

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/KhUR2022396

EDN: WGDAWE

Исследование процесса коксообразования SARA фракций методом термогравиметрии

Г. С. ПЕВНЕВА, Н. Г. ВОРОНЕЦКАЯ, М. А. КОПЫТОВ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

(Поступила 04.03.22; после доработки 12.05.22)

Аннотация

Изучен процесс коксообразования на примере SARA фракций – насыщенных (S) и ароматических (A) углеводородов, смол (R) и асфальтенов (A) – нафтеновой и метановой нефтей методом термогравиметрии. Изученные нефти характеризуются как тяжелые, высокосернистые, высокосмолистые и содержат значительное количество асфальтенов. Они различаются по содержанию смол, асфальтенов, серы, фракций НК (начало кипения)–360 °С. Термогравиметрический анализ проводили при нагреве образцов от 25 до 650 °С со скоростью 10 °С/мин в среде аргона. Показано, что выход коксообразных продуктов уплотнения (кокса) зависит от состава и структуры SARA фракций. При термическом анализе фракций насыщенных и ароматических углеводородов и смол нафтеновой нефти выход кокса ниже, чем для аналогичных фракций метановой нефти. При термическом анализе асфальтенов нафтеновой нефти твердых продуктов образуется больше, чем для асфальтенов метановой нефти. Приведены экспериментальные и расчетные данные по выходу кокса при термическом анализе модельных смесей. Установлено, что образование кокса при термическом анализе модельных смесей не является прямой функцией аддитивного вклада каждого из компонентов смеси.

Ключевые слова: коксообразование, термогравиметрия, насыщенные и ароматические углеводороды, асфальтены, смолы

ВВЕДЕНИЕ

Нежелательными побочными продуктами при термическом и каталитическом крекинге тяжелого углеводородного сырья являются коксообразные продукты уплотнения (кокс), нерастворимые в органических растворителях. Дезактивация металлических катализаторов коксом в результате потери активной поверхности при формировании на ней водорододефицитных углеродистых остатков по-прежнему остается одной из основных проблем нефтепереработки.

Важным аспектом при создании современных процессов термической переработки тяжелого углеводородного сырья является понимание роли SARA компонентов (насыщенные (S) и

ароматические (A) углеводороды, смолы (R) и асфальтены (A) – Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes, SARA) в образовании кокса при термическом воздействии.

Направленность термических превращений зависит как от природы исходного объекта, так и от компонентного состава исходной смеси [1, 2].

Изучению роли асфальтенов в процессе коксообразования, кинетики разложения посвящен ряд исследований [3–8]. Вклад других классов нефтяных компонентов рассматривается в работах [9–13]. Следует учитывать, что алканы, цикланы и арены в результате глубоких термических превращений также принимают участие в процессе коксообразования [14–16].

Поэтому исследования зависимости образования кокса от химической структуры нефтяных компонентов и от условий процесса являются актуальными.

Цель работы – исследование процесса коксообразования SARA фракций тяжелых нефтей нафтенного и метанового типов и модельных смесей на их основе методом термogrавиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектами исследования служили нефти Усинского месторождения (Республика Коми) и Зюлеевского месторождения (Республика Татарстан). Обе нефти характеризуются как тяжелые, высокосернистые, высокосмолистые и содержат значительное количество асфальтенов (табл. 1). По химической природе усинская нефть является нафтенной, зюлеевская – метановой (рис. 1) [17]. Нефти различаются по содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов, серы, фракции НК (начало кипения)–360 °С. Суммарное количество смол и асфальтенов в зюлеевской нефти превышает таковое в усинской нефти в 1.9 раза. Содержание серы в метановой зюлеевской нефти выше, чем в нафтенной усинской в 2.3 раза.

Методика выделения компонентов нефти (SARA-анализ)

Основными компонентами нефтей и нефтепродуктов являются фракции насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов (SARA).

