772202013X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефтяное сырье занимает значительную часть в мировом топливно-экономическом комплексе. Однако снижение запасов “легких” нефтей обуславливает необходимость вовлечения в переработку тяжелого углеводородного сырья (высоковязкие нефти, гудроны, битумы) [1]. Гудрон представляет собой тяжелую фракцию, которую получают после вакуумной перегонки сырой нефти при температуре 400–420°C. На долю гудронов приходится до 40–50% от общего объема переработки сырой нефти, прогнозируется, что это значение будет увеличиваться [2]. Для переработки тяжелого углеводородного сырья применяют термический и каталитический крекинг, гидрокрекинг, замедленное коксование и другие процессы. Несмотря на значительное число промышленно реализованных методов переработки гудронов, данные процессы не позволяют в достаточной мере достигнуть желаемой глубины конверсии и имеют ряд проблем, основной из которых является высокое содержание в них высокомолекулярных компонентов — асфальтенов. В нефтях и остаточных нефтяных фракциях асфальтены присутствуют в твердом агрегатном состоянии и являются дисперсной фа-

зой, процессу седиментации которой мешают сольватные оболочки из смол и полярных гетероатомных соединений, присутствующих в сырье. Кроме того, с повышением вязкости добываемой нефти содержание асфальтенов в ней увеличивается. Асфальтены — причина образования большого количества твердого коксоподобного продукта, дезактивации применяемых в процессах переработки катализаторов, а также снижения выхода дистиллятных фракций [3]. В процессе термообработки гудронов асфальтены способны подвергаться как деструкции с образованием низкомолекулярных компонентов, так и конденсации в твердые продукты уплотнения (кокс). Кроме того, в составе асфальтенов концентрируются основная часть гетероатомов и металлов, которые ведут к повышению стоимости переработки и, как правило, являются причиной отравления и дезактивации дорогостоящих каталитических систем [4]. Решить данную проблему позволит изучение химической природы и свойств асфальтенов, знание которых необходимо для прогнозирования их поведения в промышленных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков. Множество исследований посвящено изучению состава, свойств, структуры молекул асфаль-

Таблица 1. Физико-химические характеристики гудронов

Показатель	ОГ	НГ	ЗГ
Элементный состав, мас. %			
Углерод	85.49	82.28	81.56
Водород	10.99	10.73	9.58
Сера	1.80	3.04	6.43
Азот	0.56	0.19	0.84
Кислород	1.16	3.76	1.59
Н/С	1.54	1.56	1.41
Фракционный состав, мас. %			
T _{н.к.}	500.0	343.0	474.0
200–360	0.0	1.4	0.0
360–500	0.0	77.9	0.0
>500	100.0	20.7	100.0
Вещественный состав, мас. %			
Масла	65.8	60.7	41.7
Смолы	33.1	33.6	37.8
Асфальтены	1.1	5.7	20.5
Молекулярная масса, а.е.м.			
Смолы	639	600	655
Асфальтены	2142	718	1552
Коксуемость	14.02	13.59	24.15
T _{пл.}	68.3	58.9	107.2

тенов. Однако из-за сложности их строения и способности к формированию крупных агломератов трудно оценить точную молекулярную массу и структуру асфальтенов [5, 6]. В связи с этим проблема установления достоверных, экспериментально подтвержденных путей трансформации молекул асфальтенов в термических процессах до сих пор до конца не решена. Важным аспектом для понимания термической стабильности асфальтенов является расчет кинетических закономерностей их превращений в таких процессах, как крекинг, висбрекинг, замедленное коксование.

Цель данной работы – установить концентрационные и кинетические закономерности превращений, а также характерные особенности структуры асфальтенов высокосернистых гудронов, влияющие на скорость термических преобразований в процессе крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были гудрон Омского НПЗ, Новокуйбышевского НПЗ, а также гудрон, выделенный из нефти Зюзеевского месторождения (ОГ, НГ, ЗГ). Гудроны различаются со-

держанием серы. ОГ – сернистый гудрон (содержание серы – 1.80 мас. %), а гудроны НГ и ЗГ – высокосернистые (3.04 и 6.43 мас. % соответственно). Кроме того, вакуумные остатки различаются содержанием асфальтенов от 1.1 до 20.5 мас. %, что обусловлено различной природой и химическим составом товарных нефтей, перерабатываемых на НПЗ. Различная коксуемость по Конрадсону связана с исходным содержанием асфальтенов в гудроне (чем больше содержание асфальтенов, тем больше образуется углеродистого остатка). При нормальных и стандартных условиях исследуемые гудроны – твердые вещества. Низкое атомное отношение Н/С свидетельствует о высокой доле ароматических структур в составе молекул основных компонентов (масла, смолы и асфальтены) гудронов. Основные физико-химические характеристики гудронов представлены в табл. 1.

Термический крекинг гудрона проводили в реакторах-автоклавах с рабочим объемом 12 см³ (масса навески гудронов составляла 7 г, температура крекинга 500°С, продолжительность 15–60 мин). Перед началом термической обработки объектов исследования регистрировалась масса реактора-автоклава без образца и масса реактора с навеской гудрона, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона по потере массы реактора после дегазации продуктов крекинга устанавливали выход газообразных продуктов крекинга. Далее отбирали жидкие продукты крекинга, реактор промывали трихлорметаном. Полученная разность масс реактора до крекинга и после удаления газообразных и жидких продуктов крекинга являлась массой кокса.

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы “Спектроскан S” согласно ГОСТ Р 51947–2002. Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0.0002 до 5 мас. %.

Определение вещественного состава. Установление компонентного состава гудронов и продуктов их крекинга проводили по стандартной методике. Сначала асфальтены в течение суток осаждали “холодным” методом Гольде. Затем содержание масел и смол в мальтенах, полученных после удаления асфальтенов, определяли адсорбционным способом. Для этого мальтены наносились на активированный силикагель АСК в аппарат Сокслета. Далее углеводородные компоненты (масла) смывали с силикагеля *n*-гексаном, а смолы – этанол-бензольной смесью в объемном соотношении 1 : 1.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга гудронов определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе “Кристалл-2000М”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Длина кварцевой капилляр-

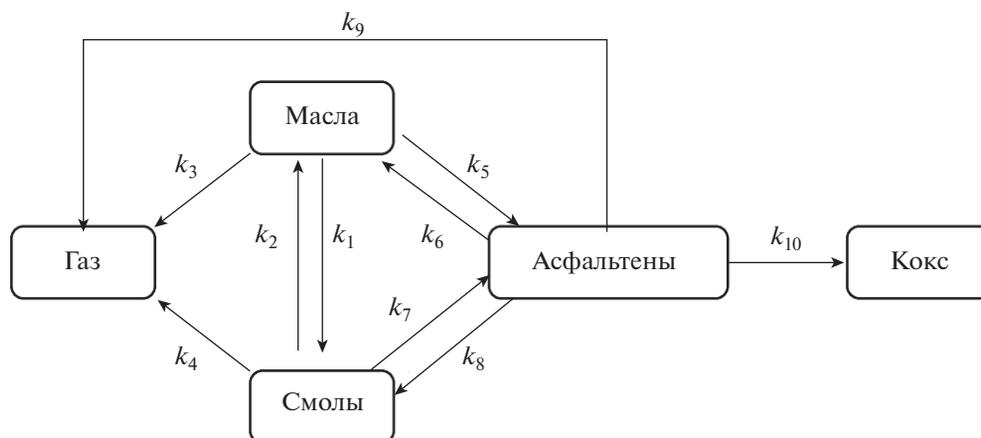


Схема 1. Формализованный механизм термических превращений компонентов гудрона.

ной колонки составляла 25 м × 0,22 мм, стационарная фаза SE-54; газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры составляло от 80 до 290°C при скорости нагрева термостата 15°C/мин. Идентификацию УВ и разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.-200) и дизельную (200–360°C) фракцию проводили по временам удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

Структурно-групповой анализ асфальтенов (СГА), выделенных из исходных гудронов и жидких продуктов их крекинга, проводили по методике, разработанной в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН, Томск). Методика основана на совместном использовании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и спектров ¹H-ЯМР. Определение элементного состава проводили с помощью C-, H-, N-, S- и O-анализатора *Vario EL Cube* (Германия). Измерение молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов проводили методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали на фурье-спектрометре *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренним стандартом являлся гексаметилдисулфоксид, при концентрации исследуемых веществ 1%.

Расчет констант скоростей реакций крекинга компонентов гудронов проведен согласно методике, представленной в работе [7]. В исследовании был предложен формализованный механизм взаимных превращений основных компонентов углеводородного сырья в процессе термической обработки (схема 1). При разработке схемы предполагалось, что при термическом крекинге тяжелого углеводородного сырья протекают парал-

лельно идущие, обратимые радикально-цепные реакции распада и конденсации его компонентов. В дополнение к опубликованным схемам превращения тяжелого нефтяного сырья [8], в которых основными направлениями являются превращения высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), в схеме 1 учитываются все возможные реакции как исходных компонентов, так и продуктов их деструкции.

На основе предложенного формализованного механизма протекания термических превращения компонентов составлена следующая кинетическая модель:

$$\begin{aligned}
 dC_{\text{газ}}/dt &= k_3C_{\text{масла}} + k_4C_{\text{смолы}} + \\
 &\quad + k_9C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{масла}}/dt &= -k_1C_{\text{масла}} + k_2C_{\text{смолы}} - \\
 &\quad - k_3C_{\text{масла}} - k_5C_{\text{масла}} + k_6C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{смолы}}/dt &= k_1C_{\text{масла}} - k_2C_{\text{смолы}} - \\
 &\quad - k_4C_{\text{смолы}} - k_7C_{\text{смолы}} + k_8C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{асфальтены}}/dt &= k_5C_{\text{масла}} - \\
 &\quad - k_6C_{\text{асфальтены}} + k_7C_{\text{смолы}} - \\
 &\quad - k_8C_{\text{асфальтены}} - k_9C_{\text{асфальтены}} - \\
 &\quad - k_{10}C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{кокс}}/dt &= k_{10}C_{\text{асфальтены}}.
 \end{aligned}$$

В приведенной схеме маршруты k_2, k_3, k_4, k_6, k_8 и k_9 являются реакциями распада смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных соединений, а маршруты k_1, k_5, k_7, k_{10} – реакции конденсации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения термической стабильности компонентов был проведен крекинг вакуумных

Таблица 2. Компонентный состав продуктов крекинга гудронов

Условие	Содержание, мас. %				
	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс
ОГ					
Исходный	0.0	64.9	34.0	1.1	0.0
15 мин	7.9	66.9	14.9	5.3	5.0
30 мин	10.9	59.4	15.3	3.9	10.5
45 мин	11.8	59.1	15.1	2.9	11.1
60 мин	31.6	40.7	8.1	0.7	18.9
НГ					
Исходный	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0
15 мин	18.4	58.6	16.5	6.2	0.3
30 мин	19.7	56.6	13.6	4.9	5.2
45 мин	22.5	53.7	8.6	3.5	11.7
60 мин	26.2	48.0	9.0	0.8	16.0
ЗГ					
Исходный	0.0	41.7	37.8	20.5	0.0
15 мин	10.4	53.5	9.9	8.7	17.5
30 мин	13.7	52.0	8.3	1.5	24.5
45 мин	14.7	50.2	9.1	0.7	25.3
60 мин	20.7	34.0	6.8	0.6	37.9

остатков ОГ, НГ и ЗГ при температуре 500°C и продолжительности от 15 до 60 мин (табл. 2). Исходные гудроны содержат в своем составе значительные количества смолисто-асфальтеновых компонентов. В процессе термической обработки наблюдается преимущественно деструкция смол с увеличением выходов газообразных и твердых продуктов. При крекинге гудрона Омского НПЗ на начальном этапе процесса (15 мин) преобладают реакции конденсации смол в асфальтены, которые являются прекурсорами образования твердых продуктов крекинга (кокса), а также реакции деструкции с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Образование кокса обусловлено, вероятно, тем, что новообразованные асфальтены ОГ проявляют склонность к реакциям уплотнения в твердые продукты. Увеличение продолжительности крекинга (30–60 мин) способствует интенсификации реакций конденсации новообразованных асфальтенов с образованием твердого продукта крекинга. Кроме того, начинают крекироваться компоненты масел, что приводит к увеличению выхода газообразных продуктов крекинга.

При термической обработке гудрона Новокуйбышевского НПЗ (15 мин) содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга увеличивается, что объясняется преобладанием реакций новооб-

разования асфальтенов из смол, над скоростью их конденсации в твердые продукты крекинга. Увеличение продолжительности крекинга (30–60 мин) способствует протеканию реакций конденсации по маршруту: масла → смолы → асфальтены → кокс, что, в свою очередь, приводит к снижению содержания высокомолекулярных компонентов в составе жидких продуктов крекинга: смол – на 76, асфальтенов – на 86 отн. % (по сравнению с исходным гудроном) [9].

В составе исходного гудрона, выделенного из нефти Зюзеевского месторождения, содержится наибольшее количество асфальтенов (20.5 мас. %), что существенно упрощает протекание реакций уплотнения с образованием твердого продукта по сравнению с процессом крекинга ОГ и НГ. При крекинге гудрона продолжительностью 15 мин, наблюдается увеличение содержания масел в составе жидких продуктов вследствие деструкции смол с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Увеличение продолжительности крекинга приводит к конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга, а также ускорению реакций крекинга масел и смол, что способствует снижению их содержания в жидких продуктах. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит к образованию значительного количества побочных продуктов крекинга (газ, кокс), что связано с реакциями деструкции компонентов смол и уплотнения асфальтенов с образованием твердых продуктов крекинга. Содержание высокомолекулярных компонентов снижается: смол на 82 отн. %, а асфальтенов на 98 отн. % (по сравнению с исходным гудроном) [10].

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга (табл. 3) показал, что при крекинге гудронов продолжительностью 15 мин наблюдается образование компонентов дистиллятных фракций: бензиновой, дизельной. Это, вероятно, обусловлено крекингом смол с образованием низкомолекулярных продуктов, которые попадают в состав масел. При увеличении продолжительности процесса до 30–45 мин снижается содержание смол и, как следствие, скорость образования компонентов фракции 200–360°C становится меньше скорости их крекинга, что способствует увеличению содержания фракции н.к.–200°C в жидких продуктах крекинга. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит к крекингу компонентов масел до газообразных продуктов, вследствие чего содержание фракции н.к.–200°C снижается. Максимальное суммарное содержание дистиллятных фракций при крекинге гудронов составило: для ЗГ – 45.1% (при продолжительности крекинга 15 мин), НГ – 51.3% (при продолжительности крекинга 30 мин), а для ОГ – 56.4 мас. % (при продолжительности крекинга 45 мин).

Таблица 3. Фракционный состав и содержание серы в продуктах крекинга гудронов

Условие	Содержание, мас. %					
	жидкие продукты	н.к. –200°C	200–360°C	S _{общ}		
				жидкие продукты	асфальтены	кокс
ОГ						
Исходный	100.0	0.0	0.0	1.80	0.02	Отсутствует
15 мин	87.1	13.6	39.1	1.18	0.12	0.31
30 мин	78.6	21.3	32.8	1.09	0.09	Не определено
45 мин	77.1	24.6	31.8	1.09	0.06	То же
60 мин	49.5	12.5	27.1	0.7	0.02	0.87
НГ						
Исходный	100.0	0.0	1.4	3.04	0.28	Отсутствует
15 мин	81.3	13.2	29.4	2.41	0.30	0.03
30 мин	75.1	27.9	23.4	2.95	0.21	Не определено
45 мин	65.8	27.2	20.3	2.48	0.13	То же
60 мин	57.8	30.6	16.9	2.84	0.03	0.12
ЗГ						
Исходный	100.0	0.0	0.0	6.43	1.2	Отсутствует
15 мин	72.1	18.8	26.3	3.74	0.41	1.69
30 мин	61.8	19.2	24.7	2.67	0.07	Не определено
45 мин	60.0	20.1	22.9	2.34	0.02	То же
60 мин	41.4	16.0	15.0	1.78	0.03	2.74

При анализе содержания S_{общ} в составе асфальтенов и твердых продуктов крекинга (табл. 3) было установлено, что с увеличением содержания S_{общ} в составе исходных гудронов доля серы в асфальтенах увеличивается. При крекинге гудронов Омского и Новокуйбышевского НПЗ продолжительностью 15 мин содержание серы в асфальтенах повышается, что, вероятно, объясняется конденсацией серосодержащих фрагментов смол в асфальтены, содержание последних в жидких продуктах увеличивается. Увеличение продолжительности процесса крекинга способствует снижению содержания S_{общ} в асфальтенах за счет их конденсации в твердые продукты крекинга, доля серы в коксе увеличивается.

На основании данных компонентного состава продуктов крекинга гудронов, согласно формализованному механизму термических превращений их компонентов методом прямого поиска (табл. 4), были рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений компонентов высокосернистых гудронов.

Согласно представленным в табл. 4 данным, в процессе крекинга гудрона Омского НПЗ относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образование газообразных продуктов из масел и смол (k_3 и k_4),

конденсации масел в смолы (k_1). При этом несмотря на низкое содержание асфальтенов в составе исходного гудрона наблюдаются высокие значения констант скоростей реакций конденсации смол в асфальтены (k_7) и асфальтенов в кокс (k_{10}), что объясняется высокой склонностью новообразованных асфальтенов к реакциям уплотнения в твердые продукты крекинга.

При крекинге гудрона Новокуйбышевского НПЗ наблюдаются высокие значения констант скоростей реакции образования асфальтенов из смол (k_7) и уплотнения асфальтенов в коксодобные продукты (k_{10}). При этом доля вклада асфальтенов в образование газообразных продуктов (k_9) мала. Значения констант (k_8) и (k_6) самые

Таблица 4. Константы скоростей реакций термических превращений компонентов гудронов

Объект	Константы скоростей, $\times 10^{-2}$ мин ⁻¹									
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
ОГ	0.6	5.3	0.7	0.3	0.9	0.8	0.9	0.5	0.5	8.8
НГ	1.0	4.7	0.7	0.2	0.1	1.2	1.7	0.5	0.1	6.4
ЗГ	0.9	5.6	0.4	0.8	0.3	2.2	1.5	1.2	0.1	9.5

низкие среди всех гудронов, что можно объяснить высокой термостабильностью молекул асфальтенов.

Исходный гудрон, выделенный из нефти Зюзеевского месторождения, содержит в своем составе наибольшее количество асфальтенов (в сравнении с ОГ и НГ). При термической обработке данного объекта исследования самым большим значением обладает константа скорости реакций конденсации асфальтенов в кокс (k_{10}), что обусловлено высоким исходным их содержанием и, как следствие, высоким выходом твердых продуктов крекинга (в сравнении с ОГ и НГ). Кроме того, значения констант скоростей реакций образования смол из асфальтенов (k_8), деструкции асфальтенов с образованием компонентов масел (k_6) в разы выше, чем для двух других гудронов. Вероятно, асфальтены ЗГ обладают наименьшей (относительно двух других объектов) термической стабильностью, что позволяет им активно участвовать в реакциях как конденсации, так и деструкции. Однако вклад асфальтенов (как и в случае с НГ) в образование газообразных продуктов (k_9) незначителен.

Таким образом, наибольшими константами скорости обладают реакции конденсации по маршруту смолы→асфальтены (k_7) и далее асфальтены в кокс (k_{10}), это лучше всего видно на примере ЗГ, так как в составе исходного объекта исследования содержится много высокомолекулярных компонентов. Константы скоростей всех остальных процессов меняются незначительно.

Различная термическая стабильность асфальтенов является следствием различий размеров и строения их молекул. Для оценки изменений состава и строения асфальтенов в процессе термического крекинга был проведен их структурно-групповой анализ. Согласно полученным данным (табл. 5), усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Омского НПЗ представляет собой крупную четырехблочную молекулу, состоящую из 16 ароматических и 31 насыщенного циклов, с молекулярной массой 2142 а.е.м. При крекинге продолжительностью 15 мин молекула асфальтенов становится более компактной вследствие снижения в 2 раза числа структурных блоков, а также числа атомов углерода в алифатических фрагментах с 5.31 до 0.77. Снижается значение соотношения числа насыщенных циклов к ароматическим, что приводит к увеличению ароматичности (f_a) молекулы. Увеличение продолжительности термообработки способствует снижению молекулярной массы асфальтенов в 4 раза, по сравнению с исходными асфальтенами, вследствие уменьшения числа блоков в молекуле до 1.84, а также числа ароматических и насыщенных циклов. При этом молекула становится более ароматичной – f_a равно 59.92.

