

УДК 66.084:547.912

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ И В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ ДОБАВОК

В.В. Савельев, А.К. Головкин

Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: savel@ipc.tsc.ru

Проведены эксперименты по механодеструкции асфальтенов, выделенных из асфальтитов, в среде воздуха, аргона и пропан-бутановой смеси, а также в присутствии твердых добавок – поликристаллического кварца и гематита. Определены степень механодеструкции асфальтенов, вещественный и групповой составы образующихся продуктов при механообработке. Показано, что наибольшая степень механодеструкции асфальтенов более 90 мас. % наблюдается в среде аргона и в присутствии поликристаллического кварца. В присутствии кварца образуется больше смолистых, а в присутствии гематита – асфальтеновых веществ. Масляная часть, полученная при механообработке асфальтенов, преимущественно состоит из насыщенных и полиароматических углеводородов.

Ключевые слова:*Механодеструкция, асфальтены, смолы, углеводороды, гематит, кварц.***Key words:***Mechanodestruction, asphaltenes, resins, hydrocarbons, hematite, quartz.*

Увеличение потребительского спроса в качественных и экологически безопасных углеводородных топливах и маслах, а также необходимость вовлечения в нефтепереработку малоиспользуемого углеродсодержащего сырья (тяжелые нефти, мазут, угли, торф и др.) ставит задачу по разработке эффективных нетрадиционных способов получения синтетических топлив, органических продуктов и углеродных материалов. Одним из перспективных способов глубокой переработки углеродсодержащего сырья является его механообработка (МО). При механоактивации органического вещества возможно протекание процессов, способствующих получению жидких топлив из твердых каустобиолитов: тонкое измельчение, активация микрочастиц, образование водорода и последующая гидрогенизация углеводородного сырья. Исследования особенностей влияния механохимического воздействия на отдельные нефтеподобные компоненты, таких как асфальтены, смолы, из которых преимущественно и состоят твердые горючие ископаемые, позволят повысить эффективность применения механохимии при переработке тяжелого нефтяного сырья [1, 2].

Цель работы – изучение особенностей превращения асфальтенов в условиях механического воздействия в атмосфере газов различной природы и присутствии твердых добавок.

Асфальтены являются основными структурными единицами каменных углей, многих природных битумов и тяжелых нефтяных остатков, а также их термических продуктов [3, 4]. Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты органического вещества и изучение их деструкции с образованием веществ с меньшей молекулярной массой представляет как, практический, так и научный интерес.

Объектами исследования служили асфальтены, выделенные из асфальтитов месторождений Рафаэлиты (Р-03) и Торибия (Т-05) (Южная Америка).

Подробные результаты исследований органической массы исходных асфальтитов приведены в [5, 6].

Ранее было найдено, что асфальтены из асфальтита Рафаэлиты состоят преимущественно из четырехблочных молекул. В блоках преобладают тетра- и пентациклические ароматические и нафтенковые структуры. Алифатические фрагменты представлены в небольшом количестве преимущественно в виде метильных заместителей при нафтенковых циклах. Асфальтены, выделенные из асфальтита Торибия, состоят из моно- и двухблочных молекул. В них наиболее распространены структуры из пяти и большего числа сконденсированных бензольных колец, также широко представлены нафтенковые структуры с длинными алифатическими заместителями, содержащими до 30 атомов углерода [5].

Механоактивацию (МА) асфальтенов проводили в течение 10 мин на установке АГО-2 (активатор гидравлический охлаждаемый). Частота вращения реакторов в переносном движении составляла 1820 мин⁻¹. Ускорение действующих тел составляло 60 g [7]. В качестве действующих тел использованы стальные шары диаметром 8 мм. Асфальтены в количестве 3 г помещали в реактор объемом ~100 см³, в который на треть объема загружались шары. Такая загрузка соответствует ударно-истирающему режиму работы и обеспечивает максимальное воздействие мелющих тел на исследуемый объект. После загрузки образцов асфальтенов реактор вакуумировали до 1·10⁻² Па и потом закачивали газ до давления 1...1,5 атм. В качестве газовой среды использовались следующие газы: воздух, аргон, пропан-бутановая смесь. Для повышения эффективности протекания механохимических процессов добавляли в реактор твердую фазу (гематит или кварц) в количестве 5 мас. % от навески асфальтенов.

Газообразные продукты реакций анализировали газохроматографическим методом на хроматогра-

фе «Хроматрон». Метод основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности. Образование газообразных продуктов при механодеструкции асфальтенов не превышало 1 мас. % от навески асфальтенов.

После механообработки содержимое реакторов выгружали и осаждали асфальтены избытком гексана. Количественное содержание выделившихся асфальтенов определяло их степень конверсии в жидкие продукты (мальтены).