SARA-анализ основан на разделении нефти на насыщенные и ароматические углеводороды (НУВ и АУВ соответственно), смолы и асфальтены по их растворимости и полярности. Клас-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика объектов исследования

Показатель	Нафтенная нефть	Метановая нефть
Плотность, кг/м ³	967	940
Фракция НК ^а –360 °С, мас. %	33.0	30.8
Сера общая, мас. %	2.0	4.5
Смоли, мас. %	18.0	28.1
Асфальтены, мас. %	8.1	12.2
Масла, мас. %, в т. ч.:	73.9	59.7
Насыщенные углеводороды	25.3	21.6
Ароматические углеводороды	48.6	38.1

^а Начало кипения.

сическая схема SARA-анализа включает в себя: осаждение асфальтенов, выделение насыщенных и ароматических углеводородов и смол [18, 19].

Для выделения асфальтенов пробу нефти разбавляли 40-кратным избытком *n*-гексана. Гексановый раствор выдерживали в темном месте в течение суток. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, помещали в бумажный патрон. В аппарате Сокслета асфальтены промывали горячим *n*-гексаном для удаления соосажденных масел и смол. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала *n*-гексаном экстрагировали масла (концентрат НУВ и АУВ), а затем смесью бензола и этанола (1 : 1 по объему) – смолы. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянной массы определяли соответственно содержание масел и смол. Масла разделяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле на фракции НУВ и АУВ. Разделение масел контролировали методами УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

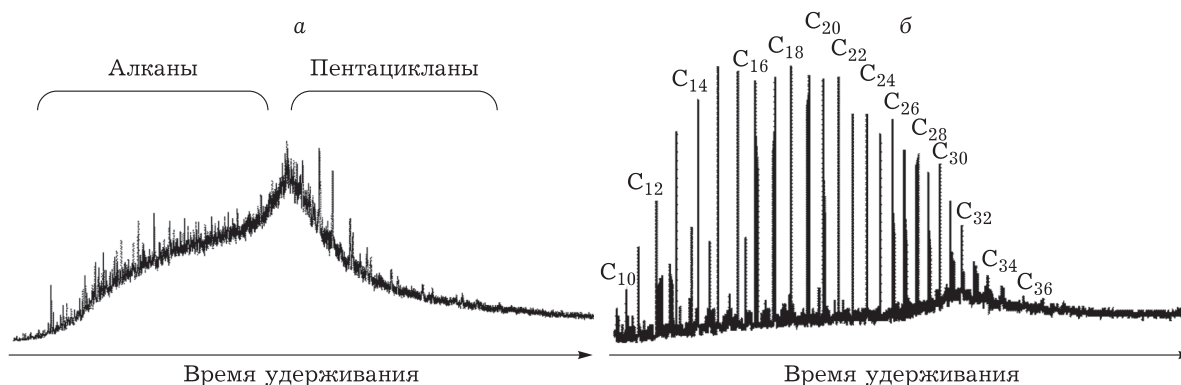


Рис. 1. Хроматограммы нефтей Усинского (а) и Зюлеевского (б) месторождений.

Методы исследования

Термогравиметрический анализ образцов выполняли с помощью дериватографа Q-1000 системы Паулик–Паулик–Эрдей (МОМ, Венгрия). Навеску образца брали в количестве 100 мг, испытания проводили в инертной атмосфере (аргон, скорость подачи 50 мл/мин) со скоростью нагрева печи 10 °С/мин от комнатной температуры до 650 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованию методом термогравиметрии подвергались фракции НУВ, АУВ, масел, смол и асфальтенов.

Фракция НУВ нафтовой нефти представлена преимущественно углеводородами циклического строения: моно-, би-, три-, тетра- и пентацикланами. Ввиду их многообразия и близости физических характеристик они элюируются при хроматографическом анализе в виде широкого “нафтового горба”, на фоне которого могут прослеживаться пики алканов или иных соединений (рис. 2, а). Во фракции НУВ метановой нефти преобладают алканы нормального

строения (см. рис. 2, б). В составе фракции АУВ нафтовой нефти наряду с алкилзамещенными моно-, би- и триаренами присутствуют в значительном количестве нафтозамещенные ароматические соединения – тетралины, флуорены (см. рис. 2, в). Во фракции АУВ метановой нефти преобладают алкилзамещенные бензолы, нафталины, фенантрены (см. рис. 2, г).