Усредненная молекула асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу 718 а.е.м., молекула состоит из двух блоков с общим числом циклов 13 (5 – ароматические, 7 – нафтеновые). При термической обработке (15 мин) число структурных блоков практически не изменяется, при этом увеличивается число циклов: ароматических до 7, насыщенных до 9, что, вероятно, связано с реакциями циклизации алифатических фрагментов и последующей ароматизацией нафтеновых колец.

Увеличение длительности термообработки приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов вследствие деструкции части насыщенных циклов. Доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличилась практически в 1.5 раза (по сравнению с исходными асфальтенами), вследствие чего отношение Н/С снижается до 0.77. Число атомов серы в молекуле снижается до 0.79 (в среднем один атом серы на молекулу асфальтенов), вероятно, за счет конденсации серосодержащих структурных блоков асфальтенов в кокс.

Согласно данным СГА, усредненная молекула исходных асфальтенов ЗГ имеет молекулярную массу, равную 1552 а.е.м., и представлена трехблочной структурой с равным числом нафтеновых ($K_{нас}$) и ароматических (K_a) циклов. При крекинге гудрона (15 мин) наблюдается уменьшение молекулярной массы усредненной молекулы из-за снижения числа структурных блоков и количества циклов в них, а также числа атомов углерода в алифатических заместителях (C_n) до 0.96. Вероятно, это можно объяснить как реакциями деструкции алифатических заместителей, так и ароматизацией насыщенных фрагментов с дальнейшей конденсацией в твердые продукты крекинга. Число атомов серы в усредненной молекуле снижается практически в 3 раза, вероятно, вследствие конденсации серосодержащих структурных фрагментов в кокс, что согласуется с данными о содержании $S_{общ}$ в твердых продуктах крекинга (табл. 3). Увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит к появлению ряда характерных особенностей в составе структурных блоков молекул асфальтенов (в отличие от асфальтенов продуктов крекинга ОГ и НГ). Количество ароматических циклов практически в 2 раза превышает количество нафтеновых, алкильные заместители полностью разрушаются, доля атомов углерода в ароматических структурах превышает 71%. Это можно объяснить высоким относительным содержанием атомов углерода в алифатических фрагментах исходных асфальтенов ЗГ. Вероятно, в отличие от асфальтенов ОГ и НГ наличие достаточно крупных алифатических заместителей (суммарно до 9 атомов углерода) не только облегчает отрыв структурных блоков, но и

Таблица 5. Структурно-групповые параметры исходных асфальтенов и выделенных из жидких продуктов крекинга гудронов

Показатель	ОГ			НГ			ЗГ		
	исходные	15 мин	60 мин	исходные	15 мин	60 мин	исходные	15 мин	60 мин
Молекулярная масса, а.е.м.									
	2142	604	514	718	761	613	1552	686	613
Число атомов в средней молекуле									
C	150.83	43.03	35.65	49.61	52.76	42.85	103.65	46.53	41.38
H	139.83	33.20	26.97	50.86	42.81	32.66	113.78	38.59	31.26
N	1.99	0.67	0.58	0.89	0.92	0.60	2.07	0.92	0.62
S	2.74	0.45	0.39	1.11	1.17	0.79	2.86	1.00	1.11
O	7.07	1.91	2.40	1.47	1.56	2.02	4.56	2.74	2.54
Число блоков в молекуле									
m_a	4.34	2.04	1.84	2.03	2.33	2.06	3.38	2.17	2.11
Кольцевой состав:									
K_o	47.45	14.20	11.83	13.38	16.68	12.80	23.90	13.75	11.33
K_a	16.40	5.96	5.01	5.59	7.41	6.73	11.87	6.75	7.11
$K_{нас}$	31.05	8.24	6.82	7.79	9.28	6.07	12.02	7.00	4.22
Фактор ароматичности									
f_a	43.24	59.31	59.92	46.48	58.30	66.25	44.11	59.33	71.20
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:									
C_a	65.22	25.52	21.36	23.06	30.76	28.39	45.72	27.60	29.47
C_n	80.31	16.74	13.73	24.66	21.10	13.49	49.37	17.97	11.41
C_n	5.31	0.77	0.56	1.89	0.90	0.97	8.56	0.96	0.51
C_α	21.84	7.49	5.96	7.86	9.24	6.04	16.62	7.87	6.99
Степень замещенности ароматических ядер									
σ_a	0.52	0.42	0.39	0.48	0.44	0.31	0.56	0.42	0.35
H/C	0.93	0.78	0.76	1.03	0.82	0.77	1.11	0.84	0.76

Примечание. Величина C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; C_n – углерод в алифатических фрагментах; C_α – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; K_o – общее количество колец; K_a – ароматических; $K_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

позволяет протекать реакциям крекинга парафиновых и нафтеновых фрагментов (например, распад по β -связи) в самих структурных блоках асфальтенов ЗГ в процессе термокрекинга. В результате при большой продолжительности процесса в реакционной смеси накапливаются вторичные асфальтены, основу структурных блоков которых составляют сконденсированные ароматические фрагменты. Скорость реакций конденсации таких асфальтенов в кокс (k_{10}) намного превышает скорость реакций их деструкции (k_8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в зависимости от исходного содержания высокомолекулярных соединений (смола и асфальтенов) значительно изменяется материальный баланс крекинга, компонентный и

фракционный состав жидких продуктов термической обработки высокосернистых гудронов. В результате расчета констант скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов показано, что наибольшие значения констант у реакций конденсации асфальтенов в кокс, причем скорость этих реакций зависит не только от исходной концентрации асфальтенов, но и от структурных особенностей организации их молекул. Анализ изменения структурно-групповых параметров асфальтенов исходных гудронов в процессе крекинга показал, что более высокими скоростями реакций конденсации в кокс обладают молекулы, содержащие крупные алифатические заместители. Вероятно, реакции крекинга алифатических фрагментов в структурных блоках таких асфальтенов приводят к накоплению вторичных асфальтенов с высокой степенью ароматичности.

точности, в результате чего скорость реакций их конденсации в кокс увеличивается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магомадов Э.Э., Хаджиев С.Н.* // ХТТ. 2012. № 2. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2012, vol. 51, no. 2, p. 100. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020127>].
2. *Kim S.H., Kim K.D., Lee Y.K.* // Journal of Catalysis. 2017. V. 347. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.015>
3. *Zhao Y., Xu C., Zhao S., Shi Q.* // Energy & Fuels. 2012. V. 26. P. 7251. <https://doi.org/10.1021/ef300968k>
4. *Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A.* // Energy and Fuels. 2008. V. 22. P. 1156. <https://doi.org/10.1021/ef700320p>
5. *Boysen R.B., Schabron J.F.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 4654. <https://doi.org/10.1021/ef400952b>
6. *Flego C., Zannoni C.* // Energy Fuels. 2010. № 24. P. 6041. <https://doi.org/10.1021/ef100984y>
7. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
8. *Дмитриев Д.Е., Головкин А.К.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118. [Petrol. Chemistry, 2010, vol. 50, no. 2, p. 106. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].
9. *Кривоцов Е.Б., Гончаров А.В.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394. [Petrol. Chemistry, 2020, vol. 60, no. 3, p. 358. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030119>
10. *Гончаров А.В., Кривоцов Е.Б.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 6. С. 717. <https://doi.org/10.15372/KhUR2021351>

УДК 665.64, 665.65

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА УСИНСКОЙ НЕФТИ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

© 2022 г. Х. В. Нальгиева^{1,*}, М. А. Копытов^{1,**}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: nalgieva@ipc.tsc.ru

**e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Проведен термолиз асфальтенов вакуумного остатка тяжелой нефти без воды и в присутствии сверхкритической воды (СКВ) при 450°C. Исследован состав продуктов конверсии асфальтенов. Установлено, что при проведении процесса в среде СКВ снижается выход твердых продуктов и увеличивается выход мальтенов. Выделенные из продуктов термолиза смолы, остаточные асфальтены и твердые продукты (продукты, не растворимые в хлороформе) были охарактеризованы с помощью ИК-спектрометрии.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, крекинг, термолиз, кокс, нерастворимые продукты термолиза, сверхкритическая вода, облагораживание тяжелого нефтяного сырья, нефтяной остаток

DOI: 10.31857/S0023117722020074

ВВЕДЕНИЕ

Введение новых экологических нормативов, а также появление концепции “зеленой химии” приводит к необходимости использовать экологически безопасные реакционные среды. Одним из таких доступных растворителей является вода в сверхкритическом состоянии.

Из-за неравномерного распределения природных запасов углеводородного сырья [1] и постоянного роста энергопотребления все более остро стоит задача вовлечения тяжелого углеводородного сырья (ТУС) в энергетику и нефтехимическое производство.

Для ТУС облагораживание сверхкритической водой (СКВ) может устранить некоторые недостатки традиционных методов переработки, такие как потребность в избыточном водороде, использование дорогостоящих катализаторов и быстрый их выход из строя из-за “отравления” и закоксовывания, что является экологически и экономически невыгодным.

В последние годы активно разрабатываются методы [2, 3], в которых используется СКВ для облагораживания ТУС. Однако на данный момент мало изучена направленность превращения отдельных компонентов тяжелого углеводородного сырья в СКВ, что затрудняет создание фун-

даментальных научных основ глубокой конверсии сырья в целевые продукты.

Целью данной работы являлось установление состава продуктов термолиза асфальтенов нефтяного остатка, полученных в среде СКВ.

В статье представлены результаты исследования конверсии асфальтенов вакуумного остатка тяжелой нефти в среде СКВ. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что именно высокое содержание асфальтенов в ТУС является причиной высокого выхода побочных продуктов в традиционных термических процессах, таких как кокс и газообразные продукты. Использование СКВ может позволить снизить выход кокса и увеличить выход мальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены, используемые в работе, были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл г⁻¹) в остаток вакуумной разгонки нефти Усинского месторождения (>360°C). После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном в аппарате Соклета по стандартной схеме (СТО 1246-2011) и сушили при 90°C в вакуумном шкафу (АКТАН VTSH-K64-250) в течение 6 ч.

Таблица 1. Средние структурные параметры исходных асфальтенов [4]

Параметр	Асфальтены исходного мазута
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	
ММ	2280
Число атомов в средней молекуле	
C	162.28
H	189.77
N	2.08
S	2.44
O	2.14
H/C	1.17
Распределение атомов C, %	
f_a	45.0
f_n	38.8
f_{π}	16.1
Среднее число блоков в молекуле	
m_a	4.9
Параметр среднего структурного блока	
K_o^*	6.5
K_a^*	3.6
K_n^*	2.9
C^*	33.1
C_a^*	14.9
C_n^*	12.9
C_{π}^*	5.3
C_{α}^*	4.5
C_{γ}^*	1.6

Характеристики исходных асфальтенов представлены в табл. 1, физико-химические показатели нефтяного остатка приводили в своей публикации [4]. Данные асфальтены содержат более 50% насыщенных структур, которые при деструкции могут образовывать дополнительное количество светлых нефтепродуктов.

Для экспериментов использовали автоклав объемом 13 см³ из коррозионно-стойкого сплава.

Соотношение асфальтены : вода выбрали равным 3:75 по массе (соответственно в автоклав загружали 0.3 г асфальтенов и 7.5 г воды). Избыток воды обусловлен тем, что асфальтены и другие полиароматические соединения плохо растворяются даже в СКВ [5]. После загрузки сырья авто-

клав герметизировали, продували аргоном и помещали в печь. Термолиз асфальтенов в среде СКВ проводили при температуре 450°C и продолжительности от 5 до 90 мин. Выбор температурного режима был обусловлен работами авторов, в которых было установлено, что наиболее заметно растворение тяжелого углеводородного сырья в СКВ происходит при температурах более 450°C [6, 7].

Так же для сравнения был проведен термолиз асфальтенов без добавления воды при температуре 450°C.

После термолиза автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры, помещая его в холодную дистиллированную воду, затем через кран производили отбор газа и выгрузку жидких и твердых продуктов термолиза из автоклава.

Для полной выгрузки продукты термолиза вымывали из автоклава хлороформом. Затем для удаления воды из продуктов термолиза в раствор добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь.

Схема разделения продуктов термолиза показана на рис. 1. Содержание остаточных асфальтенов, твердых продуктов, смол и масел определяли по стандартной методике, приведенной в работе [8].

Определение содержания неуглеводородных компонентов газа (водород, кислород, азот) и углеводородов (C₁–C₈) производилось по ГОСТ 31371.3 – 2008 с использованием аппаратно-программного комплекса “*Chromatek – Crystal 5000.2*”.

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре *NICOLET 5700* в области 400–4000 см⁻¹. Спектры асфальтенов и твердых продуктов получены в смеси с КВг в соотношении 2/300 (мг/мг). Образцы смол готовили в виде пленок из раствора в тетрахлорметане. Пленки сушили в вакуумном шкафу при температуре 45°C в течение 1.5 ч. Дальнейшую обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения “*OMNIC 7.2*” *Thermo Nicolet Corporation*.

Значения нормированных оптических плотностей (Δ) рассчитывали относительно оптической плотности полосы поглощения 1460 см⁻¹, которая соответствует поглощению валентных колебаний C–H связей в алифатических цепочках, для определенных длин волн (ν), соответствующих каким-либо функциональным группам [9]:

$$\Delta = D_{\nu} / D_{1460},$$

где D_{ν} – оптическая плотность, соответствующая длине волны ν .

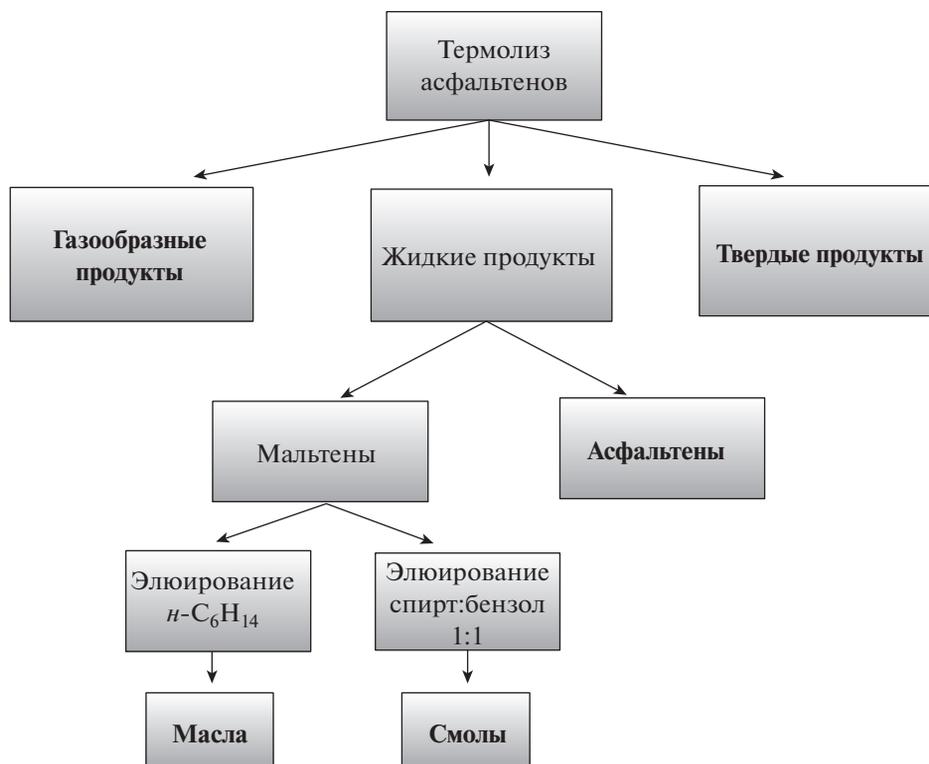


Рис. 1. Схема разделения продуктов термолиза.

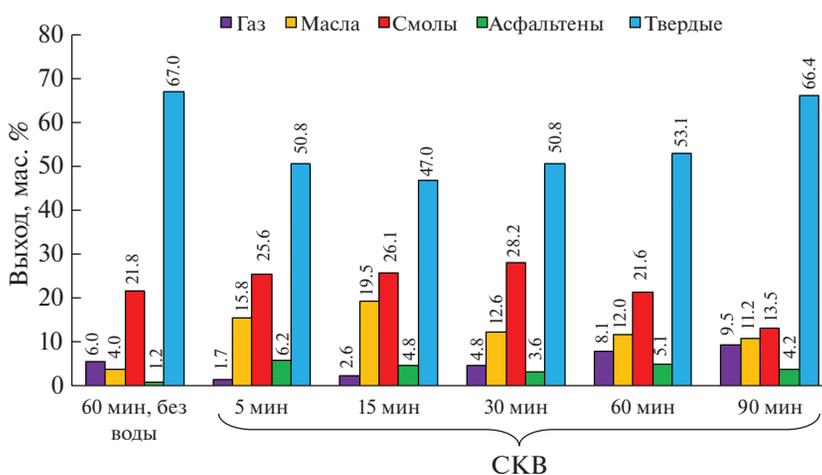


Рис. 2. Состав продуктов термолиза асфальтенов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлен состав продуктов в зависимости от продолжительности термолиза асфальтенов.

С увеличением времени термолиза в СКВ от 5 до 90 мин происходит деструкция асфальтенов с образованием масел, смол, твердых и газообразных продуктов. Содержание твердых и газообразных продуктов в процессе термолиза увеличивается

от 47.0 до 66.4 мас. % и от 1.7 до 9.5 мас. % соответственно.

Максимальный выход мальтенов (масла и смолы) наблюдается при продолжительности термолиза 15–30 мин. Снижение доли смол и масел при увеличении продолжительности термолиза более 30–60 мин свидетельствует об их участии во вторичных процессах с образованием твердых продуктов и газа.

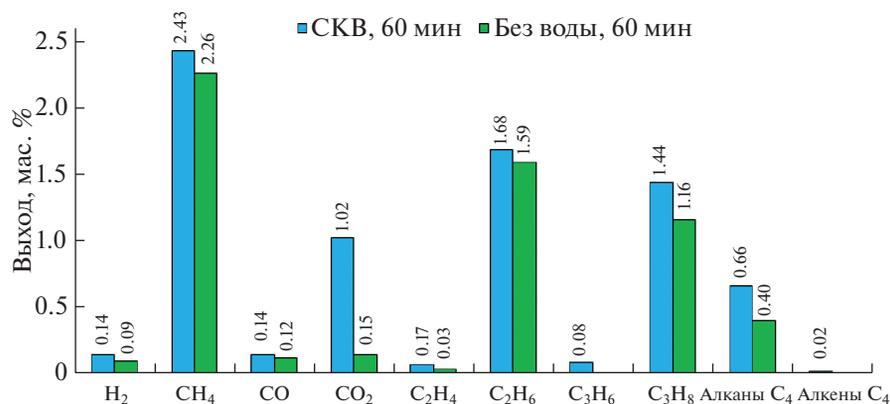


Рис. 3. Состав газообразных продуктов термолитза асфальтенов в пересчете на общий выход продуктов.

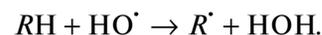
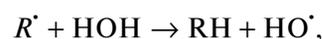
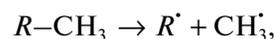
При продолжительности термолитза более 60 мин наблюдались значительное увеличение выхода твердых продуктов и существенное снижение выхода масел и смол, поэтому для оценки роли воды в процессе термолитза была выбрана именно эта точка. Было предположено, что при данной продолжительности термолитза максимальное количество воды вступит в первичные и вторичные реакции с сырьем при относительно не существенном увеличении выхода твердых продуктов.