Растворимые в гексане жидкие продукты – мальтены, разделяли на смолы и масла – группы углеводородов (УВ) (насыщенные, ароматические). Разделение проводилось методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия. Элюенты – последовательно гексан, смесь гексана с бензолом в соотношении 3:1, смолы вымывались смесью спирт-бензол (1:1). Полученные элюаты объединялись по группам на основании значений индексов удерживания, полученных методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» с люминофором, и ультрафиолетовых спектров.

В табл. 1 представлены результаты степени механодеструкции асфальтенов в зависимости от вида газов, в среде которых проводилась механообработка. Из приведенных данных видно, что наибольшая механодеструкция асфальтенов Р-03 наблюдается в среде воздуха и составляет 42,5 мас. %, а при обработке в среде аргона и пропан-бутановой смеси степень деструкции асфальтенов составляет 33,3 и 20,3 мас. % соответственно. Такая же закономерность выхода мальтенов проявляется и для асфальтенов Т-05.

Приведенные в табл. 1 данные также свидетельствуют о значительном влиянии природы твердой фазы на выход масляных компонентов при механоактивации асфальтенов, выделенных из асфальтитов Рафаэлит и Торибия. В одних и тех же условиях влияние кварца сказывается на механодеструкцию асфальтенов в большей степени по сравнению с гематитом. Возможно, это связано с внутренней кристаллической структурой минералов. Для кварца и гематита характерна тригональная сингония, однако виды симметрии у них разные (у кварца – тригонально-трапецеэдрический, у гематита – дитригонально-скаленоэдрический), что и обуславливает их различные физические свойства, в частности твердость минерала. Как известно, твердость является существенным критерием при осуществлении механохимических превращений [1]. Поэтому замена гематита на кварц в одинаковых условиях МО приводит к увеличению степени механодеструкции высокомолекулярных асфальтеновых структур более чем на 20 %.

Наибольшая механодеструкция асфальтенов наблюдается в среде аргона в присутствии кварца и составляет более 80 %. Гематит же способствует процессам механодеструкции асфальтеновых

структур, главным образом, в среде углеводородных газов – в присутствии пропан-бутановой смеси степень конверсии достигает 70 %.

Таблица 1. Вещественный состав продуктов и групповой состав углеводородов механообработки асфальтенов

Состав реакционной среды	Выход продуктов, мас. %				Содержание УВ в маслах, мас. %			
	Масла	Смолы	Мальтены	Асфальтены	НУВ	моноАУ	биАУ	полиАУ
Асфальтены Рафаэлит (Р-03)								
Воздух	17,4	25,1	42,5	57,5	31,2	9,6	22,6	36,6
Аргон	6,2	27,1	33,3	66,7	29,0	17,1	20,8	33,1
Смесь пропан-бутан	12,1	8,2	20,3	79,7	42,8	16,5	16,0	24,7
Воздух+Fe ₂ O ₃	13,9	35,0	48,9	51,1	27,6	10,5	21,8	40,1
Аргон+Fe ₂ O ₃	17,0	42,7	59,7	40,3	33,1	8,9	20,7	37,3
Пропан-бутан+Fe ₂ O ₃	23,4	43,4	66,8	33,2	39,9	11,2	17,6	31,3
Воздух+SiO ₂	19,0	57,8	76,8	23,2	31,7	11,4	22,2	34,7
Аргон+SiO ₂	28,8	55,7	84,5	15,5	41,2	7,8	19,2	31,8
Пропан-бутан+SiO ₂	19,7	41,6	61,3	38,7	42,1	12,3	17,5	28,1
Асфальтены Торибия (Т-05)								
Воздух	14,1	33,1	47,2	52,8	27,3	7,6	24,2	40,9
Аргон	8,0	28,6	36,6	63,4	28,8	11,0	20,5	39,7
Смесь пропан-бутан	10,7	14,5	25,2	74,8	34,2	11,3	22,6	31,9
Воздух+Fe ₂ O ₃	13,1	40,3	53,4	46,6	25,4	12,4	25,1	37,1
Аргон+Fe ₂ O ₃	20,8	43,9	64,7	35,3	27,3	15,4	27,1	30,2
Пропан-бутан+Fe ₂ O ₃	26,6	44,9	71,5	28,5	31,2	15,8	30,3	22,7
Воздух+SiO ₂	22,3	59,1	81,4	18,6	34,2	11,3	22,6	31,9
Аргон+SiO ₂	27,9	64,6	92,5	7,5	42,7	10,4	25,6	21,3
Пропан-бутан+SiO ₂	23,4	63,7	87,1	12,9	44,2	8,9	21,7	25,2

НУВ – насыщенные углеводороды, моноАУ – моно-, биАУ – би-, полиАУ – полиароматические углеводороды соответственно.