Молекулы смол нафтовой и метановой нефтей являются двухблочными и имеют близкие значения молекулярных масс (812 и 827 а.е.м. соответственно) [2, 20]. Их полициклические ядра в среднем состоят из 4 ароматических колец, но в смолах метановой нефти содержание нафтовых колец выше и составляет 6, против 5 в смолах нафтовой нефти. Содержание серы в смолах метановой зюлеевской нефти достигает 7.2 %, а в смолах нафтовой усинской – 2.9 %.

Асфальтены нафтовой нефти имеют молекулярную массу 1400 а.е.м., состоят в среднем из 3 структурных блоков [6]. Каждый структурный блок асфальтенов представляет собой полициклоароматическое ядро, содержащее 11 ароматических и 5 нафтовых колец, а также алифатические цепочки с 30 атомами углерода. Асфальтены метановой нефти более крупные [20]. Их молекулярная масса равна 1800 а.е.м. Они

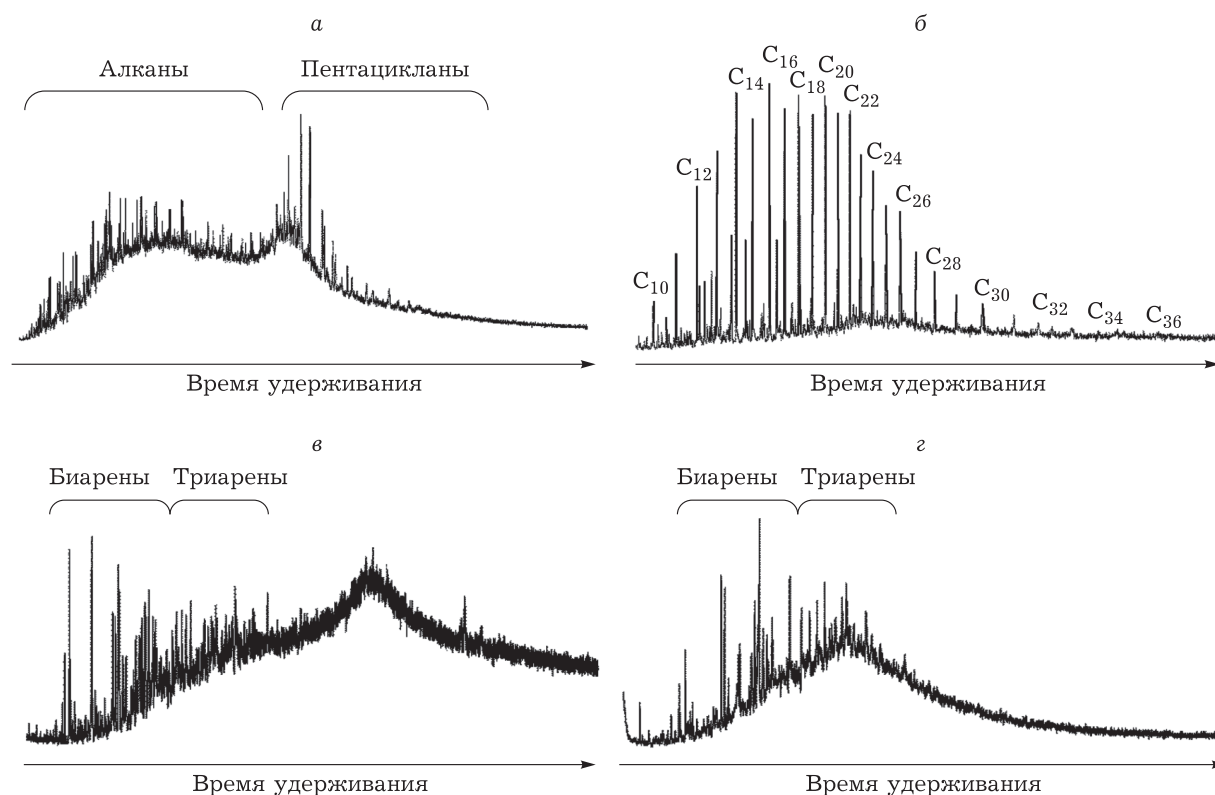


Рис. 2. Хроматограммы фракций насыщенных и ароматических углеводородов нафтовой (а, в) и метановой (б, г) нефтей соответственно.