Для сравнения был проведен термолитз асфальтенов без воды при продолжительности термолитза 60 мин. При термолитзе асфальтенов в среде СКВ в течение 60 мин, в сравнении с термолитзом без воды, снижается выход твердых продуктов с 67.0 до 53.1 мас. % и увеличивается выход масел с 4.0 до 12.0 мас. %. Таким образом,

Таблица 2. Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для исходных и остаточных асфальтенов

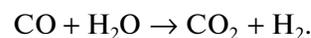
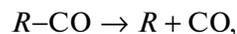
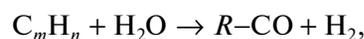
Полоса поглощения (ν , см ⁻¹)	Нормированные оптические плотности Δ		
	A0	AT60	ATСКВ60
3400	0.61	0.33	0.30
3051	—	0.19	0.28
2920	1.89	1.82	1.48
2853	1.57	1.36	1.13
1601	0.58	0.67	0.89
1376	0.90	0.83	0.92
1317	0.69	0.74	0.83
1032	0.38	0.29	0.47
870	0.27	0.32	0.36
810	0.29	0.32	0.41
750	0.34	0.31	0.43

СКВ влияет на направленность превращения асфальтенов, препятствуя образованию твердых продуктов. Снижение выхода твердых продуктов объясняется ингибированием углеводородных радикалов, что препятствует процессам рекомбинации:



Состав газообразных продуктов термолитза асфальтенов в пересчете на общий выход представлен на рис. 3. Основными компонентами газообразных продуктов являются водород, метан, оксиды углерода и алканы C₂–C₃.

В газообразных продуктах, полученных при термолитзе асфальтенов в среде СКВ, отмечается не пропорционально более высокий выход углекислого газа, алканов и алкенов C₄. Образование CO и углекислого газа объясняется деструкцией кислородсодержащих групп в структуре асфальтенов и радикальными окислительно-восстановительными процессами, которые схематично можно представить следующим образом [10]:



Смолы, вторичные асфальтены и твердые продукты, выделенные из термолитзата, полученного в среде СКВ и без воды в течение 60 мин, были исследованы методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры асфальтенов представлены на рис. 4. Нормированные оптические плотности ($\Delta = D_v/D_{1460}$) представлены в табл. 2.

В ИК-спектрах исходных (A0) и остаточных асфальтенов (AT60, ATСКВ60) присутствует по-

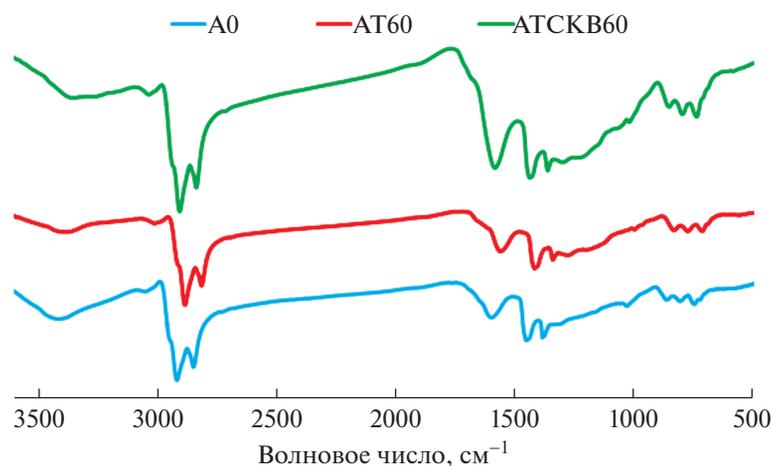


Рис. 4. ИК-спектры исходных и остаточных асфальтенов.

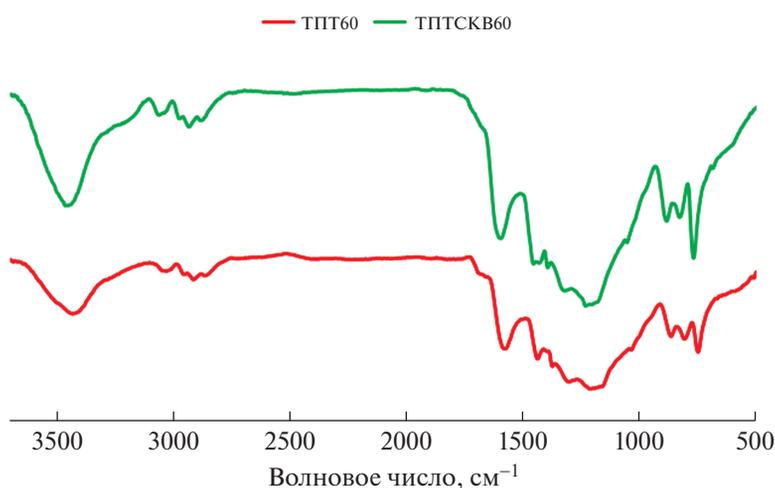


Рис. 5. ИК-спектры твердых продуктов термолитза.

лоса поглощения (п.п.) $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$, которая может относиться к валентным колебаниям связей ОН-группы.

Наиболее интенсивные п.п. в области 2920 и 2853 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп. Интенсивность п.п. снижается в ряду $\text{A0} > \text{AT60} > \text{ATСКВ60}$, что объясняется сокращением количества насыщенных заместителей ароматического ядра асфальтенов.

В области $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$ регистрируется п.п., которая относится к валентным колебаниям связей —C=O карбонильной группы. Интенсивность данной полосы возрастает в ряду $\text{A0} < \text{AT60} < \text{ATСКВ60}$, это может указывать на то, что термолитз в среде СКВ приводит к внедрению атомов кислорода в структуру молекул остаточных асфальтенов.

Во всех ИК-спектрах асфальтенов наблюдается п.п. при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к симметрич-

ным продольным валентным колебаниям связей —C=C ароматических колец. Интенсивность этой п.п., а также ароматического триплета (три полосы в области $\sim 870, 810$ и 750 см^{-1}) заметно выше в остаточных асфальтенах. Интенсивность данных п.п. возрастает в ряду $\text{A0} < \text{AT60} < \text{ATСКВ60}$.

Снижение интенсивности п.п., относящихся к группам CH_2 - и CH_3 -, и увеличение интенсивности п.п., относящихся к ароматическим структурам, указывает на то, что деструкция насыщенных структур исходных асфальтенов в среде СКВ протекает более интенсивно, чем без воды.

ИК-спектры твердых продуктов термолитза (ТПТ) представлены на рис. 5. Нормированные оптические плотности представлены в табл. 3. В ИК-спектрах ТПТ, выделенных из продуктов крекинга, так же как и для асфальтенов, имеется выраженная п.п. $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы ($\sim 3420 \text{ см}^{-1}$) для твердых продуктов термо-

Таблица 3. Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для твердых продуктов термолита

Полоса поглощения (ν , см^{-1})	Нормированные оптические плотности Δ	
	ТПТ60	ТПТСКВ60
3400	0.56	0.72
3048	—	0.18
2920	0.23	0.24
2853	0.19	0.20
1601	0.90	0.84
1373	1.08	1.02
1032	0.91	0.86
872	0.76	0.72
811	0.80	0.70
750	0.93	0.95

лиза, полученных в среде сверхкритической воды (ТПТСКВ60), выше, чем для ТПТ60, полученных без воды.

Полосы поглощения 2916 и 2852 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп в ТПТ60 и ТПТСКВ60, имеют заметно меньшую интенсивность, чем в исходных и остаточных асфальтенах. При этом заметно, в сравнении с асфальтенами, в ТПТ60 и ТПТСКВ60 увеличивается интенсивность п.п. в области 1600 см^{-1} и ~862, 805, 740 см^{-1} , которые относятся к ароматическим структурам. Это указывает на то, что доля ароматических структур в ТПТ60 и ТПТСКВ60 выше, чем у асфальтенов.

Полосы поглощения низкой интенсивности в областях 1210–1150 см^{-1} и 1060–1030 см^{-1} в спектрах А0, АТ60, АТСКВ60 и ТПТ60, ТПТСКВ60 могут быть отнесены к сульфоксидным группам.

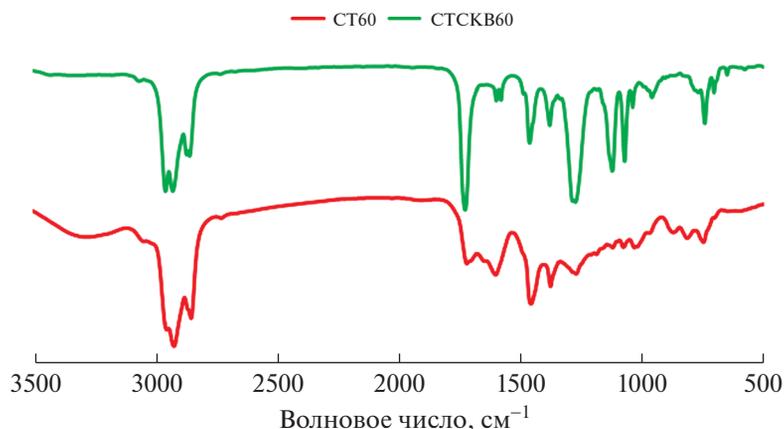
Таблица 4. Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для смол, выделенных из продуктов термолита

Полоса поглощения (ν , см^{-1})	Нормированные оптические плотности Δ	
	СТ60	СТСКВ60
3068	0.299	0.155
2959	1.574	2.264
2929	2.248	2.264
2873	—	1.225
2860	1.275	1.254
1728	0.497	3.293
1600	0.612	0.380
1580	—	0.373
1380	0.749	0.710
1286	—	2.725
1275	0.601	2.775
1123	0.350	1.612
1073	0.348	1.373
1040	0.350	0.460
961	0.237	0.338
743	0.306	0.685
705	0.129	0.284

ИК-спектры смол, выделенных из продуктов термолита, представлены на рис. 6. Нормированные оптические плотности представлены в табл. 4.

В ИК-спектрах смол, выделенных из продуктов термолита, в отличие от асфальтенов и твердых продуктов, фактически отсутствует п.п. ~3420 см^{-1} (относится к валентным колебаниям связей ОН-группы).

Доля ароматических структур в смолах ниже, чем у асфальтенов и твердых продуктов термолита.

**Рис. 6.** ИК-спектры смол, выделенных из продуктов термолита.

за, на это указывает более низкая интенсивность п.п. 1600 см^{-1} и “ароматического триплета” ($\sim 862, 805, 740\text{ см}^{-1}$). При этом нормированные оптические плотности п.п. в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям C-H_2 - и C-H_3 -групп, для смол более интенсивны, чем для асфальтенов и твердых продуктов.

Нормированная оптическая плотность поглощения в области, относящейся к кислородсодержащим соединениям п.п. $\sim 1728, 1285\text{--}1275, 1120, 1070\text{ см}^{-1}$, существенно возрастает в смолах, выделенных из продуктов термолиза, в сравнении с асфальтами и твердыми продуктами. Интенсивность этой п.п. в смолах, полученных в присутствии сверхкритической воды (СТСКВ60), выше в несколько раз, чем в смолах, полученных без воды (СТ60), что объясняется протеканием радикальных окислительно-восстановительных процессов с участием СКВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные показывают, что при термической конверсии асфальтенов в среде сверхкритической воды, в сравнении с термолизом без воды, снижается выход твердых продуктов (продукты, не растворимые в хлороформе) и увеличивается выход масел. Это объясняется ингибированием молекулами воды углеводородных радикалов, что препятствует процессам рекомбинации.

Газообразные продукты, полученные при термолизе асфальтенов в среде сверхкритической воды, характеризуются высоким содержанием оксидов углерода, что объясняется деструкцией карбонильных групп асфальтенов и радикальными окислительно-восстановительными процессами.

По данным ИК-спектрометрии остаточных асфальтенов, твердых продуктов и смол, выделенных из термолизата, показано, что проведение термолиза в СКВ приводит к увеличению доли кислородсодержащих групп в получаемых продуктах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J.* // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 248.
2. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Sokol M.Ya., Fedorova N.I.* // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 7. № 7. P. 820.
3. *Eletskii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A.* // *J. Siberian Federal Univ. Chem*. 2017. V. 10. № 4. V. 545.
4. *Kopytov M.A., Golovko A.K.* // *Petroleum Chem*. 2017. V. 57. № 1. P. 39.
5. *Sato T., Trung P.H., Tomita T., Itoh N.* // *Fuel*. 2012. V. 95. P. 347.
6. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.* // *Fuel*. 2015. V. 159. P. 538.
7. *Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S.* // *J. Supercritical Fluids*. 2016. V. 107. P. 278.
8. *Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Плюснин А.Н., Савиных Ю.В., Сивирлов П.П., Филимонова Т.А.* Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1998. 288 с.
9. *Миронов В.А., Янковский С.А.* Спектроскопия в органической химии: Сборник задач: Учебное пособие. М.: Химия, 1985. 232 с.
10. *Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Psarov S.A.* // *Rus. Chem. bulletin*. 2001. V. 50. № 8. P. 1478.

УДК 665.642.547.9

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ КРЕКИНГЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ: АСФАЛЬТЕНЫ–МАЛЬТЕНЫ

© 2022 г. Г. С. Певнева^{1,*}, Н. Г. Воронцовская^{1,**}, Н. Н. Свириденко^{1,***}¹ 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 °С 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 см³ 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 ¹Н-ЯМР-данных, элементного анализа и значений молекулярной массы [8]. Спектры ¹Н-ЯМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисулфоксан). 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⁻¹ на FT-IR-спектрометре “NICOLET 5700”. Для расчета спектральных коэффициентов определены оптические плотности в максимумах полос поглощения: 720, 1380 и 1460 см⁻¹ – колебания связи С–Н-метильных и

метиленовых групп; 1710 см⁻¹ – колебания связи С=О карбонильной группы; 1600 см⁻¹ – колебания связи С=C– ароматических фрагментов; 1030 см⁻¹ – 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

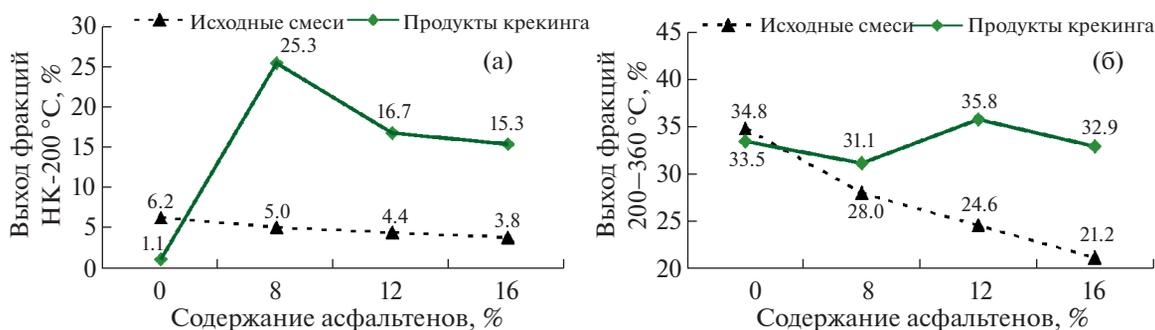


Рис. 1. Фракционный состав продуктов крекинга.

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 (σ).

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

Таблица 3. Структурные параметры вторичных асфальтенов продуктов крекинга

Содержание асфальтенов в смеси, мас. %	Исходные асфальтены	0				8				12				16						
		Параметр																		
Молекулярная масса	1400	1253	738	528	603															
Содержание, мас. %:																				
углерод	78.9	82.9	84.2	79.8	82.0															
водород	7.8	7.8	5.3	5.5	5.6															
сера	3.9	4.0	3.5	3.2	3.3															
азот	1.1	1.3	1.9	1.9	1.9															
H/C	1.19	1.13	0.76	0.82	0.82															
C	92.1	86.6	51.8	35.1	41.2															
C _a	44.3	41.4	38.3	28.9	34.0															
C _γ	3.69	3.78	2.57	2.42	2.48															
K _o	16.1	16.8	14.1	9.1	10.6															
K _a	9.6	11.1	11.5	7.0	8.2															
K _H	6.5	5.7	2.6	2.4	2.4															
f _a	0.48	0.50	0.74	0.72	0.71															
σ	0.48	0.49	0.30	0.31	0.32															

Примечание. C – общее количество атомов углерода в средней молекуле, C_a – количество ароматических атомов углерода; C_γ – количество атомов углерода в терминальных метильных группах (длина алкильных заместителей); K_o – общее количество колец; K_a – количество ароматических колец; K_H – количество нафтеновых колец; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах; σ – степень замещенности.

содержания азота и уменьшение серы общей по сравнению с исходными асфальтенами.

Вторичные асфальтены, образовавшиеся при терморекинге смеси с 8% асфальтенов, меньше по размеру, чем исходные асфальтены, и состоят из 14.1 колец, 80% которых ароматические. Тогда как в структуре исходных молекул асфальтенов содержится 16.1 колец, из них ароматическими являются только 60%. Кроме того, они содержат в

1.4 раза меньше алкильных заместителей, чем молекулы исходных асфальтенов. Усредненные молекулы вторичных асфальтенов, образующихся при терморекинге смесей с 12 и 16% асфальтенов, содержат 9.1 и 10.6 циклов, соответственно, из которых в среднем 78% ароматические. Алкильное обрамление практически такое же, как и у молекул вторичных асфальтенов крекинга смеси с 8% асфальтенов.

В табл. 4 приведены ИК-спектральные коэффициенты, рассчитанные для вторичных асфальтенов по соотношениям оптических плотностей в максимумах характеристичных полос поглощения. По данным ИК-спектрального анализа во вторичных асфальтенах, образовавшихся при термическом крекинге смесей с содержанием асфальтенов от 0 до 16%, происходит увеличение содержания ароматических структур и снижение содержания парафиновых структур, о чем свидетельствует возрастание значений показателя ароматичности ($C1 = D_{1600}/D_{720}$) при снижении значений показателя алифатичности ($C4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$). Снижение интенсивности полос поглощения, характерных для алифатических структур, на спектрах вторичных асфальтенов свидетельствует о процессах деалкилирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что изменение состава нефтяной дисперсионной среды в результате увеличения в ней содержания дисперсной фазы – асфальтенов – меняет направленность термических превращений всех нефтяных компонентов. Увеличение количества асфальтенов в смеси обеспечивает высокий выход дистиллятных фракций НК–200 и 200–360°C при крекинге по сравнению с их содержанием в исходных смесях, снижается содержание вторичных смол и асфальтенов в жидких продуктах, но при этом увеличивается выход побочных газообразных и твердых продуктов. Оптимальное количество асфальтенов в модельной смеси – 8%, при крекинге которой достигается максимальный выход фракции НК – 360°C. Об-

Таблица 4. ИК-спектральные коэффициенты вторичных асфальтенов продуктов крекинга

Коэффициент	Исходные асфальтены	Содержание асфальтенов в смеси, %			
		0	8	12	16
Значение					
$C1 = D_{1600}/D_{1460}$	0.53	0.54	0.68	0.75	0.80
$C2 = D_{1710}/D_{1460}$	0.19	0.24	–	–	–
$C3 = D_{1380}/D_{1460}$	0.74	0.80	0.86	0.89	0.92
$C4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$	1.75	1.80	1.26	1.18	1.15
$C5 = D_{1030}/D_{1460}$	0.34	0.38	0.42	0.40	0.34

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., Fedyeva 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>

УДК 665.642: 665.64.097.3

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ЗЮЗЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ

© 2022 г. Х. Х. Уразов^{1,*}, Н. Н. Свириденко^{1,**}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: urazovhh@gmail.com

**e-mail: dark_elf26@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Изучены структурные изменения асфальтенов в процессе термического и каталитического крекингов тяжелой нефти Зюзеевского месторождения республики Татарстан. Крекинг проводился в реакторе закрытого типа при 450°C в течение 80 мин. Получены данные по материальному балансу и вещественному составу жидких продуктов крекинга. Изучен структурно-групповой анализ асфальтенов исходной нефти и образованных после термического и каталитического крекингов. Показано, что молекулы асфальтенов исходной нефти имеют структуру типа “Архипелаг”. В процессе каталитического крекинга структура средней молекулы асфальтенов преобразуется в структуру типа “Остров”. Эти изменения обусловлены ускорением протекающих реакций крекинга сырья, а именно ароматизацией и деалкилированием, а также разрывом связей углерод–гетероатомом.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, асфальтены, каталитический крекинг, структурно-групповые характеристики, оксид никеля*

DOI: 10.31857/S0023117722020104

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы [1]. Такое сырье рассматривается как потенциальный источник жидкого топлива, так как их общий разведанный запас составляет около 9–13 трлн барр., что значительно превышает запасы легких нефтей. Однако переработка такого углеводородного сырья по классическим схемам является нерентабельной, из-за большого содержания высококипящих фракций, в состав которых входят смолы и асфальтены (до 35–40% на сырье), а также значительное количество металлов (до 1000 г/т сырья) и гетероатомов [1].