Вещественный состав продуктов механообработки асфальтенов, представленный в табл. 1, свидетельствует о сходном характере изменения степени конверсии и составе образованных конечных продуктов обоих асфальтенов в одинаковых условиях.

В вещественном составе жидких продуктов механообработанных асфальтенов во всех случаях отмечается преобладание смолистых компонентов, содержание которых превышает в 1,5...2 раза содержание масел и асфальтенов, особенно смолы доминируют в составе продуктов, полученных при МО с твердой фазой. Вероятно, это связано с механодеструкцией асфальтенов в заданных условиях с образованием смолистых компонентов. Хотя нельзя исключать и возможный процесс «механохимической модификации» асфальтеновых структур с получением «новых асфальтенов», характеризующихся большим сродством к гексану, что приводит

к увеличению выхода гексанорастворимых компонентов (смола и масел).

Существенное влияние на вещественный состав продуктов механодеструкции оказывает и газовая среда, в которой проводилась МА асфальтенов. Так, например, в ряду воздух – аргон – пропан-бутан содержание смол уменьшается с 25 до 8 мас. % в случае асфальтенов Рафаэлит, и с 33 до 14 мас. % – асфальтенов Торибия. Однако при механообработке асфальтенов в присутствии гематита в этом же ряду газов содержание смолистых компонентов увеличивается с 35 до 43 мас. % в случае асфальтенов Рафаэлит, и с 40 до 45 мас. % при МО асфальтенов Торибия.

Наибольшее содержание масел наблюдается в продуктах после механообработки асфальтенов обоих образцов в среде аргона с кварцем, которое достигает 28 мас. %, при этом количество асфальтенов заметно снижается и составляет не более 15 мас. %. Из проведенных экспериментов следует, что для генерирования углеводородных компонентов наиболее важным условием является природа твердой фазы. Установлено, что поликристаллический кварц в большей степени, чем гематит, способствует образованию низкомолекулярных углеводородов. Образованию УВ из асфальтенов при МО с добавкой гематита в большей степени способствует присутствие в реакторе смеси углеводородных газов (пропана и бутана): содержание УВ в продуктах достигает 19 мас. %.

Следует отметить, что в среде воздуха в отсутствии твердофазной добавки в реакционной системе углеводородов образуется почти в 2...3 раза больше, чем в среде аргона или смеси пропан-бутана. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях механического диспергирования наноагрегированных структур асфальтенов происходит их разрушение и частичное окисление кислородом воздуха с образованием менее стабильных соединений.

Групповой состав масляной части всех продуктов механообработки асфальтенов представлен насыщенными и полиароматическими углеводородными структурами, суммарное их содержание в маслах достигает 70 мас. %.

Максимальное образование насыщенных углеводородов (43 мас. %) наблюдается при МА асфальтенов в среде углеводородных газов, наличие твердой фазы при этом не играет существенной роли. Образование насыщенных углеводородов в случае асфальтенов Р-03 выше, чем при МА асфальтенов Т-05. Условия образования полиароматических УВ (полиАУ) наиболее благоприятны при МА асфальтенов Т-05, особенно в среде воздуха и аргона, содержание которых составляет от 34 до 42 мас. %. Присутствие кварца при МО асфальтенов в среде аргона, особенно в случае асфальтита Торибия снижает количество высококонденсированных ароматических структур до 21 мас. %. Также снижает количество высококонденсированных ароматических структур до

24 мас. % среда углеводородных газов при механодеструкции асфальтенов. Воздух, наоборот, препятствует образованию моноароматических углеводородов (моноАУ) и их содержание в маслах в этом случае минимально и не превышает 15 мас. %, однако при МА асфальтенов в воздушной среде отмечено наибольшее значение биароматических углеводородов – 22 и 24 мас. % для асфальтенов Р-03 и Т-05 соответственно. Концентрация в продуктах биароматических углеводородов (биАУ) снижается при МО асфальтенов Рафаэлит в среде газов в ряду: воздух, аргон, пропан-бутановая смесь с 21 до 17 % независимо от типа вводимой твердофазной добавки. Обратная зависимость наблюдается для асфальтитов, выделенных из асфальтенов Торибия. При их МО в присутствии гематита содержание гомологов нафталина увеличивается в ряду газовой среды: воздух, аргон, пропан-бутановая смесь.

В табл. 2 приведены результаты анализов газообразных продуктов, проведенных сразу после механоактивации асфальтенов без твердофазной добавки. Высокое содержание водорода (более 90 об. %), необходимого для гидрирования молекул и образующихся при их механодеструкции радикалов, наблюдается в среде воздуха [8].