ТАБЛИЦА 2

Состав модельных смесей

Смесь	Соотношение компонентов	
	Нафтенная нефть	Метановая нефть
Мс	НУВ/АУВ = 1 : 1.9	НУВ/АУВ = 1 : 1.8
Мс + См	Мс/См = 4.1 : 1	Мс/См = 2 : 1
Мс + А	Мс/А = 9.1 : 1	Мс/А = 5 : 1
См + А	См/А = 2.2 : 1	См/А = 2.3 : 1
Мс + См + А	Мс/См/А = 9.1 : 2.2 : 1	Мс/См/А = 5 : 2 : 1

Примечание. Здесь и в табл. 4: Мс – масла; См – смолы; А – асфальтены; НУВ и АУВ – насыщенные и ароматические углеводороды соответственно.

состоят из 4 структурных блоков, в каждом из которых содержится 13 ароматических и 9 нафтенных колец, длина алифатических цепочек составляет 35 атомов углерода. В асфальтенах метановой нефти содержание серы составляет 7.7 %, а в нафтенной – 3.9 %.

Для исследования были приготовлены модельные смеси, представляющие собой смесь масел и смол (Мс + См), масел и асфальтенов (Мс + А), смол и асфальтенов (См + А). Масла рассматривались как смесь насыщенных и ароматических углеводородов (НУВ + АУВ), а нефть – как смесь масел, смол и асфальтенов (Мс + См + А). Для приготовления смесей Мс + См, Мс + А и См + А использовали количество компонентов в том же соотношении, в каком они содержатся в исходных нефтях. Состав модельных смесей приведен в табл. 2.

Термограммы (ТГ-кривые) компонентов нафтенной и метановой нефтей и их модельных смесей приведены на рис. 3, а, в и б, г соответственно. Максимальная потеря массы образцов НУВ для обеих нефтей наблюдается при 310–330 °С. Она обусловлена как термической деструкцией, так и испарением исходных компонентов. Минимальная скорость потери массы фракций НУВ наблюдается при 450–490 °С и связана с процессами коксования. ТГ-кривые образцов АУВ в отличие от образцов НУВ “находятся выше”, что объясняется их более высокой термической стабильностью и более высокой температурой кипения исходных компонентов. Наибольшая потеря массы образцов смол и асфальтенов наблюдается в области от 450 до 500 °С, где преобладают процессы деструкции компонентов. В области выше 500 °С потери массы образцов заметно снижаются и начинают преобладать реакции дегидрирования с образованием ароматических структур и конденсации.

Термограммы модельных смесей Мс + А, Мс + См и Мс + См + А для каждой нефти имеют схожий вид в интервале от 150 до 460 °С, что обусловлено высоким содержанием масел (от 73.9 до 91.9 мас. %). При этом выход кокса при температуре 650 °С существенно варьируется – от 3 до 24 мас. %.

Таким образом, различия в составе фракций насыщенных и ароматических углеводородов, структуре смол и асфальтенов нафтенной и метановой нефтей обуславливают и различное поведение этих фракций при термическом анализе.

Выход твердых продуктов уплотнения (кокса), образующихся при термическом анализе SARA фракций приведен в табл. 3. Видно, что при термическом анализе фракций НУВ, АУВ и смол нафтенной нефти кокса получается значительно меньше, чем для аналогичных фракций метановой нефти. Но выход кокса при термическом анализе асфальтенов нафтенной нефти выше, чем для асфальтенов метановой нефти.