Разработка методов термодеструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с получением дополнительного количества светлых фракций без использования водорода позволит существенно повысить глубину переработки тяжелого углеводородного сырья и, как следствие, получать нефтепродукты с более низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием дистиллятных фракций [2]. Наиболее эффективные методы переработки тяжелого углеводородного сырья, с высокими

выходами качественных целевых продуктов — это процессы с использованием катализаторов. В качестве каталитических систем используются различные металлы, такие как Ni, Co, Fe, Mo и W, а также их оксиды или сульфиды [3, 4]. Основной проблемой таких процессов является дезактивация каталитических систем, которая в первую очередь обусловлена именно высоким содержанием асфальтенов [5].

Для эффективного решения вопросов, связанных с повышением глубины переработки тяжелого высоковязкого сырья, активно ведутся исследования по изучению структуры асфальтенов, их реакционной способности и поведения в различных процессах [6], поэтому целью исследования было изучение структурных преобразований асфальтенов тяжелой нефти при термокаталитическом крекинге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Зюзеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1. Данная нефть высокосернистая, с высоким содержанием смолисто-

Таблица 1. Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Характеристика	Нефть
API плотность при 15°C	940
Вязкость при 20°C, мм ² /с	743
Содержание серы, мас. %	4.53
Отношение Н/С	1.69
Содержание, мас. %:	
масла	68.1
смолы	21.5
асфальтены	10.4
Фракционный состав, мас. %:	
н.к.-200°C	13.5
200–360°C	17.3

асфальтеновых компонентов и низким содержанием светлых фракций.

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см³ в среде аргона при температуре 450°C в течение 80 мин. Обоснование выбранных параметров процесса приведено в работе [7]. Количество добавки варьировали от 0.1 до 0.5 мас. %. По окончании крекинга определялся материальный баланс процесса.

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”, нерастворимого в органических растворителях) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

В качестве катализатора использовали оксид никеля, полученного из Ni(NO₃)₂ · 6H₂O высокого качества (“Реахим”) путем прокаливания при 450°C в течение 2 ч [7].

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток и отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизованному образцу, отгоняли растворитель и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (соотношение 1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Структурно-групповой анализ средних структурных параметров асфальтенов рассчитывали с помощью эмпирических формул Брауна–Ladner, показанных в табл. 2, с использованием данных ¹H ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс [8]. Элементный состав 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 (*M_w*) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 представлен выход побочных и жидких продуктов крекинга, также их вещественный состав в зависимости от количества NiO. Видно, что добавление катализатора ускоряет образование газообразных продуктов, а с увеличением количества катализатора до 0.3 мас. % выход этих продуктов увеличивается более чем в 2 раза. Выход продуктов уплотнения в ряду 0.2–0.3–0.5% катализатора снижается с 5.5 до 3.3 мас. %. Тогда как при минимальном количестве катализатора (0.1%) выход твердых продуктов минимален и составляет 0.6 мас. %.

Согласно данным вещественного анализа в ходе термического крекинга наблюдается снижение содержания высокомолекулярных компонентов на 16.0%, в то время как содержание масел увеличивается на 6.6 мас. %. При крекинге в присутствии 0.1 мас. % порошка оксида никеля наблюдается больший выход жидких продуктов по сравнению с термокрекингом, при этом по данным вещественного состава в составе жидких продуктов каталитического крекинга наблюдается замедление деструкции смол и асфальтенов на 3.4 мас. % по сравнению с термическим крекингом. Такое изменение в выходе данных продуктов в первую очередь обусловлено содержанием смол и асфальтенов, из которых и образуются продукты уплотнения. Так, при крекинге нефти с добав-

Таблица 2. Формулы для расчета средних структурных параметров асфальтенов

Символ	Структурный параметр	Формула для расчета
H_T	Общее число атомов водорода	$M_w \times H$
C_T	Общее число атомов углерода	$(M_w \times C)/12$
n	Средняя длина алкильных заместителей	$H_6/(H_6 + H_B + H_T)$
f_a	Фактор ароматичности	$(C/H - H_6/2 - H_B/2 - H_T/2)/(C/H)$
H_{AU}/C_{Ar}	Степень конденсации ароматического кольца	$(H_6/2 + H_{Ar})/(C/H - H_6/2 - H_B/2 - H_T/2)$
y	Степень замещенности ароматических колец	$(H_6/2)/(H_6/2 + H_{Ar})$
C_{Ar}	Количество атомов углерода в ароматических структурах	$f_a \times C_T$
C_s	Количество атомов углерода в насыщенных структурах	$C_T - C_{Ar}$
C_{ap}	Периферический атом углерода в конденсированном ароматическом кольце	$C_{Ar} \times H_{AU}/C_{Ar}$
C_i	Внутренний атом углерода в конденсированном ароматическом кольце	$C_{Ar} - C_{ap}$
R_T	Общее число колец	$C_T - H_T/2 + 1 - C_{Ar}/2$
R_{Ar}	Ароматические кольца	$C_{Ar}/2 - (H_6 \times H_T)/4 - (H_{Ar} \times H_T)/2 + 1$
R_N	Нафтенновые кольца	$R_T - R_{Ar}$

кой 0.1% NiO содержание смол и асфальтенов максимально, что указывает на невысокую скорость реакций конденсации по пути смолы \Rightarrow асфальтены \Rightarrow кокс. Использование 0.2%-ной добавки способствует более глубокому протеканию реакций крекинга. Это видно по выходу жидких продуктов (87.6%) и по минимальному содержанию в них смол и асфальтенов (8.7 мас. %, что на 23.2 мас. % меньше, чем в исходной нефти). При дальнейшем увеличении добавки от 0.2 до 0.3–0.5% наблюдается замедление процессов деструкции смол и асфальтенов, содержание которых увеличивается с 7.2 до 8.0% и с 1.5 до 5.3 мас. % соответственно. Также при добавке NiO 0.3 и 0.5% по сравнению с 0.2 мас. % могут ускоряться реакции конденсации масел с образованием смол и асфальтенов, на что указывает увеличение содержания смол и асфальтенов.

В табл. 4 представлены изменения рассчитанных средних структурных параметров молекул асфальтенов для исходной нефти, продуктов ее термкрекинга и каталитического крекинга в присутствии 0.2 и 0.5 мас. % NiO. Согласно [9], макромолекулы асфальтенов могут представлять собой структуры типа “Остров” или “Архипелаг”. Исходя из полученных параметров (H_T , C_T , C_s , C_{ap} , C_i , C_{Ar} , R_{Ar} и R_N), молекулы исходных асфальтенов относятся к структуре “Архипелаг”. Тогда как при различных крекингах, как было показано выше, ускоряются реакции деструкции, что наряду с реакциями dealкилирования (уменьшение C_T) и дегидрирования (уменьшение H_T и увеличение C_i) приводит к обеднению молекул асфальтенов водородом, а также их распаду с образовани-

ем нескольких молекул меньшей молекулярной массы со структурой типа “Остров”. Средняя длина алкильных заместителей (n) снижается более чем на 1 атом углерода после крекинга и каталитического крекинга в присутствии 0.2% NiO. Что указывает на активное протекание реакций dealкилирования при крекинге. Как показано в табл. 4, фактор ароматичности (f_a) исходных асфальтенов при переходе от термкрекинга к каталитическому крекингу резко увеличивается (в 1.4 раза). Увеличение фактора ароматичности может быть обусловлено реакциями ароматизации и конденсации радикалов, образующихся в процессе крекинга. Значения σ уменьшаются во всех экспериментах, что обусловлено протеканием двух типов реакций: dealкилирования (разрыв разветвленных цепей) и дегидрирования (ароматизация циклоалканов).

Одним из немаловажных параметров средней молекулы асфальтенов является степень конденсации ароматического кольца H_{AU}/C_{Ar} . Как видно

Таблица 3. Материальный баланс и вещественный состав исходной нефти и продуктов крекинга нефти в присутствии различного количества NiO

Компонент	Исходная нефть	Содержание, мас. %				
		0	0.1	0.2	0.3	0.5
Газ	0	5.0	5.4	6.9	11.7	6.1
Масла	68.1	74.7	73.7	78.9	73.8	77.3
Смолы	21.5	11.0	12.9	7.2	7.4	8.0
Асфальтены	10.4	5.9	7.4	1.5	2.5	5.3
Кокс	0	3.4	0.6	5.5	4.6	3.3

Таблица 4. Структурно-групповые характеристики асфальтенов

Параметр	Исходная нефть	После крекинга	После крекинга в присутствии	
			0.2 мас. % NiO	0.5 мас. % NiO
ММ	1920	782	599	889
H_T	146.5	45.2	34.7	48.6
C_T	128.0	51.8	39.9	59.1
C_{Ar}	62.0	34.3	26.7	39.8
C_s	66.0	17.6	13.2	19.3
C_{ap}	33.0	17.2	13.7	17.2
C_i	29.0	17.1	12.9	22.6
R_T	24.7	13.1	10.2	15.8
R_{Ar}	15.5	9.6	7.5	12.3
R_N	9.2	3.5	2.7	3.5
f_a	0.485	0.661	0.668	0.674
y	0.56	0.41	0.40	0.41
H_{AU}/C_{Ar}	0.533	0.500	0.513	0.431
n	3.56	2.49	2.42	2.73

из данных табл. 4, данный параметр снижается после термокрекинга и каталитического крекинга, причем максимальное снижение наблюдается при крекинге нефти с 0.5% NiO. Это может быть обусловлено как ароматизацией нафтеновых колец, так и конденсацией и укрупнением ароматических радикалов [10], что подтверждается данными в экспериментах с использованием 0.5 мас. %

NiO, соотношение R_{Ar} к R_N равно 3.5, тогда как в других экспериментах это соотношение равно 2.7 (это соотношение указывает на преобладание ароматических колец над нафтеновыми кольцами).

На основе структурно-групповых параметров, рассчитанных для молекул исходных асфальтенов и асфальтенов после крекинга, были построены их гипотетические структуры (рис. 1). Как

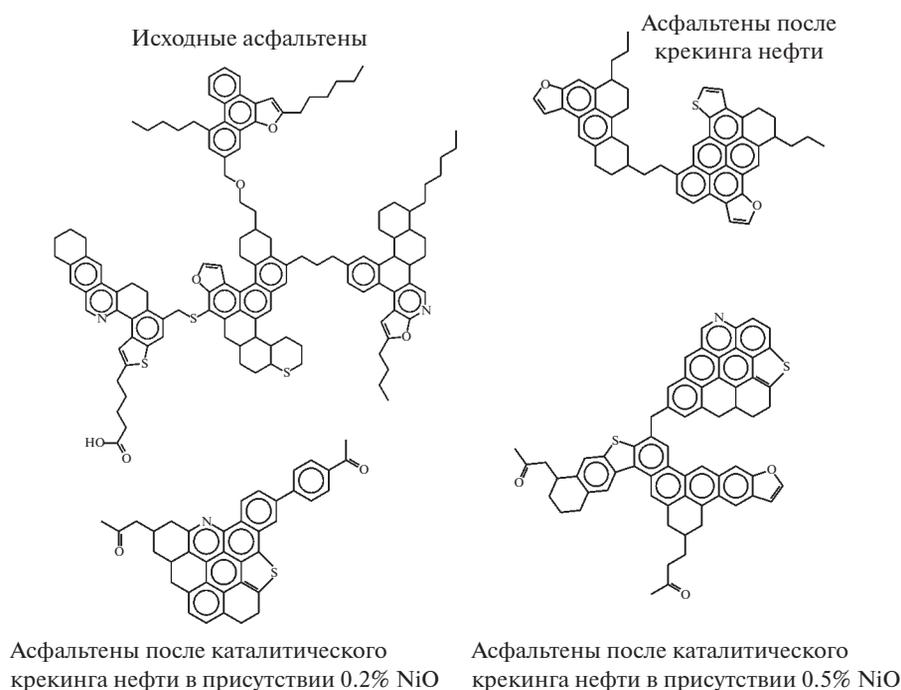


Рис. 1. Изменение средней молекулярной структуры асфальтенов после термического и каталитического крекинга.

говорилось ранее, молекулы исходных асфальтенов имеют структуру типа “архипелаг”, тогда как после термического и каталитического крекингов структура молекул асфальтенов преобразуется в тип “Остров”, что хорошо видно для средних молекул асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга нефти в присутствии 0.2 мас. % NiO. Молекулы асфальтенов после данного эксперимента преимущественно состоят из одного блока и имеют в своем составе небольшое количество алкильных заместителей, представленных этильными и пропильными радикалами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния количества оксида никеля, полученного в процессе термического разложения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Согласно полученным данным, использование оксида никеля способствует ускорению реакций деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, содержание которых снижается на 72.7 по сравнению с исходной нефтью и на 51.5 отн. % по сравнению с термокрекингом.

Изучено влияние катализаторов на основе оксида никеля на изменение структурно-групповых характеристик средних молекул асфальтенов. Показано, что молекулы исходных асфальтенов имеют структуру типа “Архипелаг”. В процессе термического и каталитического крекингов структура средней молекулы асфальтенов преобразуется в структуру типа “Остров”. Показано, что использование 0.2% NiO способствует распаду макромолекул асфальтенов на более мелкие, преимущественно одноблочные, на что указывают снижение ММ и длины алифатических заместителей (n) и увеличение фактора ароматичности (f_a).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramírez S.* // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
2. *Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K.* // Chemistry for sustainable development. 2017. V. 25. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20170111>
3. *Mukhamatdinov I.I., Salih I.Sh.S., Rakhmatullin I.Z., Sviridenko N.N., Pevneva G.S., Sharma R.K., Vakhin A.V.* // Catalysts. 2021. V. 11. № 6. P. 745,
<https://doi.org/10.3390/catal11060745>
4. *Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 4. С. 439.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2020249>
5. *Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A.* // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. P. 106239.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239>
6. *Nguen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.K.* // Fuel. 2019. V. 235. P. 677.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
7. *Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2021. V. 127. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.07.044>
8. *Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5008.
<https://doi.org/10.1021/ef1005385>
9. *Chacón-Patiño M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 13509.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
10. *Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N. and Romanov G.V.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 993.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>

УДК 665.6.03:547:544.77:543.4

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ БИТУМА ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2022 г. Г. И. Волкова^{1,*}, А. В. Морозова^{1,**}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: galivvol@yandex.ru

**e-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Исследована агрегативная и седиментационная устойчивость раствора асфальтенов в толуоле, обработанного в ультразвуковом поле (интенсивность поля 18 Вт/см², частота 22 кГц) в течение 5 и 10 мин. Для изучения микроструктуры надмолекулярных образований асфальтенов и структурно-группового состава их усредненных молекул асфальтены повторно выделены из толуольных растворов. Показано, что в результате ультразвукового воздействия в течение 10 мин повышаются степень дисперсности асфальтеновых агрегатов, агрегативная и седиментационная устойчивость, при этом происходит уменьшение относительного содержания алифатических фрагментов, числа колец в нафтоароматической системе, гетероатомных структурных фрагментов, а также количества блоков в усредненной молекуле асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены, ультразвуковая обработка, агрегативная устойчивость, седиментационная устойчивость, структурные фрагменты, структурно-групповой анализ

DOI: 10.31857/S0023117722020116

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые нефти, доля которых увеличивается в структуре мировых запасов углеводородного сырья, отличаются от легких более высоким содержанием смол и асфальтенов. Высокие концентрации этих компонентов изменяют коллоидную структуру нефти, повышают вязкость, количество асфальтосмолопарафиновых отложений. За последние два десятилетия асфальтены являлись предметом многочисленных исследований. Влияние асфальтенов на структурно-механические свойства нефти вызвано их склонностью к самоагрегации и способностью, при высоком содержании в нефти, формировать ядро сложной структурной единицы (дисперсной фазы) [1–3]. Согласно работам [4, 5] и др., на устойчивость асфальтенов в дисперсионной среде влияют как межмолекулярные, так и внутримолекулярные π-π-связи. В работе [6] утверждается, что седиментационная устойчивость частиц асфальтенов зависит от вида структурных фрагментов, формирующих их молекулы.

Улучшение структурно-механических характеристик тяжелой нефти может быть достигнуто при использовании различных методов воздействия, приводящих к изменению внутренней организации системы. Одним из перспективных

способов воздействия на нефтяные дисперсные системы является обработка ультразвуковым полем, которая обладает такими преимуществами, как простота эксплуатации, высокая эффективность, низкая стоимость и экологическая безопасность, и может быть использована для улучшения структурно-реологических параметров тяжелой нефти [7]. Для широкого применения ультразвука в нефтедобыче и транспорте нефти необходимо исследовать влияние ультразвуковой обработки не только на макропараметры (вязкость, температура застывания), но и структурные превращения основных компонентов тяжелой нефти, в частности асфальтенов. Поэтому представляется важным оценить, как изменяется микроструктура асфальтеновых агрегатов и структурно-групповой составу усредненных молекул асфальтенов после ультразвукового воздействия.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Источником асфальтенов служил битум строительный БН 90/10 (ГОСТ 6617-76), который содержит (мас. %) 49.6 масел, 15.1 смол и 35.3 асфальтенов.

Исходные асфальтены (А0) выделяли из битума с использованием “холодного” метода Гольде. Навеску битума растворяли в 40-кратном объеме гексана и оставляли на сутки в темном месте при 15–20°C для выпадения асфальтенов. На следующий день асфальтены отфильтровывали, промывали в экстракторе Соклета горячим гексаном до тех пор, пока последний не становился прозрачным, что свидетельствовало о полном удалении сорбированных нефтяных смол и парафинов, и сушили в шкафу при 102–105°C до постоянной массы. Содержание асфальтенов (мас. %) в исследуемом образце находили по формуле:

$$X = \frac{a}{m} \times 100,$$

где a – масса асфальтенов, г; m – навеска битума, г.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Асфальтены растворяли в толуоле (концентрация 0.7 мас. %) и проводили ультразвуковую обработку (УЗО) на установке УЗДН при интенсивности поля 18 Вт/см² на резонансной частоте 22 кГц в течение 5 и 10 мин при температуре окружающей среды 20°C. При большей продолжительности УЗО происходит значительный разогрев раствора и изменение концентрации асфальтенов. Из обработанных растворов асфальтены повторно высаживали гексаном, после чего исследовали их микроструктуру и структурно-групповой состав. В статье использованы следующие обозначения: А0 – исходные асфальтены, выделенные из битума; А5 и А10 – асфальтены, выделенные из толуольного раствора после УЗО в течение 5 и 10 мин соответственно.

Агрегативную и седиментационную устойчивость асфальтенов в смешанном растворителе исследовали с использованием спектрофотометра *UNICO 2800* при температуре 20°C. Асфальтены растворяли в толуоле (0.02 г/л), обрабатывали ультразвуком, а затем в раствор дозировали гептан таким образом, чтобы в смешанном растворителе соотношение толуол:гептан составляло 3:5 (об. %). Раствор помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм и измеряли оптическую плотность (D) раствора на длине волны 610 нм в течение 4 ч.

Исследование микроструктуры асфальтеновых агрегатов проводили с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе *AXIO LAB.A1 Carl Zeiss*.

Относительное содержание структурных фрагментов в асфальтенах определяли с использованием данных ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали в таблетках KBr. Данные регистрировали на *FTIR*-спектрометре *NICOLET 5700*.

Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*. Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п.п.): 1700 см⁻¹ – С=О-группы, 1600 см⁻¹ – ароматические С=C-связи, 818 см⁻¹ – С–Н-связи в полизамещенных ароматических соединениях, 1380 см⁻¹ – СН₃-группы, 1030 см⁻¹ – S=O-группы. Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности, соответствующей характеристической п.п., к интегральной оптической плотности п.п. 1465 см⁻¹ – алифатические С–Н-связи, использованной как внутренний стандарт [8].

Элементный состав исследуемых образцов определяли на элементном анализаторе *VARIO EL CUBE* (Германия). Кислород определяли по разности.