Таблица 2. Состав газообразных продуктов механообработки асфальтенов, об. %

Среда при МА	H ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀
Асфальтены Рафаэлит (Р-03)						
Воздух	91,4	7,4	0,2	0,7	0,2	0,1
Аргон	84,3	12,1	1,0	0,2	1,1	1,3
Смесь пропан-бутан	60,6	19,5	0,8	11,0	5,0	3,1
Асфальтены Торибия (Т-05)						
Воздух	87,8	4,3	0,4	3,4	1,5	2,6
Аргон	79,3	8,2	2,5	3,2	2,7	4,1
Смесь пропан-бутан	53,7	17,8	0,6	12,1	6,4	9,4

Очевидно, что этот водород – «внутренний», т. е. выделившийся при деструкции асфальтенов в результате реакций диспропорционирования полиароматических структур [9], что следует из сравнения его концентрации в продуктах, полученных в среде воздуха и аргона, с содержанием в продуктах, полученных в среде пропан-бутана.

В ряду применяемых при МО асфальтенов газовых сред: воздух, аргон, пропан-бутановая смесь содержание свободного водорода в реакционной смеси снижается, но в то же время увеличивается содержание метана с 4 об. % в среде воздуха до 19 об. % в присутствии пропан-бутана. Высокое содержание в продуктах метана указывает на протекание реакций отрыва периферийных СН₃-групп и деструкции алкильных фрагментов молекул асфальтенов (подтверждается высокой концентрацией метана в продуктах, полученных в среде воздуха и аргона), а также на деструкцию пропана и бутана [10]. Аналогично изменяется содержание этана в

газовых средах после МО, причем образование этана происходит более интенсивно при обработке асфальтенов Торбия.

Выводы

Деструкция высокомолекулярных нефтяных компонентов — асфальтенов при механообработке существенно зависит от физико-химических свойств твердой фазы и газовой среды, в которых осуществляется обработка. Наибольшая степень деструкции достигается в среде аргона в присутствии поликристаллического кварца, в продуктах содержание асфальтенов составляет не более 7 мас. %. Проведение механообработки асфальтенов в среде воздуха и аргона способствует образованию преимущественно смолистых веществ, содержание ко-

торых в продуктах достигает 60 мас. %. Введение в реакционную смесь поликристаллического кварца увеличивает деструкцию молекул асфальтенов с образованием смол.

Углеводородный состав продуктов деструкции асфальтенов представлен преимущественно насыщенными и полиароматическими углеводородами. Кварц способствует образованию насыщенных углеводородов при механодеструкции асфальтенов, в то время как в присутствии гематита масла обогащены углеводородами, в структуру которых входит три- и более ароматических кольца.

Работа выполнена в рамках программы СО РАН № 5.1.4.8 «Исследование устойчивости и закономерностей превращений углеродсодержащих газов и компонентов каустобиолитов (нефтей, битумов, углей, торфа и др.) под воздействием электрической, механической и магнитной энергии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1986. — 305 с.
2. Орфанова М.Н. Влияние механоактивации на преобразование нефтяных углеводородов // Обработка дисперсных материалов и сред: Период. сб. научных трудов / под ред. З.Р. Ульберга. — Одесса: НПО «ВОТУМ», 2001. — Вып. 11. — С. 101–104.
3. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. — М.: Наука, 1979. — 270 с.
4. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. — 171 с.
5. Савельев В.В. Вискозосернистые асфальтиты Аргентины // Химия твердого топлива. — 2007. — № 2. — С. 33–41.
6. Савельев В.В. Термическое ожигание природных асфальтитов // Химия твердого топлива. — 2007. — № 4. — С. 50–56.
7. Гамолин О. Е. Механохимическая конверсия газообразных нефтяных углеводородов в системах газ — твердое тело // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — Т. 13. — С. 165–172.
8. Галкина А.А. Влияние среды на деструкцию полимеров регулярного строения // Переработка углей для получения синтетических топлив: Сб. научных трудов ИГИ / под ред. А.А. Кричко. — М.: ИОТТ, 1986. — С. 34–44.
9. Шипко М.Л. Сопоставление процессов термообработки барзасского сапропелекса и бурого угля в различных газовых средах // Химия в интересах устойчивого развития. — 2007. — № 15. — С. 701–707.
10. Хренкова Т.М. Влияние диспергирования в среде водорода на строение бурого угля // Переработка углей для получения синтетических топлив: Сб. научных трудов ИГИ / под ред. А.А. Кричко. — М.: ИОТТ, 1986. — С. 76–82.

Поступила 16.03.2010 г.