Выход кокса при термогравиметрии компонентов нефтей нафтенного и метанового типов увеличивается в ряду: НУВ → АУВ → смолы → асфальтены (см. табл. 3). Аналогичная закономерность по выходу кокса при термическом анализе SARA фракций показана в работе [10].

В табл. 4 представлены экспериментальные и расчетные данные по выходу кокса при термическом анализе модельных смесей. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при термическом анализе смесей НУВ + АУВ, Мс + А и Мс + См + А нафтенной нефти образуется больше кокса по сравнению с аналогичными смесями метановой нефти. В процессе термического анализа смеси Мс + См нафтенной нефти кокса образуется меньше, чем для этой же смеси метановой нефти. Выход кокса при термическом анализе смесей См + А нафтенной и метановой нефтей близок.

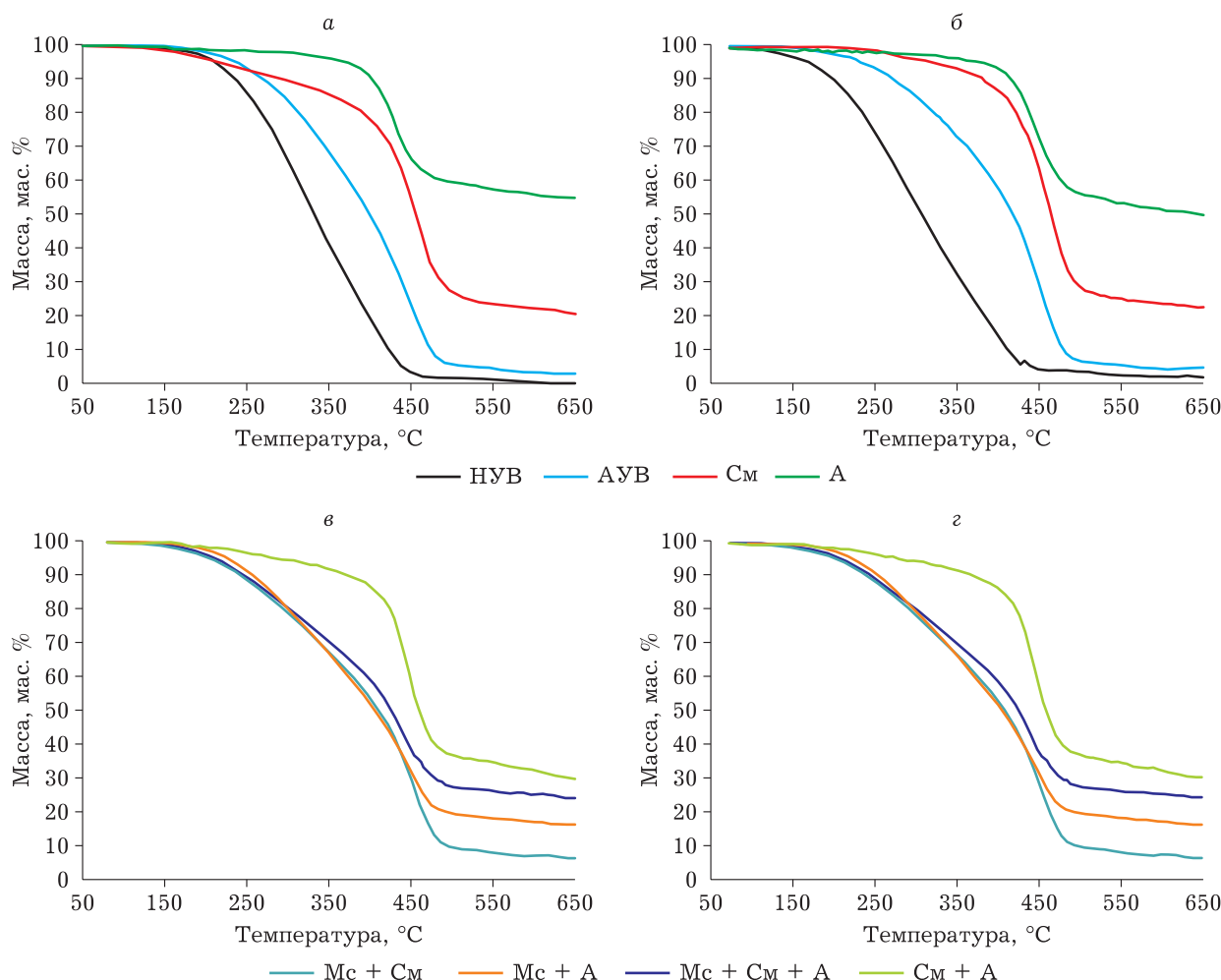


Рис. 3. Термограммы SARA фракций нафтовой (а, в) и метановой (б, г) нефтей и их смесей. НУВ, АУВ – насыщенные и ароматические углеводороды соответственно; См – смолы; А – асфальтены; Мс – масла.

Теоретические расчеты по выходу кокса были проведены с допущением того, что при разложении смесей каждый из ее компонентов будет вносить аддитивный вклад в образование кокса. Расчет проводился с учетом содержания каждого компонента в смеси и выхода кокса при термогравиметрии каждого компонента.

$$X_{\text{см}} = X_1 C_1 + X_2 C_2$$

ТАБЛИЦА 3

Выход кокса, образующегося при термическом анализе SARA фракций

SARA фракция	Выход кокса, мас. %	
	Нафтовая нефть	Метановая нефть
Насыщенные углеводороды	>0.1	1.4
Ароматические углеводороды	2.8	4.2
Смолы	20.8	22.1
Асфальтены	54.9	49.4

где $X_{\text{см}}$, X_1 , X_2 – выход кокса при термическом анализе смеси, 1-го и 2-го компонентов соответственно; C_1 , C_2 – содержание 1-го и 2-го компонентов в смеси соответственно.