Молекулярные массы асфальтенов определяли криоскопией в нафталине с помощью прибора “Крион” (ИХН СО РАН).

Анализ распределения протонов в асфальтенах проводили согласно спектрам, полученным на ¹H ЯМР-Фурье-спектрометре *AVANCE III HD 400* фирмы *Bruker* (Германия). Спектры записывали в растворах CDCl₃, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Площади областей H_{ar}, H_α, H_β, H_γ, пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН [9]. СГА на основе данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и значений молекулярной массы позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул асфальтенов. Такое распределение дает информацию о строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрическое исследование растворов асфальтенов. Исследована агрегативная и седиментационная устойчивость растворов асфальтенов в смешанном растворителе толуол-гексан. При добавлении в толуольный раствор асфальтенов гексана в дисперсионной среде постепенно формируются, а затем седиментируют агрегаты асфальтенов.

Зависимости оптической плотности от времени для исследуемых систем представлены на рис. 1. Сразу после добавления гексана в толуольные

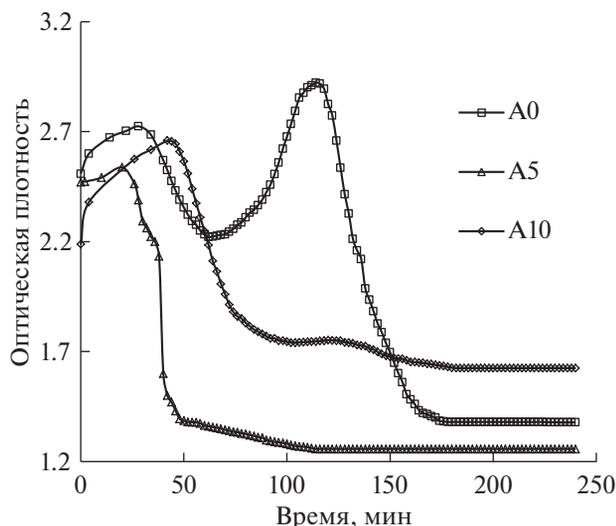


Рис. 1. Изменение оптической плотности растворов асфальтенов в смешанном растворителе (толуол:гексан = 5:3).

растворы, как в исходный, так и в обработанные ультразвуком в течение 5 и 10 мин, наблюдается увеличение D вследствие формирования твердой фазы, обусловленной агрегированием диспергированных частиц асфальтенов. Через 30 мин после внесения гексана в исходный раствор величина D достигает максимального значения. В точке максимума D размеры частиц достигают предельного значения, при котором они могут находиться во взвешенном состоянии. В течение следующих 30 мин коагулирующие частицы асфальтенов оседают и D снижается. Затем в течение 56 мин протекает вторичный процесс агрегации, на что указывает второй максимум D . Более высокое значение D в области второго максимума свидетельствует о том, что коагуляция частиц протекает более интенсивно, чем на первом этапе. В течение следующего часа наблюдается снижение D до выхода на плато.

Начальная D раствора, обработанного в течение 5 мин, близка к D исходного раствора. В тече-

ние первых 20 мин исследования наблюдается медленное увеличение значений D , в последующие 30 мин происходит резкое снижение D до значения, равного 1.36, что связано с седиментацией крупных частиц асфальтенов. Затем в течение 3 ч система находится в стабильном состоянии при $D = 1.3$.

После 10 мин УЗО толуольного раствора асфальтенов начальное значение оптической плотности самое низкое ($D = 2.35$), при этом время выхода на максимум D (45 мин) самое продолжительное по сравнению с исходным и обработанным ультразвуком в течение 5 мин растворами. Следующие 30 мин происходит постепенная коагуляция асфальтеновых частиц ($D = 1.85$) с выходом на плато. Небольшой максимум D (98 мин) обусловлен, вероятно, коагуляцией менее крупных частиц.

Таким образом, УЗО в течение 5 мин приводит к незначительному диспергированию исходных асфальтеновых агрегатов, которые после снижения растворяющей способности дисперсионной среды (внесение гексана) интенсивно агрегируют. Более длительное ультразвуковое воздействие приводит к повышению дисперсности асфальтеновых частиц, которые слабо агрегируют после снятия ультразвуковой нагрузки.

Оптическая микроскопия. Исследована микроструктура асфальтенов с использованием оптической микроскопии. Видно (рис. 2, а), что исходные асфальтены А0 представлены в основном частицами 1–5 мкм и некоторым количеством более крупных агрегатов (около 15 мкм). В результате УЗО в течение 5 мин микроструктура исходных асфальтенов меняется, так как формируются крупные надмолекулярные структуры (рис. 2, б). После 10 мин ультразвукового воздействия в основном образуются частицы диаметром около 2 мкм, однако присутствует небольшая доля крупных агрегатов (рис. 2, в).

Структурно-групповые характеристики асфальтенов. Представленные изменения размеров частиц и их агрегативной и седиментационной устойчивости подтверждены исследованиями

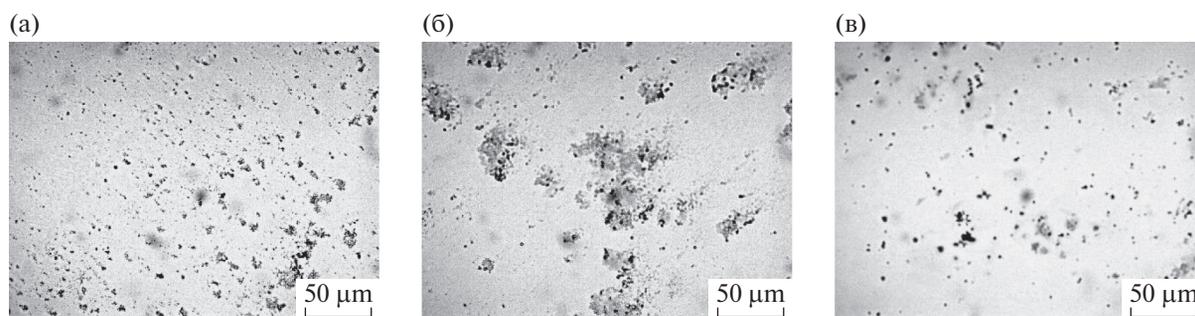


Рис. 2. Микрофотографии частиц асфальтенов: исходный (а); после 5 мин УЗО (б); после 10 мин УЗО (в).

Таблица 1. Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах асфальтенов

Асфальтены	Положение полосы поглощения, см ⁻¹					
	(720 + 1380)/1600*	818/1600**	1700	1600	1380	1030
	Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.***					
A0	2.36	0.58	0.17	0.53	0.77	0.35
A10	1.90	0.54	0.14	0.52	0.75	0.34

* Степень алифатичности.

** Условное содержание полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматических структур.

*** Относительные единицы.

структурно-групповых особенностей асфальтенов A0 и A10. По данным ИК-спектроскопии, асфальтены A0 и A10 характеризуются одинаковым набором структурных фрагментов. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие ароматическим (3050, 1600, 870, 820, 750 см⁻¹), алифатическим (1465, 1380 и 720 см⁻¹), кислородсодержащим (1700 см⁻¹) структурам и сульфоксидным (1030 см⁻¹) группам. Результаты исследования асфальтенов методом ИК-спектроскопии, представленные в виде нормированных оптических плотностей п.п. в области волновых чисел 1700–700 см⁻¹, позволили выявить отличия в относительном содержании структурных фрагментов в асфальтенах. Согласно результатам, представленным в табл. 1, усредненные молекулы асфальтенов A0 и A10 содержат близкое количе-

ство ароматических структур (1600/1465) и сульфоксидных (1030/1465) групп, в то время как относительное содержание алифатических (720 + 1380/1600) и полизамещенных ароматических (818/1600) фрагментов, карбонильных (1700/1465) групп и степень разветвленности (1380/1465) в структуре усредненной молекулы A10 ниже по сравнению с усредненной молекулой A0.

Структурно-групповой анализ асфальтенов основан на данных элементного состава, ПМР-спектроскопии и значений молекулярной массы. Усредненные молекулы A10 содержат меньше углеродных атомов (C) за счет меньшего их количества в ароматических (C_a), парафиновых (C_п) и нафтеновых (C_н) структурных фрагментах (табл. 2), что приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов. Содержание гетероатомов (N, S, O) больше в усредненной молекуле A0 по сравнению с A10. В усредненных молекулах A0 атомы углерода образуют не менее 48 колец, из которых 17–18 ароматические и 31 нафтеновое. Для усредненной молекулы A10 общее число колец уменьшается до 34–35, в том числе ароматических до 13–14 и нафтеновых до 21. Несмотря на большее содержание ароматических колец, степень ароматичности ($f_a = 40.4\%$ против 39.0%) для усредненных молекул A0 и A10 близка. Ультразвуковое воздействие приводит не только к уменьшению колец в нафтеноароматической системе A10, но и к снижению числа блоков в усредненной молекуле с 4.4 до 3.8 для A0 и A10 соответственно. Количество заместителей, связанных с ароматическими циклами (C_α), и доля атомов углерода парафинового характера (f_p) в усредненной молекуле A0 больше, чем в усредненной молекуле A10.

Таблица 2. Общие характеристики и усредненные структурные параметры асфальтенов

Показатель		A0	A10
Молекулярная масса, а.е.м.		2440	2020
Число атомов в средней молекуле	C	173.6	142.9
	H	179.6	159.5
	N	1.7	1.5
	S	0.8	0.7
	O	9.2	6.3
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C _a	70.3	55.8
	C _п	90.6	79.5
	C _н	12.7	7.6
	C _α	23.2	18.8
Кольцевой состав	K _o	48.5	34.6
	K _a	17.4	13.5
	K _н	31.1	21.0
Распределение атомов C, %	f_a	40.4	39.0
	f_p	7.3	5.3
Число блоков в молекуле	m_a	4.4	3.8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние УЗО на состав, агрегативную и седиментационную устойчивость, микроструктуру асфальтенов, выделенных из битума. Согласно результатам ИК-спектроскопии и СГА, в результате ультразвукового воздействия в ас-

фальтенах наблюдается снижение относительно содержания алифатических и полизамещенных ароматических фрагментов. УЗО в течение 10 мин повышает агрегативную и седиментационную устойчивость асфальтовых частиц. Увеличение агрегативной и седиментационную устойчивости асфальтовых частиц может быть обусловлено диффузией в дисперсионную среду (толуол) нефтяных компонентов, окклюдированных в процессе первичного выделения асфальтенов, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии и СГА. В результате диффузии окклюдированных молекул из межпачечного пространства повторно осажденных асфальтенов уменьшается аддитивная составляющая дисперсионных сил притяжения между молекулами асфальтенов, что приводит к повышению степени дисперсности асфальтовых агрегатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zuo J.Y., Pan S., Wang K., Mullins O.C., Dumont H., Chen L., Mishra V., Canas J.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3717.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03305>
2. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 2. С. 225.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20180214>
3. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034. [*Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* // *Russ. Chem. Rev.*, 2011, V. 80, no. 10, P. 1034.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
4. *Шкалик Н.В., Васильев С.Г., Скурда В.Д.* // *Коллоид. журн.* 2010. № 1. С. 120. [*Shkalikov N.V., Vasiliev S.G., Skirda V.D.* // *Colloid J.*, 2010, vol. 72, no. 1, p. 133].
5. *Adams J.J.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 5. P. 2831.
<https://doi.org/10.1021/ef500282p>
6. *Riedeman J.S., Kadasala N.R., Wei A., Kentamaa H.I.* // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 2. P. 805.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>
7. *Shi C., Yang W., Chen J., Sun X., Chen W., An H., Duo Y., Pei M.* // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 37. P. 648.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.027>
8. *Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В.* // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 4. С. 252. [*Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, p. 252.
<https://doi.org/10.1134/S0965544111040062>].
9. *Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Kamyranov V.F.* // *Fuel*. 2005. V. 84. № 2–3. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>

УДК 665.642:66.092-977

ВЛИЯНИЕ ДИКУМИЛПЕРОКСИДА НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГУДРОНОВ

© 2022 г. А. В. Гончаров^{1,*}, Е. Б. Кривцов^{1,**}, С. С. Юрлов^{2,***}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия² Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

*e-mail: mad111-2011@mail.ru

**e-mail: john@ipc.tsc.ru

***e-mail: stasyurlov0960@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Представлены результаты исследования асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга (при температуре 500°C) гудронов с высоким содержанием серы, в присутствии добавки дикумилпероксида. Показаны характерные изменения состава продуктов крекинга в зависимости от количества добавки. С использованием данных ¹H-ЯМР-спектроскопии, элементного состава и результатов измерения молекулярной массы установлены изменения структурно-групповых параметров асфальтенов гудронов в процессе крекинга. Молекулы асфальтенов становятся более конденсированными, характеризуются повышенным содержанием ароматических фрагментов, уменьшением количества нафтеновых и длины алифатических структур.

Ключевые слова: *крекинг, гудрон, асфальтены, структурно-групповые параметры, сернистые соединения, тиофен*

DOI: 10.31857/S0023117722020025

ВВЕДЕНИЕ

Стремительный рост энергопотребления, высокий спрос на моторное топливо (бензиновая и дизельная фракция), снижение запасов “легких” нефтей, тенденция утяжеления добываемого и перерабатываемого сырья — все это приводит к необходимости вовлечения в нефтепереработку “нетрадиционных” источников сырья, таких как гудрон, битум, сланцы [1]. Россия занимает третье место после Канады и Венесуэлы по объемам тяжелых углеводородных ресурсов, доля нефтяных остатков достигает 25–40 мас. % от общего объема переработки сырой нефти и это количество постепенно увеличивается. Переработка такого сырья позволит увеличить эффективность нефтепереработки с возможностью получения дополнительного количества дистиллятных фракций. Однако переработка гудрона осложнена его физико-химическими свойствами, а также высокой степенью ароматичности его компонентов, низким содержанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Серьезной проблемой, связанной с переработкой гудронов, является высокое содержание (до 60–70 мас. %) в них высокомолеку-

лярных компонентов — смол и асфальтенов, в составе которых присутствуют серосодержащие структурные фрагменты, попадающие в процессе переработки в состав получаемых дистиллятных фракций. Асфальтены являются причиной образования большого количества твердого коксоподобного продукта, дезактивации применяемых в процессах переработки катализаторов, а также снижения выхода дистиллятных фракций. Значительное количество исследований связано с изучением химического состава и строения молекул нефтяных асфальтенов. Однако из-за того, что асфальтены чрезвычайно сложные по своему составу и свойствам, до настоящего времени эта проблема полностью не решена [2, 3]. Таким образом, изучение свойств асфальтенов, а также установление основных маршрутов их преобразований в термических процессах, в частности превращения серосодержащих фрагментов молекул, остаются актуальной задачей. Кроме того, для увеличения глубины переработки гудронов необходимо развитие методов, позволяющих воздействовать на стабильность и реакционную способность молекул асфальтенов в процессе крекинга. Один из таких методов — это крекинг в присут-

Таблица 1. Физико-химические характеристики гудронов

Объект	Содержание S, мас. %	Н/С	Вещественный состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %	
			масла	смолы	асфальтены	200–360	>360
Омский	1.80	1.54	65.8	33.1	1.1	отс.	100.0
Новокуйбышевский	3.04	1.56	60.7	33.6	5.7	1.4	98.6

ствии различных радикал-образующих добавок (например, нефтерастворимых органических пероксидов), в процессе которого образуются свободные радикалы, позволяющие облегчить иницирование процесса, активировав протекание реакций крекинга, как углеводородов, так и высокомолекулярных гетероатомных компонентов [4], что позволит увеличить глубину переработки тяжелого углеводородного сырья и повысить выходы дистиллятных фракций.

Цель работы заключалась в исследовании влияния дикумилпероксида на превращения асфальтенов высокосернистого гудрона в процессе термического крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были гудроны Омского НПЗ и Новокуйбышевского НПЗ. Гудроны содержат в своем составе значительные количества высокомолекулярных компонентов: смол до 33.6 мас. %, а асфальтенов до 5.7 мас. %, что в совокупности с высоким содержанием серы и низким отношением Н/С характеризует их как неподходящее сырье для получения дистиллятных топлив (бензин, дизельное топливо). Основные физико-химические характеристики гудронов представлены в табл. 1.

Термический крекинг гудрона. Термическую обработку гудронов проводили в автоклавах объемом 12 см³, масса навески образца составляла 7 г. На основании проведенных ранее исследований [5, 6] были подобраны температура (500°C) и продолжительность (гудрон Омского НПЗ – 45 мин, гудрон Новокуйбышевского НПЗ – 30 мин) крекинга. При проведении термической обработки объектов исследования фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с навеской гудрона, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после дегазации продуктов крекинга. Жидкие продукты крекинга сливали, реактор промывали хлороформом. Полученная разность масс реактора до крекинга и после составляла массу кокса.

В качестве радикал-образующей добавки применялся дикумилпероксид (ДКП) (*Acros Organics*, CAS number 80-43-3, концентрация 99 мас. %).

Количество добавки составляло от 0.1 до 2.5 мас. % от массы навески объекта исследования.

Определение содержания серы. Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан S” согласно ГОСТ Р 51947–2002. Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0.0002 до 5 мас. %.

Определение состава и количественного содержания сернистых соединений. Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга гудронов проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с помощью хроматографа “Кристалл-2000М” с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290°C, скорость нагрева колонки 4°C/мин. Длина капиллярной колонки составляла 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм; толщина неподвижной фазы CR-5 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными серосодержащими соединениями (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен), а также с привлечением данных из работ [7, 8].

Определение вещественного состава. Вещественный состав объекта исследования и продуктов крекинга, крекинга в присутствии добавки дикумилпероксида определяли по стандартной методике. Асфальтены осаждались “холодным” методом Гольде. Содержание смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт помещали на активированный силикагель АСК в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

Определение фракционного состава. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом ГЖХ на хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащенном пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Длина кварцевой капиллярной колонки 25 м × 0.22 мм, стационарная фаза SE-54; газ-носитель – гелий. Линейное повышение температуры составляло от 80 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.–200)

Таблица 2. Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ с добавкой дикумилпероксида (500°C, 45 мин)

Условие	Содержание, мас. %							
	газ	жидкость/S _{общ}	кокс	масла	смолы	асфальтены	н.к.-200°C	200–360°C
Исходный	0.0	100.0/1.80	0.0	64.9	34.0	1.1	0.0	0.0
Крекинг	11.8	77.1/1.09	11.1	59.1	15.1	2.9	24.6	31.8
+ 0.1% ДКП	15.2	78.9/0.93	5.9	54.7	19.7	4.5	27.8	34.5
+ 0.5% ДКП	8.9	86.1/0.73	5.0	62.4	18.0	5.7	23.9	34.9
+ 1.0% ДКП	8.6	85.7/0.66	5.7	63.1	17.2	5.4	25.2	33.9
+ 1.5% ДКП	8.2	86.6/0.69	5.2	63.6	16.5	6.5	24.9	35.0
+ 2.5% ДКП	7.5	87.8/0.69	4.7	64.2	16.0	7.5	24.7	33.2

Таблица 3. Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ с добавкой дикумилпероксида (500°C, 30 мин)

Условие	Содержание, мас. %							
	газ	жидкость/S _{общ}	кокс	масла	смолы	асфальтены	н.к.-200°C	200–360°C
Исходный	0.0	100.0/3.04	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0	1.4
Крекинг	8.3	81.3/2.95	10.4	54.7	16.1	10.5	9.3	18.1
+ 0.1% ДКП	16.6	69.3/1.69	14.1	56.5	11.5	1.3	28.7	24.2
+ 0.5% ДКП	11.2	75.2/1.77	13.6	61.7	11.6	1.9	20.3	28.5
+ 1.0% ДКП	10.0	77.6/2.09	12.4	63.6	11.7	2.3	19.8	33.5
+ 1.5% ДКП	8.6	83.9/2.18	7.5	65.2	13.6	5.1	20.6	34.6
+ 2.5% ДКП	7.9	85.3/1.17	6.8	66.8	14.3	4.2	21.7	33.3

и дизельную (200–360°C) фракцию проводили по временам удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых компонентов. Структурно-групповой анализ (СГА) асфальтенов из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса. Содержание С, Н, N, S и О устанавливали с помощью элементного анализатора *VarioELCube* (Германия). Молекулярную массу асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра *AVANCEIIIHD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [5, 6] были установлены оптимальные условия крекинга гудронов Новокуйбышев-

ского НПЗ и Омского НПЗ (табл. 2 и 3). Оптимальная температура крекинга для объектов исследования 500°C, продолжительность процесса для гудрона Новокуйбышевского НПЗ – 30 мин, для гудрона Омского НПЗ – 45 мин. Было установлено, что при термообработке гудронов происходит деструкция высокомолекулярных компонентов с увеличением выходов газообразных и твердых продуктов крекинга (кокс). Содержание асфальтенов в составе жидких продуктов в процессе крекинга увеличивается в 2–2.5 раза, что объясняется высокими скоростями реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс. Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга гудронов показал, что при термической обработке образуется преимущественно фракция 200–360°C, вероятно, вследствие деструкции смол с образованием низкомолекулярных продуктов, температуры кипения которых соответствуют керосино-газойлевым фракциям.

Результаты определения состава продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии добавки дикумилпероксида представлены в табл. 2. Применение ДКП в количестве 0.1 мас. % приводит к интенсификации реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов: доля высокомолекулярных компонентов в продуктах кре-

Таблица 4. Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудронов

Соединение	Содержание, мас. %						
	исходный	крекинг	+ 0.1% ДКП	+ 0.5% ДКП	+ 1.0% ДКП	+ 1.5% ДКП	+ 2.5% ДКП
Гудрон Омского НПЗ (500°C, 45 мин)							
Σ гомологов тиофена	–	0.13	0.92	0.90	1.02	0.93	0.93
Σ гомологов бензотиофена	–	3.06	3.02	1.63	1.60	1.57	1.61
Σ гомологов дибензотиофена	–	0.26	0.42	0.51	0.19	0.38	0.43
Гудрон Новокуйбышевского НПЗ (500°C, 30 мин)							
Σ гомологов тиофена	–	0.05	0.99	1.76	2.32	2.70	0.60
Σ гомологов бензотиофена	–	10.99	6.73	4.70	6.71	6.35	3.41
Σ гомологов дибензотиофена	–	0.24	0.8	1.51	0.91	1.08	1.33

кинга гудрона снижается практически в 2 раза, что приводит к образованию компонентов масел. Увеличение количества добавки приводит к замедлению реакции конденсации – смол в асфальтены и далее асфальтенов в кокс, также замедляются реакции образования газа из смол и масел. Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов термического распада высокомолекулярных компонентов с радикалами, генерированными из ДКП, что значительно снижает возможности протекания реакций конденсации компонентов гудрона [9].

Анализ данных фракционного состава показал, что применение добавки ДКП даже в незначительных количествах (0.1–0.5 мас. %) позволяет увеличить выходы фракции н.к.-360°C, вследствие образования компонентов дизельной фракции, в результате чего увеличивается суммарное содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга гудронов. Увеличение количества добавки до 1 мас. % позволяет дополнительно увеличить содержание фракции н.к.-200°C, вследствие замедления реакций крекинга компонентов новообразованной бензиновой фракции, что способствует увеличению содержания дистиллятов в составе жидких продуктах крекинга гудрона. Также в этих условиях достигается максимальное снижение содержания серы в жидких продуктах крекинга, вероятно, за счет ускорения реакций конденсации в кокс (содержание серы снижается на 63% относительно исходного количества).

Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ в оптимальных условиях в присутствии добавки дикумилпероксида представлен в табл. 3. При введении 0.1 и 0.5 мас. % дикумилпероксида в реакционную среду увеличивается выход масел, снижается содержание смол и асфальтенов (по сравнению с составом продуктов термокрекинга) в жидких продуктах крекинга гудрона. Интенсифицируются реакции деструк-

ции смолисто-асфальтеновых компонентов: доля смол снижается до 11.5 мас. % в продуктах крекинга, доля асфальтенов – до 1.3 мас. %. Увеличение количества добавки ДКП приводит к замедлению как реакций конденсации смол в асфальтены и далее в кокс, так и крекинга компонентов фракции н.к.-200°C в газообразные продукты.

На основании хроматографических данных по содержанию гомологов тиофена (Т), бензотиофена (БТ) и дибензотиофена (ДБТ) в маслах продуктов крекинга гудронов Омского и Новокуйбышевского (табл. 4) НПЗ был произведен расчет группового состава сернистых соединений. В составе исходных гудронов эти соединения отсутствуют. Согласно полученным данным, в процессе крекинга гудрона Омского НПЗ образуется широкий набор производных Т, БТ и ДБТ, при этом в маслах жидких продуктов крекинга преобладают гомологи БТ. Применение добавки дикумилпероксида приводит к увеличению содержания гомологов тиофена в составе масел, вероятно, за счет попадания серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов в состав масел. Увеличение добавки ДКП до 1 мас. % приводит к снижению содержания гомологов БТ и ДБТ практически в 2 раза, вероятно, за счет изменения маршрутов трансформации серосодержащих структурных асфальтенов, приводящего к ускорению их конденсации в твердые продукты крекинга.

Крекинг гудрона Новокуйбышевского НПЗ приводит к образованию голаядерных Т и БТ, ДБТ и их производных, по-видимому, за счет деструкции высокомолекулярных серосодержащих компонентов. В продуктах крекинга гудрона в присутствии добавки дикумилпероксида (0.1–1.5 мас. %) содержание гомологов Т и ДБТ выше, чем в продуктах термического крекинга, что, возможно, обусловлено интенсификацией реакций деструкции серосодержащих фрагментов молекул асфальтенов. Увеличение количества добавки до 2.5 мас. % приводит к снижению содержания

тиофена, бензотиофена и их гомологов в 2 и 4 раза соответственно, что, вероятно, обусловлено их конденсацией в побочные продукты крекинга.

Известно [10], что асфальтены являются одним из основных источников низкомолекулярных сернистых соединений в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга показал, что применение дикумилпероксида приводит к снижению содержания серы в их составе, вероятно, вследствие конденсации серосодержащих фрагментов молекул асфальтенов и смол в твердые продукты крекинга. При добавлении ДКП содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга снижается более, чем на 60 отн. % (по сравнению с исходным гудроном).

Таким образом, из совокупности данных о выходах газа и кокса, содержания смол и асфальтенов, дистиллятных фракций, а также содержания серы в составе жидких продуктов крекинга оптимальным количеством добавки дикумилпероксида для гудрона Омского НПЗ является 1 мас. %, для гудрона Новокуйбышевского НПЗ – 1.5 мас. %.

Для понимания влияния ДКП на трансформацию структуры молекул асфальтенов, в частности маршруты превращений их серосодержащих фрагментов, был проведен их структурно-групповой анализ, согласно которому усредненная молекула асфальтенов гудрона Омского НПЗ (табл. 5) имеет молекулярную массу 2142 а.е.м., число блоков 4.34, количество колец – 47.45 (16.40 ароматических и 31.05 нафтеновых). Низкое отношение Н/С, равное 0.93, является следствием высокого содержания колец и значительной их замещенности (σ_a). При термообработке гудрона в оптимальных условиях (500°C, 45 мин) молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов снижается практически в 4 раза. Число блоков в молекуле уменьшается с 4 до 2 за счет уменьшения общего числа колец до 14.22 (ароматических до 4.98; нафтеновых до 9.24). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 5.31 до 0.48, за счет чего отношение Н/С также снижается до 0.78.

Молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов продуктов крекинга гудрона в присутствии добавки дикумилпероксида (0.1 мас. %) снижается до 1557 а.е.м. Уменьшение содержания атомов серы в 3 раза в совокупности со снижением числа ароматических колец, вероятно, объясняется отрывом структурных блоков молекул асфальтенов, имеющих в основе дибензотиофеновый фрагмент, с образованием накапливающихся в составе масел гомологов тиофена и дибензотиофена. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 5.31 до 2.19, за счет чего отношение Н/С также уменьшается до 0.77. Общее число колец изменилось с 47.45 до

34.15, преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых колец с 31.05 до 18.80. Крекинг гудрона в присутствии оптимального количества добавки ДКП (1 мас. %) не приводит к значительному уменьшению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов. Содержание серы снижается с 2.74 до 0.97, что свидетельствует о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов, по-видимому, с образованием гомологов тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсации серосодержащих соединений в кокс. Дальнейшее увеличение количества добавки дикумилпероксида до 2.5 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов более чем в 2.5 раза относительно исходного значения. В два раза уменьшается число структурных блоков, количество ароматических циклов в одном структурном блоке снижается в два, а нафтеновых – в три раза. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0.8 и кислорода до 2.1. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0.42.

Согласно данным СГА (табл. 6), усредненная молекула асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу 718 а.е.м., молекула преимущественно двухблочная, общее число колец 13.38 (5.59 – ароматические, 7.79 – нафтеновые). При термической обработке гудрона усредненная молекулярная масса асфальтенов жидких продуктов крекинга снижается с 718 до 702 а.е.м., число колец также незначительно снижается до 12.54, что может указывать на термическую стабильность молекулы асфальтенов данного гудрона. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается значительно – с 1.89 до 1.03, за счет чего отношение Н/С также снижается с 1.03 до 0.83. Количество серы и азота в составе средней молекулы снижается незначительно.

При крекинге с добавкой дикумилпероксида (0.1 мас. %) молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов жидких продуктов снижается с 718 до 602 а.е.м. Количество колец снижается до 12.2 за счет увеличения числа ароматических циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) повышается практически на 30 отн. %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 1.89 до 1.03. Дальнейшее увеличение количества добавки (1.5 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 492 а.е.м., f_a до 59.58%. Число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы снижается до 0.59. Общее число колец изменилось с 13.38 до 10.35 преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых структур. Снижение числа ароматических циклов в совокупности со снижением числа ато-

Таблица 5. Структурно-групповые параметры асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга (500°C, 45 мин)

Показатель		Условие				
		исходный	крекинг	0.1% ДКП	1.0% ДКП	2.5% ДКП
Молекулярная масса, а.е.м.		2142	569	1557	1431	801
Число атомов в средней молекуле:	C	150.83	40.16	108.12	101.74	57.57
	H	139.83	31.39	83.72	83.48	46.49
	N	1.99	0.61	1.72	1.65	0.85
	S	2.74	0.41	1.02	0.97	0.54
	O	7.07	2.12	7.40	4.50	2.13
Число блоков в молекуле	m_a	4.34	1.89	3.83	3.70	2.44
Кольцевой состав:	K_o	47.45	14.22	34.15	30.10	17.87
	K_a	16.40	4.98	15.35	14.50	8.00
	$K_{нас}$	31.05	9.24	18.80	15.60	9.87
Фактор ароматичности	f_a	43.24	53.23	57.48	58.61	58.92
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	65.22	21.38	62.15	59.64	33.92
	C_n	80.31	18.30	43.78	39.79	22.66
	C_n	5.31	0.48	2.19	2.32	0.99
	C_α	21.84	7.17	17.46	17.56	9.75
	C_γ	5.31	0.48	2.19	2.32	0.99
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0.52	0.46	0.43	0.45	0.42
H/C		0.93	0.78	0.77	0.82	0.81

Примечание. Величина C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; C_n – углерод в алифатических фрагментах; C_α – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; C_γ – число атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах. Количество колец: K_o – общее, K_a – ароматических, $K_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

мов серы в усредненной молекуле асфальтенов, вероятно, объясняется деструкцией серосодержащих фрагментов асфальтенов с образованием гомологов тиофена.

Увеличение количества добавки дикумилпероксида до 2.5 мас. % приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 480 а.е.м. Число блоков изменяется незначительно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество колец в усредненной молекуле снижается на 3 преимущественно за счет деструкции нафтеновых циклов. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0.57 и серы до 0.7. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0.44.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что крекинг гудронов приводит к образованию и накоплению производных тиофена в жидких продуктах. Набор гомологов не зависит от продолжительности процесса. Более по-

ловины от общего количества образовавшихся сернистых соединений приходится на долю производных бензотиофена. Исходя из данных структурно-группового анализа асфальтенов установлено, что при крекинге гудронов значительно снижается молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов. При термической обработке гудронов Омского и Новокуйбышевского с добавкой ДКП число структурных блоков в молекуле асфальтенов уменьшается, при этом молекулы становятся более сконденсированными, уменьшается число алифатических заместителей и нафтеновых колец. Снижение содержания атомов серы в совокупности с уменьшением количества ароматических колец и структурных блоков в усредненной молекуле асфальтенов свидетельствует о том, что в первую очередь происходит отрыв фрагментов, содержащих бензо- и дибензотиофеновые структуры. Отличительной особенностью крекинга гудронов в присутствии ДКП является то, что эти фрагменты не накапливаются в составе жидких продуктов крекинга, а далее

Таблица 6. Структурно-групповые параметры асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга (500°C, 30 мин)

Показатель		Условие				
		исходный	крекинг	0.1% ДКП	1.5% ДКП	2.5% ДКП
Молекулярная масса, а.е.м.		718	702	602	492	480
Число атомов в средней молекуле:	C	49.61	47.97	41.77	34.19	33.66
	H	50.86	40.04	34.58	28.65	28.00
	N	0.89	0.49	0.62	0.54	0.57
	S	1.11	1.00	0.76	0.69	0.7
	O	1.47	2.68	2.07	1.43	1.11
Число блоков в молекуле	m_a	2.03	2.25	2.02	1.80	1.76
Кольцевой состав:	K_o	13.38	12.55	12.16	10.35	10.87
	K_a	5.59	7.38	6.05	4.77	4.45
	$K_{нас}$	7.79	5.16	6.11	5.58	6.42
Фактор ароматичности	f_a	46.48	64.96	61.22	59.58	56.82
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	23.06	29.72	25.57	20.37	19.12
	C_n	24.66	17.22	15.16	13.23	13.96
	C_{II}	1.89	1.03	1.03	0.59	0.58
	C_α	7.86	7.86	6.73	5.86	6.16
	C_γ	1.88	1.03	1.03	0.59	0.58
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0.48	0.39	0.38	0.40	0.44
H/C		1.03	0.83	0.82	0.83	0.83

Примечание. Величина C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; C_{II} – углерод в алифатических фрагментах; C_α – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; C_γ – число атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах. Количество колец: K_o – общее, K_a – ароматических, $K_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

конденсируются в кокс, в результате чего снижается содержание серы в целевых продуктах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магомадов Э.Э., Хаджиев С.Н. // ХГТ. 2012. № 2. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2012, vol. 51, no. 2, p. 100. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020127>].
2. Boysen R.B., Schabron J.F. // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 4654. <https://doi.org/10.1021/ef400952b>
3. Flego C., Zannoni C. // Energy Fuels. 2010. № 24. P. 6041. <https://doi.org/10.1021/ef100984y>
4. Кривцов Е.Б., Головки А.К. // ХИУР. 2019. Т. 27. № 1. С. 31. [Chemistry for Sustainable Development, 2019, vol. 27, no. 1, p. 24. <https://doi.org/10.15372/CSD20190105>. <https://doi.org/10.15372/KhUR20190105>]
5. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 704. [Petrol. Chemistry, 2021, vol. 61, no. 9, p. 1071. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090061> <https://doi.org/10.31857/S0028242121050130>]
6. Goncharov A.V., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. 2019. P.012022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012022>.
7. Safa M.A., Al-Shamary T., Al-Majren R., Bouesli R., Ma X. // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 7464. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01272>
8. Lorentz C., Laurenti D., Zotin J.L., Geantet C. // Catal. Today. 2017. V. 292. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.052>
9. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394. [Petrol. Chemistry, 2020, vol. 60, no. 3, p. 358. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030119>]
10. Гринько А.А., Мин П.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249. [Petrol. Chemistry, 2012, vol. 52, no. 4, p. 221. <https://doi.org/10.1134/S096554412020077>].

УДК 547.992:621.792.3

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СОСТАВА ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ ВСЛЕДСТВИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2022 г. Е. В. Линкевич^{1,*}, Н. В. Юдина^{1,**}, А. В. Савельева^{1,***}, Е. М. Березина^{1,****}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: maltseva2@gmail.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

***e-mail: anna@ipc.tsc.ru

****e-mail: emberz@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Показано увеличение содержания поверхностных кислых групп, сорбционной обменной емкости окисленного угля, выхода гуминовых кислот на 20–40% вследствие механического воздействия с щелочным и окислительно-щелочными реагентами. По данным ИК-спектроскопии углей и потенциометрического титрования кислых групп, отмечается снижение содержания карбоксильных групп в алифатических фрагментах за счет их максимальной сорбционной способности по отношению к ионам металлов. Гуминовые кислоты характеризуются значительным увеличением количества кислородсодержащих групп и устойчивых полисопряженных гетероароматических фрагментов в результате механохимического воздействия.

Ключевые слова: окисленный уголь, механохимическое воздействие, структурные характеристики, гуминовые кислоты, кислородсодержащие группы, состав

DOI: 10.31857/S0023117722020049

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от цели применения продуктов угольной переработки выбор технологии модификации бурого угля определяется его техническими характеристиками [1]. Бурые угли широко применяются в химической промышленности, в области газификации, а также в производстве жидкого топлива, адсорбентов и гуминовых препаратов. Для извлечения неорганических ионов из водных растворов применяют активированные угли, свойства которых определяются пористой структурой и химической природой поверхности [2, 3]. Химическую природу углеродных сорбентов определяют кислотные поверхностные группы, включающие карбоксильные, лактонные, фенольные, карбонильные, пероксидные. Сорбционные и ионообменные свойства углей обусловлены, главным образом, карбоксильными группами, активность которых зависит не только от их силы, но и от взаимного расположения на поверхности угля. Гуминовые кислоты (ГК), выделенные из торфа, угля, характеризуются высоким количеством кислородсодержащих групп и участвуют во взаимодействии не только с ионами

тяжелых металлов, обеспечивая их детоксикацию, но и с макро- и микроэлементами, выполняя функцию питательного источника в жизнедеятельности растений [4, 5].

При создании углеродсодержащих сорбентов применяют технологии, позволяющие изменять количество и состав активных поверхностных групп. Для увеличения поверхностной концентрации оксигенированных функций активированного угля проводят его окисление с использованием термической обработки в присутствии реагентов щелочной и кислотной групп [6, 7]. Повышение содержания поверхностных функциональных групп в угле достигается при обработке фосфорной кислотой, диаммонийфосфатом водорода [8], жидкофазном окислении азотной кислотой или перекисью водорода [9].

Модифицирование поверхности угля может осуществляться путем механохимической активации (МА). Воздействие механических сил на уголь при определенных условиях приводит к качественным изменениям его химического состава и физико-химических свойств. При неравномер-

Таблица 1. Техническая характеристика окисленного бурого угля

Влажность, W_t^α	Зольность, A^d	V^d	Элементный состав, % на daf				
			C	H	N	S	O
16.8	16.7	44.3	68.1	9.0	2.2	0.7	20.0

ном силовом возмущении межатомных связей в нагруженном теле происходит изменение частоты колебаний и уменьшение энергетического барьера распада связи и появление напряжений, по которым будут развиваться структурные трансформации [10].

Цель работы – изучение структуры, состава и поверхностных свойств окисленного угля и выделенных ГК после механохимического воздействия с щелочными и окислительно-щелочными реагентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся окисленный бурый уголь месторождения Чуй-Кэнул (Монголия). Техническая характеристика угля приведена в табл. 1. Присутствие влаги в угле вызывает слипания частиц в процессе его МА. Для предотвращения слипания частиц угля добавляли абразивный материал песок.

Уголь (У1) предварительно измельчался в дезинтеграторе Nossen 8255 до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 об/мин. Механоактивацию угля (У2) с песком в соотношении 3:1 проводили в мельнице планетарного типа. В присутствии реагентов и песка МА угля проводили с 8 мас. % твердого гидроксида натрия (У3) и комплекса окислительно-щелочных реагентов 7% NaOH, 3% $Na_4P_2O_7$, 5% $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (У4) в следующем режиме: частота вращения барабанов – 1820 об/мин⁻¹ и центробежное ускорение – 600 м/с². Мелющими телами являлись керамические шары диаметром 8–10 мм.