Сопоставительный анализ расчетных и экспериментальных данных по выходу кокса при термогравиметрии смесей позволил оценить взаимное влияние компонентов на направленность их термических превращений. Из табл. 4 видно, что экспериментальные и расчетные значения выхода кокса различаются. Для смесей НУВ + АУВ, Мс + См метановой нефти, а также для смеси Мс + См нафтовой нефти экспериментальные выходы кокса ниже, чем расчетные. Для смесей НУВ + АУВ, Мс + А и Мс + См + А нафтовой нефти и смесей Мс + А и Мс + См + А метановой нефти экспериментальные выходы кокса выше, чем расчетные. При термогравиметрии смесей См + А обеих нефтей экспериментальные и расчетные значения выходов кокса

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные и расчетные значения выхода кокса, образующегося при термическом анализе модельных смесей

Компоненты нефти	Содержание кокса, мас. %			
	Нафтенная нефть		Метановая нефть	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
НУВ + АУВ	2.5	1.9	1.0	3.2
Мс + См	3.1	5.3	7.9	9.2
Мс + А	16.2	6.2	12.1	11.0
См + А	30.0	31.5	29.9	30.4
Мс + См + А	24.3	9.6	18.8	14.1

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

сопоставимы. Это указывает на то, что в присутствии углеводородов разных классов меняется направленность их превращений, что обуславливает различия экспериментальных и расчетных значений по выходу кокса при термическом анализе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс коксообразования SARA фракций (насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов) нафтенной и метановой нефтей методом термогравиметрии. Показано, что выход кокса при термических превращениях фракций насыщенных и ароматических углеводородов и смол нафтенной нефти значительно ниже, чем при термическом анализе этих же фракций метановой нефти. Но при термическом анализе асфальтенов нафтенной нефти кокса образуется больше, чем для асфальтенов метановой нефти. Различия в составе фракций насыщенных и ароматических углеводородов, а также в структуре смол и асфальтенов нафтенной и метановой нефтей обуславливают разное поведение этих фракций при термическом анализе.