Гуминовые кислоты (ГК1) выделяли из исходных и механоактивированных образцов углей (ГК2, ГК3, ГК4) 0.1 н. NaOH при температуре 20°C и перемешивании в течение 1 ч. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 4% HCl до значения pH 2. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до значения pH 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Содержание кислых ионогенных групп в углях определяли методом потенциометрического титрования. Навеску ГК растворяли в 0.1 н. NaOH и добавляли насыщенный раствор NaCl для создания постоянной ионной силы раствора. Полученную смесь титровали 0.1 н. раствором HCl.

Регистрацию ИК спектров ГК проводили на ИК-спектрометре Nicolet-5700 (“Thermo Electron”, США) в таблетках KBr в соотношении 1:300. Для идентификации органического вещества (ОВ) угля проведено его обеззоливание в присутствии 10% соляной кислоты при нагревании до 80°C в течение 1 ч. Полученный раствор центрифугировали, уголь промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили в вакуумном шкафу.

Удельную поверхность углей определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции поров азота на приборе “Sorbtometer M” фирмы КАТАКОН. Удельную поверхность и объем микropор устанавливали сравнительным методом. Образцы предварительно высушивали в сушильном шкафу 4 ч при 200°C, после чего перед измерением досушивались в приборе 1 ч при 200°C. Для расчета удельной поверхности использовали линейную формулу изотермы адсорбции:

$$\frac{P}{q(P_0 - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \frac{P}{P_0},$$

где P – равновесное давление, Па; q – равновесное количество поглощенного адсорбата, мл/г; q_m – объем адсорбата, покрывающего монослоем 1 г сорбента при нормальных условиях (емкость монослоя), мл/г; C – отношение констант в первом слое и при конденсации.

Количественное определение минеральных элементов в углях и ГК проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (комплекс “Гранд”, НПО “Оптоэлектроника”, Россия) с использованием дифракционного эмиссионного спектрометра высокого разрешения.

Термогравиметрический анализ и дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов исходного угля и ГК 1–4 проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F1 в интервале температур 25–800°C со скоростью подъема температуры 10 К/мин в атмосфере воздуха. Измерение массы проб регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по кривой ДТА составляла 0.001 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики образцов угля рассчитывали из изотерм адсорбции азота. Методом БЭТ была проведена оценка сорбционной способности необработанного и механоактивированных углей. Определение площади удельной

поверхности углей проводилось на начальном участке изотермы адсорбции при P/P_0 в диапазоне 0.05–0.25 (рис. 1). На рисунке показано, что наименьшую адсорбционную способность проявляет образец У1. Лучшие адсорбционные свойства зафиксированы для образца У2, механообработанного угля без добавок. Введение щелочного и окислительно-щелочного реагента не оказывает существенного влияния на адсорбционные показатели У3, У4.

В табл. 2 приведены значения площади удельной поверхности образцов, рассчитанных различными методами, и объем пор. Расхождение в значениях $S_{уд}$, рассчитанных одноточечным и сравнительным методами, указывает на участие мезопор угля в адсорбционном процессе. Величина $S_{уд}$ для У1 составляет 2.5 м²/г. После МА площадь удельной поверхности увеличивается в 2 раза. Однако добавление щелочных, окислительно-щелочных реагентов и абразивного материала в виде песка снижает $S_{уд}$ модифицированного угля до значений $S_{уд}$ необработанного угля. Возможные причины данного явления связаны с увеличением на его поверхности количества кислородсодержащих групп кислотного характера, которые могут прочно фиксироваться на входе и/или на стенках пор, тем самым ограничивая объем пор, доступных для адсорбции азота, либо за счет уменьшения доли угля с добавками реагентов, пропорциональной количеству адсорбционных центров [9].

На рис. 2 приведены спектры исходного и механоактивированного углей, свидетельствующие об идентичности структуры угольного вещества. В ИК-спектре углей в области 3400–2000 см⁻¹ выделяется широкая полоса поглощения (п.п.) с характерным максимумом при 3400 см⁻¹, относящимся к валентным колебаниям ОН-группы. Наличие п.п. при 1708–1700 см⁻¹ указывает на присутствие карбонильных групп. Интенсивная полоса при 1600 см⁻¹ соответствует ароматическим С=С-связям. Полоса поглощения 1380 см⁻¹ приписывается [2] либо к деформационным колебаниям С–Н-, С–ОН-связи, либо симметричным колебаниям карбоксильной группы СОО-. В данной области возможно наложение полос карбоксилата металлов. Поглощение при 1260–

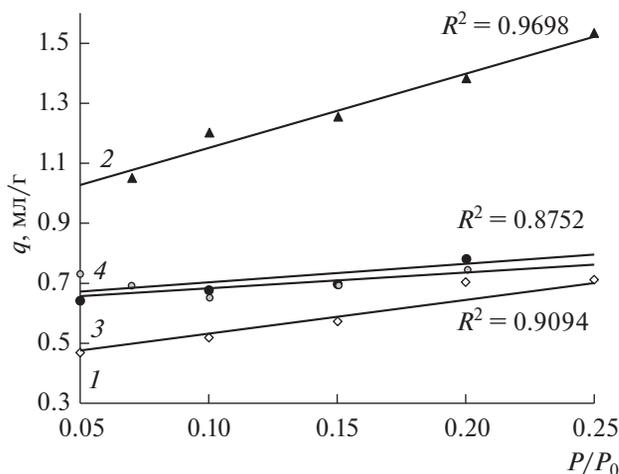


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на угле в области парциальных давлений P/P_0 от 0.05 до 0.25 в зависимости от условий механообработки: 1 – У1; 2 – У2; 3 – У3; 4 – У4.

1245 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С(=О)–О-связей в составе ацетатной группы сложных эфиров, эпоксидного кольца, С–О-фенольной группы. Однако анализ кислородсодержащих фрагментов в области 1300–1000 см⁻¹ затруднен из-за наложения п.п. минеральных веществ. Поглощение в области между 1300 и 900 см⁻¹ связывают с фосфорными или фосфороуглеродистыми соединениями [2].

В диапазоне 700–900 см⁻¹ могут проявляться п.п. внеплоскостных деформационных колебаний С–Н– в замещенных бензольных кольцах. В то же время в области 750–460 см⁻¹ наблюдаются довольно сильные полосы дублета, относящиеся к колебаниям (Si–O–Si) колец из SiO₄, а при 460 и 530 см⁻¹ отмечаются п.п. валентных и деформационных колебаний тетраэдров кремнекислородного каркаса (O–Si–O и Si–O–Si).

По данным ИК-спектроскопии были рассчитаны спектральные коэффициенты, представляющие отношение значений оптической плотности полос поглощения к реперной п.п. 1600 см⁻¹ (табл. 3). Данная п.п. хорошо разрешима с высокой интенсивностью. Для расчета были выбраны

Таблица 2. Адсорбционные характеристики углей

Образец	$S_{БЭТ}$	Многоточечный метод БЭТ $S_{уд}$, м ² /г	Одноточечный метод БЭТ $S_{уд}$, м ² /г	Сравнительный метод $S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г
У1	128.4	2.527	2.205	2.133	0.001
У2	60.7	5.119	5.189	5.107	0.002
У3	448	2.678	2.559	1.707	0.001
У4	235	2.625	2.623	2.160	0.001

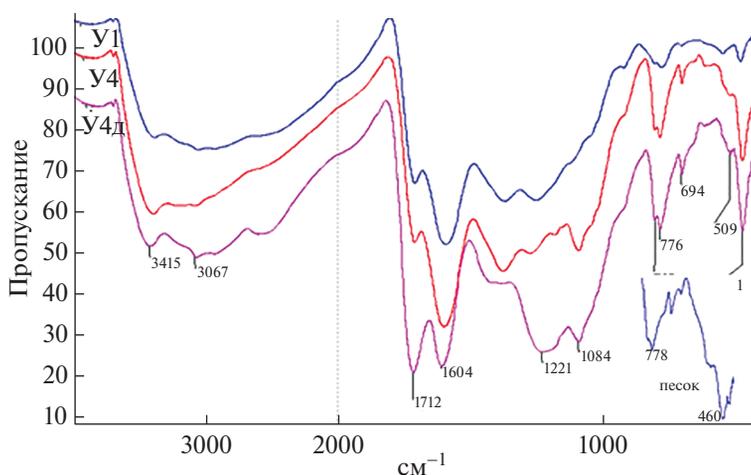


Рис. 2. ИК-спектры углей У1; У4 и У4д и фрагмент песка: 1 – У1; 2 – У4; 3 – У4д.

пп., по которым может происходить связывание ионов металлов в процессе механоактивации. Из данных табл. 3 видно существенное снижение значений спектральных коэффициентов D_{1720}/D_{1600} , D_{1245}/D_{1600} для образцов У2, У3 и У4. Связывание ионов металлов с карбоксильными группами фиксируется по уменьшению интенсивности валентных колебаний 1720 и 1220–1270 см^{-1} и увеличению п.п. карбоксилат-иона при длине 1380 см^{-1} .

Изменение значений интенсивности полос поглощения 796, 776 и 460 см^{-1} в ИК спектрах (рис. 2) и коэффициентов D_{796}/D_{1600} , D_{773}/D_{1600} , D_{460}/D_{1600} (табл. 3) после механоактивации углей с песком и окислительно-щелочными реагентами объясняется повышением количества тетраэдров кремнекислородного каркаса (Si–O–Si и Al–O–Si). На рис. 2 приведен фрагмент ИК-спектра песка, подтверждающий данное предположение.

Для оценки влияния окислительно-щелочных реагентов при механоактивации угля проведена

деминерализация образцов путем кислотной обработки. Из рис. 2 видно, что в ИК-спектре образца У4д после деминерализации возрастает интенсивность п.п. при 1710 и 1260 см^{-1} и снижается п.п. в области 1380–1400 см^{-1} . При кислотной обработке образцов углей происходит десорбция ионов металлов в исходном и механоактивированных образцах угля, связанных с карбоксильными группами, и возрастает количество тетраэдров кремнекислородного каркаса (табл. 3). В углях У2, У3 и У4 разница значений коэффициентов D_{1720}/D_{1600} до и после их деминерализации возрастает по сравнению с У1, что свидетельствует о дополнительном связывании ионов металлов при механохимическом воздействии.

Методом потенциометрического титрования определено количество кислородсодержащих функциональных групп в углях и выделенных из них ГК. Данные приведены в пересчете на органическую массу угля. Из табл. 4 видно, что исследуемый уголь обладает высокой сорбционной обменной емкостью (СОЕ) 15.1 мг-экв/г. После механоактивации угля не происходит существенного изменения значений СОЕ. Введение щелочного реагента в процессе МА образца У3 способствует возрастанию фенольных гидроксидов и значения СОЕ до 16.4 мг-экв/г. Наибольшая величина СОЕ зафиксирована для образца У4 с применением окислительно-щелочного реагента и соответствует 19.1 мг-экв/г. При этом наблюдается снижение доли карбоксильных групп на концах углеводородных цепочек периферической части ОВ угля.

Сорбционная обменная емкость ГК значительно выше, чем для углей. Количество ионогенных групп в составе ГК3 и ГК4, выделенных после механоактивации угля с щелочным и окисли-

Таблица 3. Спектральные коэффициенты для окисленных бурых углей

Уголь	D_{1720}/D_{1600}	D_{1380}/D_{1600}	D_{1260}/D_{1600}	D_{796}/D_{1600}	D_{773}/D_{1600}	D_{470}/D_{1600}
У1	0.64	0.65	0.73	0.16	0.17	0.16
У1д	0.97	0.63	0.89	0.23	0.25	0.17
У2	0.62	0.66	0.61	0.18	0.20	0.19
У2д	1.01	0.63	0.89	0.24	0.25	0.20
У3	0.56	0.68	0.59	0.21	0.25	0.39
У3д	1.05	0.59	0.93	0.37	0.42	0.51
У4	0.56	0.69	0.61	0.19	0.22	0.29
У4д	1.05	0.57	0.91	0.33	0.37	0.37

Таблица 4. Содержание кислых ионогенных групп в углях и выделенных ГК

Образцы	Содержание ГК, мас. %	Количество функциональных групп, мг-экв/г			СОЕ, мг-экв/г
		ArOH	ArCOOH	C _n COOH	
У1		7.7 ± 0.1	4.9 ± 0.1	2.5 ± 0.1	15.1
ГК1	53.1	11.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	2.4 ± 0.1	22.2
У2		7.5 ± 0.1	5.4 ± 0.2	2.4 ± 0.1	15.3
ГК2	57.4	12.6 ± 0.2	7.5 ± 0.2	2.0 ± 0.1	22.1
У3		8.7 ± 0.2	5.5 ± 0.1	2.2 ± 0.1	16.4
ГК3	61.2	12.8 ± 0.2	8.0 ± 0.1	4.0 ± 0.1	24.8
У4		10.6 ± 0.2	6.9 ± 0.2	1.5 ± 0.1	19.1
ГК4	80.4	13.0 ± 0.1	8.4 ± 0.2	3.7 ± 0.1	25.1

тельно-щелочным реагентами, возрастает в 1.5–2 раза.

Основной минеральный состав угля У1, ГК1, ГК2 и ГК3 представлен в табл. 5. Преобладающими элементами, содержащимися в угле, являются Са, Fe, Al, P, Si, в меньшем количестве присутствуют Mg и Mn. Из данных табл. 5 видно, что ГК1 содержат те же элементы, что обнаружены в угле У1, но в большем количестве присутствуют Si, Al, P. В образцах ГК2 и ГК3, выделенных из механоактивированных углей У2 и У3, значительно повышается количество кремния, алюминия, кальция за счет перераспределения элементов, содержащихся в угле и песке.

Результаты термогравиметрического анализа (ДТА) угля У1 и гуминовых кислот приведены на рис. 3 и в табл. 6. При анализе дериватограмм выявлены три или четыре стадии основного разложения ОВ угля и гуминовых кислот. Первая стадия для всех образцов, где фиксируется эндотермический эффект на кривой ДТА в интервале 20–200°С, связана с испарением воды и выделением кислородсодержащих газов.

В интервале 200–400°С с максимумом 381°С в образце У1 протекают реакции деструкции кислородсодержащих функциональных групп и алифатических фрагментов с экзотермическим эффектом. Потеря массы угля в данной области составила 38.2 мас. %. Второй пик экзотермического эффекта с максимумом при 481°С соответствует деструкции ароматического каркаса, прочно связанного с минеральными компонентами угля. Потеря массы угля в области 400–600°С составила 54.1 мас. %.

Термогравиметрическая кривая ГК1 характеризуется двумя экзотермическими максимумами при 370 и 416°С в интервале температур 300–500°С. Потеря массы ароматического каркаса ГК на третьей стадии составила 49.1 мас. % (табл. 6). Выход летучих веществ после термодеструкции

ГК1 практически соответствует угольному образцу за исключением сниженной доли ароматического каркаса с 54.1 до 49.1 мас. %. Следовательно, после щелочной экстракции угля в ГК1 переходят все функциональные группы, периферическая часть и частично ароматический каркас.

Механохимическая активация угля оказывает непосредственное воздействие на негидрализующий остаток угля и изменяет структурный состав выделяемых ГК. Так, из рис. 3 видно, что в образце ГК2 наблюдается смещение максимумов экзотермических эффектов с 370°С для ГК1 до 404°С и с 416 до 473°С, что подтверждает получение более устойчивой структуры ГК2. Потеря массы на третьей стадии возрастает до 57.7%.

При введении щелочного реагента при МА угля на термогравиметрической кривой ГК3 зафиксировано три температурных максимума экзотермических эффектов: 370, 416 и 533°С. Смещение третьего пика в более высокотемпературную область может являться следствием образования более стабильных гетероциклических фрагментов молекул ГК под действием реагента и карбонизации органического вещества. Основная потеря массы 62.3 мас. % происходит на 4-й стадии деструкции ОВ.

Таблица 5. Содержание минеральных компонентов в золе окисленного бурого угля

Образец	Содержание, мас. %							зола
	Si	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	P	
У1	1.5	1.8	1.5	3.6	0.5	0.03	0.8	16.7
ГК1	3.6	2.5	0.7	0.7	0.7	0.07	7.5	1.6
ГК2	15.8	10.5	1.2	1.0	0.6	0.05	5.8	1.9
ГК3	9.3	30.0	0.6	21.8	1.2	0.03	4.1	3.2
Песок	30.0	3.40	0.078	1.90	0.25	0.078	Отс.	–

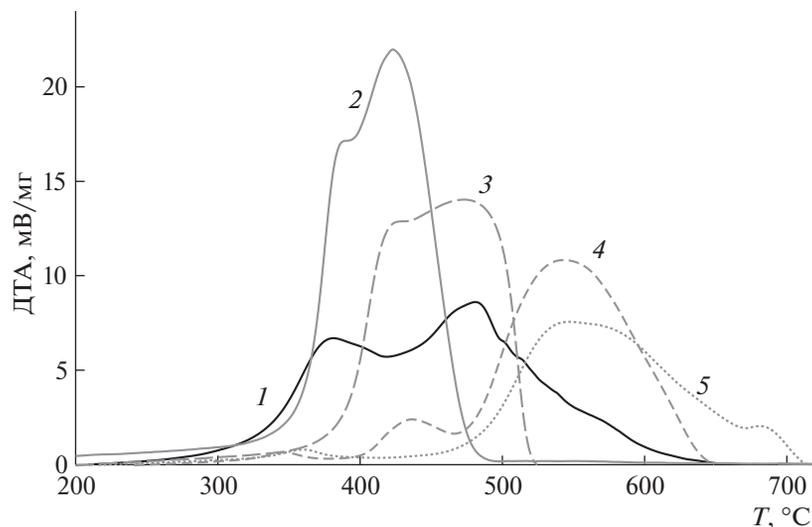


Рис. 3. ДТА-кривые окисленного бурого угля и гуминовых кислот: 1 – У1, 2 – ГК1, 3 – ГК2, 4 – ГК3, 5 – ГК4.

Окислительно-щелочной реагент в процессе МА угля оказывает аналогичное действие на структуру ГК4, как и в случае применения щелочного реагента. В процессе термодеструкции для образца ГК4 зафиксирован наибольший экзотермический эффект при температуре 560 °С. Доля летучих продуктов в диапазоне 480–600 °С возрастает до 65.7 мас. %, что соответствует деструкции более устойчивых гетероароматических фрагментов. Выше 600 °С разрушается органоминеральный комплекс (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Показано изменение структурных характеристик и состава окисленного бурого угля вследствие механохимического воздействия. Механоактивация угля без реагентов способствует увеличению в 2 раза удельной площади поверхности. Введение щелочных и окислительно-щелочных реагентов при механическом воздействии не изменяет величину удельной площади поверхности по сравнению с необработанным образцом, что связано с увеличением на поверхности угля коли-

чества кислородсодержащих групп кислотного характера. Результаты потенциометрического титрования подтверждают повышение сорбционной обменной емкости и содержания фенольных и карбоксильных групп в механоактивированных углях.

2. По данным ИК-спектроскопии углей, при механохимическом воздействии снижается содержание карбоксильных групп за счет связывания с ионами металлов. Подтверждением данного заключения является повышение интенсивности полос поглощения карбоксильных групп в ИК-спектрах угольных образцов после их деминерализации.

3. По результатам термогравиметрического анализа, в гуминовых кислотах и угле отмечается близость температурных интервалов разложения органического вещества. В ГК, выделенных после механохимического воздействия на уголь, высокотемпературные эффекты проявляются в интервале 480–600 °С и связаны с окислением и деструкцией более устойчивых полисопряженных гетероароматических фрагментов.