Определен выход кокса при термическом анализе модельных смесей и рассчитан его теоретический выход. Показано, что выход кокса не является прямой функцией аддитивного вклада каждого из компонентов смеси в его образование. Направленность термических превращений нефтяных компонентов зависит от химической природы исходного объекта.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН по проекту № FWRN-2021-0005, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Антипенко В. Р., Баканова О. С., Кашапов Р. С. Характеристика термической устойчивости масел природных битумов и нефтей // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 5. С. 152–160.
- 2 Певнева Г. С., Воронецкая Н. Г., Корнеев Д. С., Головкин А. К. Взаимное влияние смол и углеводородов на направленность их термических превращений // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 4. С. 479–486.
- 3 Douda J., Alvarez R., Navarrete Bolaños J. Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application // Energy Fuels. 2008. Vol. 22, No. 4. P. 2619–2628.
- 4 Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of asphaltene chemical structural modification induced by thermal treatments // Energy Fuels. 2009. Vol. 23, No. 9. P. 4486–4495.
- 5 Boytsova A., Kondrasheva N., Ancheyta J. Pyrolysis kinetics of heavy oil asphaltenes under steam atmosphere at different pressures // Energy Fuels. 2018. Vol. 32, No. 2. P. 1132–1138.
- 6 Воронецкая Н. Г., Певнева Г. С., Корнеев Д. С., Головкин А. К. Влияние асфальтенов на направленность термических превращений углеводородов тяжелой нефти // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 2. С. 183–191.
- 7 Pham H. H., Nguyen N. T., Go K. S., Park S., Nho N. S., Kim G. T., Lee C. W., Felix G. Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene // Catalysis Today. 2020. Vol. 353. P. 112–118.
- 8 Korneev D. S., Pevneva G. S., Voronetskaya N. G. Effects of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermal decomposition processes // Petroleum Chemistry. 2021. Vol. 61, No. 2. P. 152–161.
- 9 Alvarez E., Marroquín G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Díaz J. A. I. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions // Fuel. 2011. Vol. 90, No. 12. P. 3602–3607.
- 10 Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M. A. Study on thermal cracking of Kuwaiti heavy oil (vacuum residue) and its SARA fractions by NMR spectroscopy // Energy Fuels. 2014. Vol. 28, No. 7. P. 4321–4332.
- 11 Varfolomeev M. A., Galukhin A., Nurgaliev D. K., Kok M. V. Thermal decomposition of Tatarstan Ashal'cha heavy crude oil and its SARA fractions // Fuel. 2016. Vol. 186. P. 122–127.
- 12 Hao J., Che Y., Tian Y., Li D., Zhang J., Qiao Y. Thermal cracking characteristics and kinetics of oil sand bitumen

- and its SARA fractions by TG-FTIR // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 2. P. 1295–1309.
- 13 Che Y., Wang Q., Huo J., Tian Y. Determination of the sensitive fractions for vacuum residue high temperature fast pyrolysis // *Fuel*. 2021. Vol. 299. Art. 120903.
- 14 Wiehe I. A. A phase-separation kinetic model for coke formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. P. 2447–2454.
- 15 Cardozo S. D., Schulze M., Tykwinski R. R., Gray M. R. Addition reactions of olefins to asphaltene model compounds // *Energy Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 3. P. 1494–1502.
- 16 Lai L., Gudiyella S., Liu M., Green W. H. Chemistry of alkylaromatics reconsidered // *Energy Fuels*. 2018. Vol. 32, No. 4. P. 5489–5500.
- 17 Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
- 18 ASTM D 4124–09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2009. 8 p.
- 19 Сафина И. Р., Ибрагимова Д. А., Яушев Э. А., Хисмиев Р. Р. Применение метода SARA-анализа для характеристики нефтяных дисперсных систем // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17, № 24. С. 212–213.
- 20 Певнева Г. С., Воронецкая Н. Г. Углеводородный состав продуктов крекинга тяжелых нефтей различной химической природы // *Материалы XI Международ. конф. “Химия нефти и газа”, посвященной 50-летию ИХН СО РАН*. Томск, 28 сентября–2 октября 2020. CD-ROM. С. 128.