Таблица 6. Потери массы образцов угля У1 и гуминовых кислот в различных температурных интервалах на стадиях разложения (по данным ДТА)

Образец	Потеря массы, %					–ΔQ	+ΔQ
	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия	4-я стадия	>600		
У1	7.7	38.2	54.1	–		124.3	12979
ГК1	6.5	44.4	49.1	–		121.0	14531
ГК2	6.7	35.6	57.7	–		71.9	13889
ГК3	8.1	12.5	17.1	62.3		165.2	14836
ГК4	6.8	21.3	–	65.7	6.2		

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голицын М.В., Вялов В.И., Богомолов А.Х., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Митронов Д.В. // Георесурсы. 2015. Т. 61. № 2. С. 41.
<https://doi.org/10.18599/grs.61.2.4>
2. Qadeer R., Khalid N. // Separation science and Technology. 2005. V. 40. № 3. P. 845.
<https://doi.org/10.1081/SS-200028819>
3. Babu B.V., Gupta S. // Adsorption. 2008. V. 14. № 1. P. 85.
<https://doi.org/10.1007/s10450-007-9057-x>
4. Юдина Н.В., Савельева А.В., Ломовский О.И. // ХИВУР. 2019. Т. 29. № 4. С. 437.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019156>
5. Юдина Н.В., Савельева А.В., Мальцева Е.В., Ломовский О.И. // ХИВУР. 2016. № 2. С. 263.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160221>
6. Ge Z., Zeng M., Cheng Y., Wang H., Lie X. // Sustainability. 2019. V. 24. № 11. P. 7180.
<https://doi.org/10.3390/su11247180>
7. Wan Daud W.M.A., Houshamnd A.H. // J. Natur. Gas Chem. 2010. V. 19. № 1. P. 267.
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60066-9](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60066-9)
8. Heidarinejad Z., Dehghani M.H., Heidari M., Javedan G. // Environmental Chem. Letters. 2020. V. 18. № 2. P. 393.
<https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
9. Xiaolan Song, Hongyan Liu, Lei Cheng, Yixin Qu. // Desalination. 2010. V. 255. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.01>
10. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.

УДК 665.666.002.8

РЕГУЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПЕТРОЛАТУМА

© 2022 г. Ю. В. Лоскутова^{1,*}, Н. В. Юдина^{1,**}¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 26.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Исследовано влияние низкочастотной акустической обработки на вязкостные, температурные и энергетические параметры, а также адгезионные свойства жирового состава на основе петролатума, который используется в технологической схеме на горно-обогажительных фабриках алмазодобывающей промышленности. Обработка полем жирового состава сопровождается снижением температуры плавления, вязкости и энергии активации вязкого течения. При этом состав сохраняет текучесть в течение 8 ч, не теряя адгезионных свойств. Уровень энергетических затрат на разогрев состава в несколько раз ниже, чем при традиционной термической технологии.

Ключевые слова: *жировой состав, низкочастотная акустическая обработка, вязкость, адгезия, релаксация*

DOI: 10.31857/S0023117722020050

ВВЕДЕНИЕ

На горно-обогажительных фабриках алмазодобывающей промышленности как за рубежом, так и в России технологическая схема процесса доводки черновых алмазных концентратов включает в себя в разнообразных комбинациях жировую, рентгенолюминесцентную, электростатическую и электромагнитную сепарации. На отечественных обогажительных фабриках процесс липкостной сепарации является контрольным, так как обогащению на жировой поверхности автоматизированных ленточного типа сепараторов с полным удалением и заменой жира подвергаются хвосты рентгенолюминесцентной сепарации. Реагенты, используемые в процессе, – петролатум, октол-600 и масло индустриальное. Из них приготавливается методом варки липкий состав, который наносится на рабочую поверхность ленты сепаратора. Процессов, альтернативных липкостной сепарации на этой технологической операции, практически нет, так как хвосты рентгенолюминесцентной сепарации содержат, в том числе, и алмазы со слабой интенсивностью рентгенолюминесценции [1].

Кроме ленточного сепаратора в процессе также предполагается использование такого высокоэнергетического оборудования, как мазеварки и

жиротопки. В мазеварке, снабженной водяной рубашкой и якорной мешалкой, при температуре 90°C непрерывно идет процесс приготовления мазеподобного состава на основе петролатума. Расплавленный состав подается в емкость готовой мази, в которой поддерживается температура 70°C. Готовая мазь с помощью насоса периодически поступает и равномерно наносится тонким слоем на транспортерную ленту специального барабана, по которому движется отработанная руда. С барабана руда смывается водой, а мельчайшая алмазная крошка прилипает к поверхности транспортера. Через 3–4 ч происходит съём мази в жиротопку для отделения от воды и минералов. Расплавленный жир возвращается в емкость готовой мази. Таким образом, технологический процесс доочистки руды связан со значительными затратами электроэнергии и топлива, которые резко возрастают в суровых климатических условиях Восточной Сибири [2].

Большой интерес исследователей к различным типам малоэнергетических воздействий, с помощью которых можно без заметных внешних энергетических затрат или с использованием внутренних резервов перестраивать структуру вещества, связан с тем, что при помощи таких воздействий появляется возможность сравнительно легко достичь эффектов, соответствующих увеличению

Таблица 1. Физико-химические характеристики жирового состава на основе петролатума

Характеристика образца	Значение
Температура плавления, °С	58–65
Температура застывания, °С	56–49
Вязкость, мПа · с:	
при 70 °С	49.0
80 °С	33.3

или, наоборот, снижению упорядоченности в надмолекулярной структуре веществ. В качестве воздействий, регулирующих структуру веществ, могут быть использованы различные варианты электрических, электромагнитных, магнитных, вибрационных или акустических полей [3, 4]. В настоящее время акустические технологии, как низко-, так и высокочастотные, ввиду их экономичности, эффективности и доступности, находят все более широкое применение в промышленности. Их использование позволяет за короткий промежуток времени достичь значительного уровня разрушения коллоидно-дисперсной структуры вещества и поддерживать этот уровень в течение времени, необходимого для осуществления массообменных процессов [5].

Метод низкочастотной акустической обработки (НАО) жидкостей является запатентованным способом многокомпонентного физико-химического воздействия на сложные жидкие системы для изменения их реологических свойств и получения требуемых параметров [6]. Технология с использованием НАО обеспечивает диспергирование дисперсных составов на микронном уровне, высокоэффективное и производительное получение или разрушение устойчивых надмолекулярных структур различных жидких систем, интенсификацию массообменных процессов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе эксперимента объектом исследования являлся жировой состав (ЖС), который представляет собой смесовую композицию на основе петролатума. Исходные характеристики ЖС представлены в табл. 1.

Петролатум – это смесь твердых углеводородов (парафина, церезина), полученных при депарафинизации остаточных нефтяных масел серно-кислотной и селективной очистки (ТУ 0255-053-48120848-2007). Петролатум состоит в основном из насыщенных кристаллических и жидких углеводородов состава C_{25} и выше, представляет собой вязкую светло-коричневую массу с температурой каплепадения 55–65 °С и температурой вспышки 230–255 °С. Содержание петролатума в

смеси составляет порядка 55 мас. %. В состав ЖС также добавляют 7 мас. % Октола-600, который относится к низкомолекулярным полибутиленам (ТУ-380011-79-74), 38 мас. % индустриальных масел общего назначения без присадок И-40А или И-30А.

Низкочастотная акустическая обработка реализует резонансно-колебательный принцип работы механической системы, который позволяет при минимальных энергозатратах оказывать комплексное воздействие на жидкие дисперсные системы: акустическое воздействие; мощное омагничивание; интенсивное перемешивание с высокими сдвиговыми скоростями. Энергия, необходимая для создания режима, передается магнитным полем подвижным элементам, поэтому весь объем жидкого продукта подвергается активному омагничиванию [7]. В результате НАО разрушается дисперсная структура жидкости, снижаются ее вязкость и температура застывания [8]. На данные физико-химические процессы затрачивается значительно меньше энергии, чем при термической технологии.

НАО образца ЖС проводилась на лабораторной установке мощностью 30 Вт и объемом пробы порядка 0.3–0.5 дм³. В ходе эксперимента предварительно нагретый до 50 °С ЖС подвергали обработке в течение 1, 5 и 10 мин. Динамическую вязкость образца до и после НАО измеряли на ротационном вискозиметре *Brookfield DV-III+* (США). Для этого ЖС при постоянной скорости перемешивания (10 об./мин или 3 с⁻¹) нагревали в термостатирующей ячейке вискозиметра до температуры начала течения и затем, понижая температуру термостата, проводили измерения вязкости до температуры потери текучести ($T_{пт}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При температуре начала течения (~62 °С), соответствующей переходу образца исходного ЖС из твердого состояния в текучее, значения его динамической вязкости существенно ниже вязкости обработанного в течение 1 мин образца (рис. 1). Однако с понижением температуры до 58 °С исходный ЖС быстро теряет свою текучесть, а обработанный акустическим полем образец сохраняет жидкостную консистенцию до полной потери текучести при 55 °С. Увеличение до 5 мин времени НАО приводит к резкому (в 9 раз) снижению начальной вязкости, и только при температуре 48 °С обработанный образец полностью теряет свои вязкостно-пластические свойства. Дальнейший рост продолжительности НАО до 10 мин, напротив, сопровождается возрастанием вязкости во всем температурном диапазоне и полной потерей текучести при более высокой температуре (табл. 2).

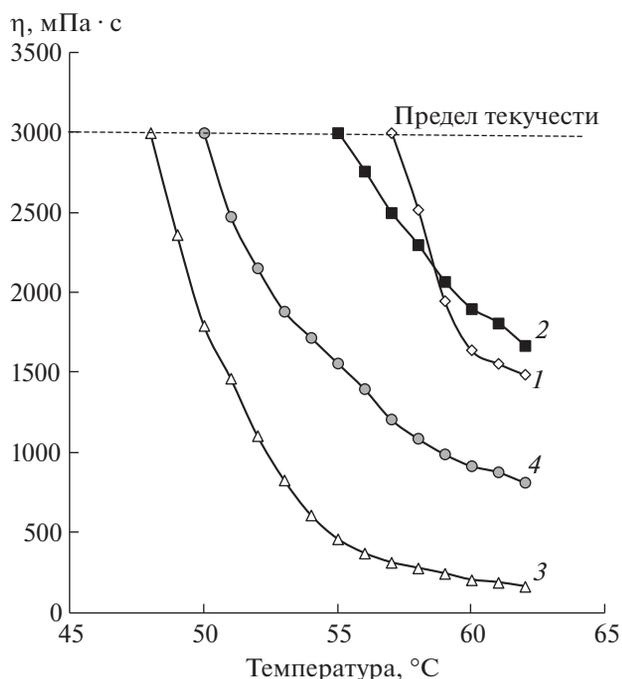


Рис. 1. Изменение с понижением температуры динамической вязкости η жирового состава и потеря текучести до и после НАО: 1 – исходный; 2 – 1 мин НАО; 3 – 5 мин НАО; 4 – 10 мин НАО.

Состояние любой термодинамической системы зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, поэтому для высокоструктурированной дисперсной системы оказываются взаимосвязанными энергия вязкого течения и параметр ассоциативности (структурированности) жидкости. Для описания температурной зависимости вязкости неньютоновских жидкостей используют известное уравнение Аррениуса–Френкиля–Эйринга [9]: $\eta = A \exp^{E_{a(вт)}/RT}$, где $E_{a(вт)}$ – энергия активации вязкого течения, кДж/моль; A – предэкспоненциальный коэффициент, зависящий от молекулярной природы и имеющий размерность вязкости; R – газовая постоянная, $R = 8.314$ кДж/моль; T – абсолютная температура, К.

Для расчета $E_{a(вт)}$ строилась логарифмическая зависимость динамической вязкости от температуры $\ln \eta(1/T)$ в диапазоне от 62 до 48°C (рис. 2). Величина $E_{a(вт)}$, которая определяется по тангенсу угла наклона касательной к криволинейной зависимости, характеризует прочность связей в агрегатах в каждом структурном состоянии. Для исходного образца ЖС график имеет два разделенных точкой перегиба участка, каждый из которых отвечает за определенный тип структурообразования. Точка перегиба соответствует температуре фазового перехода ($T_{фп}$), при которой происходит разрушение кристаллической структуры парафи-

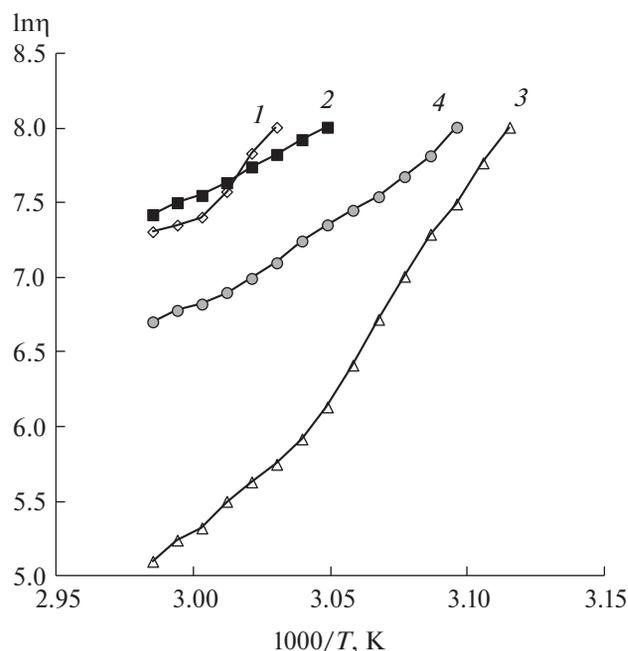


Рис. 2. Полулогарифмические зависимости вязкости η от температуры T жирового состава до и после НАО в аррениусовских координатах ($\ln \eta - 1/T$): 1 – исходный; 2 – 1 мин НАО; 3 – 5 мин НАО; 4 – 10 мин НАО.

новых углеводородов и переход нефтяной системы “золь \leftrightarrow гель” (рис. 2 и табл. 2). Для необработанной ЖС два различных значения $E_{a(вт)}$ связаны со скачкообразным изменением степени ассоциации молекул в парафинсодержащей системе ЖС, что свидетельствует о произошедших фазовых переходах. После НАО графическая зависимость аппроксимируется одной линейной функцией без точки $T_{фп}$, соответствующей одному значению $E_{a(вт)}$ (табл. 2). НАО образца сопровождается значительным снижением энергетических затрат: так, при нагревании обработанной полем ЖС на 1°C тратится в 4–5 раз меньше энергии в сравнении с образцом ЖС до обработки.

После НАО вязкостные свойства ЖС не восстанавливаются до исходных значений в течение 8 ч, при этом нагревание в течение 30 мин выше 70°C полностью снимает эффект обработки (рис. 3).

Таблица 2. Влияние НАО образца ЖС на температуры фазового перехода ($T_{фп}$) и потери текучести ($T_{пт}$), энергию активации вязкого течения $E_{a(вт)}$

Образец ЖС	$E_{a(вт)}$, кДж/моль	$T_{фп}$, °C	$E_{a(вт)}/1^\circ\text{C}$, кДж/моль	$T_{пт}$, °C
Исходный	22.8/92.2	60	23	57
1 мин НАО	38.4	–	5.5	55
5 мин НАО	90.3	–	6.4	48
10 мин НАО	49.1	–	4.1	50

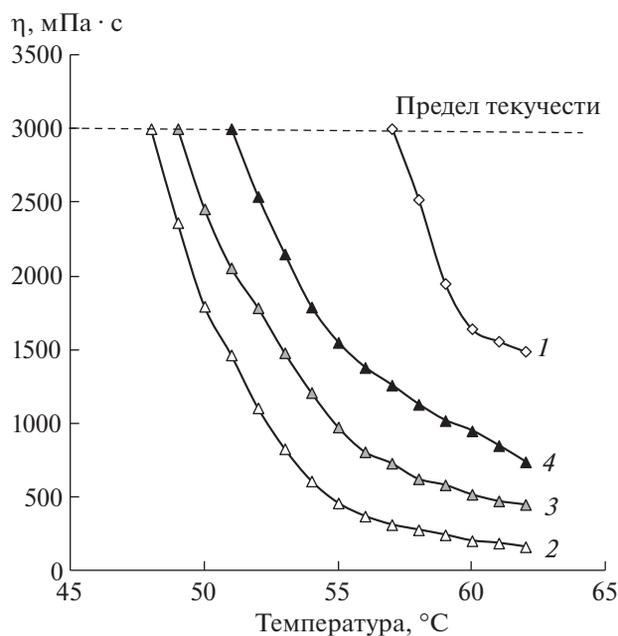


Рис. 3. Изменение во времени динамической вязкости η жирового состава после 5 мин ААО: 1 – исходный; 2 – после ААО; 3 – через 1 ч после ААО; 4 – через 8 ч после ААО.

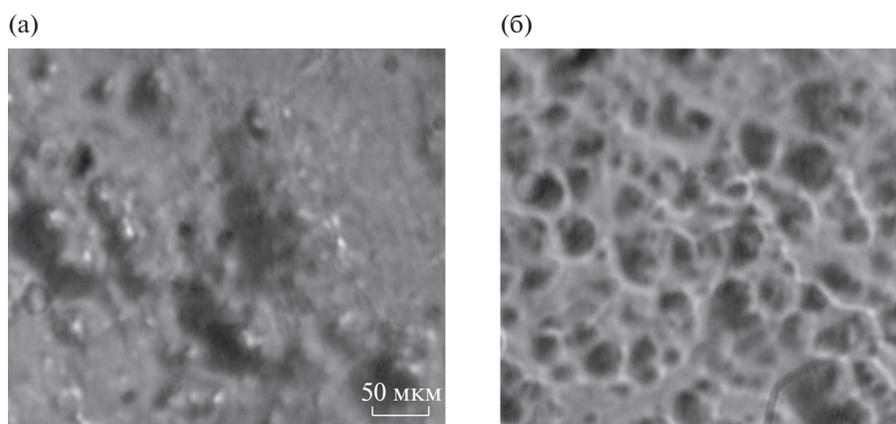


Рис. 4. Микрофотографии жирового состава: исходный (а), 5 мин ААО (б) (увеличение $\times 600$).

Адгезионную способность ЖС до и после 5 мин ААО определяли с помощью торсионных весов методом отрыва металлической пластины от поверхности образца. Данные по адгезии трех параллельных опытов приведены в табл. 3.

После 5 мин акустической обработки адгезионная способность в течение 8 ч изменяется незначительно за счет того, что обработанный ЖС имеет более аморфную и однородную структуру (рис. 4).

Таблица 3. Изменение во времени адгезионной способности образца ЖС после ААО

Образец ЖС	Адгезия, Н/м ²			
	опыт № 1	опыт № 2	опыт № 3	среднее значение
Исходный	61.7	64.1	62.5	62.8
5 мин ААО	60.9	61.7	60.1	60.9
Через 1 ч	61.1	61.1	60.9	61.0
Через 8 ч	61.1	61.2	61.3	61.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование технологии низкочастотного акустического воздействия для обработки жировых составов на основе петролатума позволяет снизить температуру плавления состава, его вязкость, увеличить время релаксации вязкостно-температурных свойств, не изменяя адгезионных свойств. Уровень энергетических затрат на данные физико-химические процессы в несколько раз меньше, а уровень энергетического воздействия значительно выше, чем при традиционной термической технологии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авдохин В.М., Чернышева Е.Н.* // ГИАБ. 2010. № 1. С. 465.
2. *Чантурия А.В., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А., Чаадаев А.С., Зырянов И.В., Островская Г.Х.* // Горное дело. 2011. № 1. С. 71.
3. *Ткачев О.А., Тугунов П.И.* Сокращение потерь нефти при транспорте и хранении. М.: Недра, 1988. 118 с.
4. *Урьев Н.Б.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39. [*Russ. Chem. Rev.*, 2004. vol. 73, no. 1. P. 37. <https://doi.org/10/1070/RC2004v073n01ABEH000861>].
5. *Rodionova G., Serkan Kelessoglu S., Sjöblom J.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. V. 448. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.019>
6. *Рикконен С.В., Малиновский В.В.* Способ подготовки высоковязких нефтепродуктов к транспорту и устройство для его осуществления. Пат. РФ 2584840С2 // Б.И. 2016. № 14. 13 с.
7. *Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. № 2. С. 266. [Chemistry for Sustainable Development, 2020. vol. 28. P. 256. <https://doi.org/10.15372/CSD2020228>]. <https://doi.org/10.15372/KhUR202022>
8. *Данекер В.А.* Расчет и конструирование электромагнитных преобразователей для активации жидких систем: Учебно-методическое пособие. Томск: ТПУ, 2018. 102 с.
9. *Loskutova Iu.V., Yudina N.V.* // AIP Conference Proceeding. 2018. V. 2051. P. 020171. <https://doi.org/10.1063/1.5083416>