

## ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ АСФАЛЬТИТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

**В. В. Савельев\*, А. К. Головки**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти  
Сибирского отделения РАН, г. Томск, Россия*

\*savel@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 8.02.2010 г.

Исследованы процессы термодеструкции асфальтитов Рафаэлит и Торибиа в присутствии воды, бензола, тетралина и этанола, находящихся в сверхкритическом состоянии. Существенную роль при термодеструкции играет природа растворителя — максимальная конверсия обоих асфальтитов (99 % мас.) в жидкие продукты достигается в среде тетралина. В водной среде образуется не более 70 % синтетической нефти от массы асфальтитов. Основными компонентами жидких продуктов являются высокомолекулярные соединения — смолы и асфальтены, суммарное содержание которых составляет более 60 % мас. В среде тетралина и этанола образуется не более 40 % асфальтеновых структур, 33 % смол и 40 % мас. масел. Во всех опытах основными компонентами масел являются насыщенные углеводороды (УВ) и полиароматические структуры. Высокое содержание предельных и полиароматических УВ в продуктах крекинга асфальтитов является, вероятнее всего, результатом процессов гидрогенизационной деструкции и растворения органической массы асфальтита.

**Ключевые слова:** асфальтит, термолиз, асфальтены, смолы, масла, сверхкритические флюиды.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди проблем, стоящих перед человечеством, наиболее острыми являются экологические и энергетические, которые имеют прямое отношение к химии и технологии переработки нетрадиционных источников углеводородов. В частности, уголь, горючие сланцы, природные битумы, тяжелые нефти и их остатки сегодня используются в незначительной степени и преимущественно в энергетических целях с низким КПД и высокими экологическими рисками. Совершенно очевидно, что в недалеком будущем возникнет необходимость в более широком и рациональном использовании этих видов сырья — и не только в энергетических целях, но и в качестве источника ценных химических продуктов.

Одним из перспективных и экологически безопасных способов переработки твердых или вязких горючих ископаемых является термическая деструкция с использованием сверхкритических флюидов (СКФ). Использование СКФ для переработки тяжелого нефтяного сырья, битумов и углей имеет ряд преимуществ, например, в сравнении с обычными процессами ожигения. Во-первых, сочетание высокой, близкой к жидкостям, плотности и низкой, как у газов, вязкости, характерное для сверхкритического (СК) состояния, делает возможным легко разделять тонкодисперсные частицы (минеральная часть, нерастворенное органическое

вещество) и раствор лабильной части органического вещества (ОВ). Во-вторых, вследствие более высокой растворимости углеводородов в СКФ по сравнению с обычными растворителями удастся значительно повысить конверсию нетрадиционного углеродсодержащего сырья в жидкие и газообразные продукты [1]. Таким образом, СК условия резко изменяют как термодинамические, так и транспортные свойства реакционной системы, что, в свою очередь, приводит к качественным и количественным изменениям характера и механизма протекания процесса деструкции ОВ.

Целью данной работы являлось исследование процессов термической деструкции асфальтитов в среде СКФ разной химической природы.

Выбор воды в качестве жидкой среды при термоллизе определялся ее физико-химическими свойствами. Известно, что при переходе воды в СК состояние резко возрастает ее растворяющая способность по отношению к органическим веществам, при этом растворимость неорганических веществ резко падает [2]. При температуре воды выше критической изменением давления можно получить высокую ее плотность, при которой она становится эффективной средой для распределения тепла по всему объему органического вещества, устраняя локальные перегревы, приводящие к коксообразованию. Для процессов в СК воде характерны высокая частота столкновения молекул реагентов и свободно-радикальный механизм реакций. Сверхкритическая вода не только выступает в роли растворителя и среды для осуществления процесса пиролиза, но и проявляет химическую активность, в частности, в процессах окисления, гидратации и гидрирования.

Выбор бензола для термодеструкции органического вещества асфальтита объясняется малой реакционной способностью ароматического углеводорода по отношению к образующимся фрагментам асфальтита, вследствие чего можно получать «нативную» картину образования и распределения пиропродуктов исследуемого органического вещества.

Тетралин является широко распространенным гидроароматическим растворителем, применяющимся в экспериментах по ожижению твердых каустобиолитов, например, асфальтитов, углей и др.

Этанол в чистом виде в качестве реакционной среды при термодеструкции ОВ стали применять сравнительно недавно; ранее использовали в основном спиртовые растворы щелочей. Однако в последнее время при определенных условиях были получены результаты по гидрированию ароматических соединений в среде низших спиртов и без участия щелочных катализаторов [3].

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовались образцы асфальтитов, добываемых на месторождениях, расположенных в предгорьях Анд в провинциях Мендоса и Неукен (Аргентина). Пробы отобраны на площадях Рафаэлиты и Торибия (R-03 и T-05 соответственно). Более подробно состав и структура асфальтитов описаны в [4].

Эксперименты по крекингу асфальтитов проводились в стационарном режиме. В микроавтоклав из нержавеющей стали объемом 15 см<sup>3</sup> вносили порции асфальтитов R-03 или T-05 массой 3 г, добавляли около 7 мл растворителя (вода, бензол, тетралин или этанол), нагревали реакционный сосуд при равномерном повышении температуры печи со скоростью 10 град/мин до критической температуры выбранного растворителя и выдерживали при этой температуре в течение часа.

Необходимое критическое давление обеспечивало собственное давление насыщенных паров растворителя.

По завершении процесса термолиза асфальтитов реактор быстро охлаждали и разгружали. Газообразные продукты анализировали газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматрон». Анализ проводился в изотермическом режиме параллельно на двух колонках. Водород, кислород, азот и метан определяли на наполненной цеолитом СаА колонке (фракция 0,25—0,50 мм, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм) при 293 К; скорость газа-носителя (аргон) — 30 см<sup>3</sup>/мин. Углеводороды и диоксид углерода определяли на колонке длиной 7 м, диаметром 3 мм с неподвижной фазой ТЭГМ (триэтиленгликольдибутират) на сферохроме при 343 К; скорость газа-носителя (гелий) — 30 см<sup>3</sup>/мин. В обоих случаях применялся детектор по теплопроводности. Количественный анализ газа проводили методом внутренней нормализации.

Жидкую фазу отделяли фильтрованием от твердого остатка; последний тщательно промывали хлороформом, сушили и взвешивали. Полученный раствор объединяли с фильтратом и от смеси отгоняли и хлороформ, и растворитель, использованный при заполнении реактора.

Суммарную степень превращения в этих экспериментах определяли как разность между количествами первоначально загруженного асфальтита и полученного твердого остатка.

Жидкие продукты термолиза (пиролизат) наносили на силикагель АСК, смесь загружали в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали углеводородные компоненты *n*-гексаном, смолы — смесью спирт—бензол (в соотношении 1:1) и сумму высокомолекулярных гетероорганических соединений — асфальтенов и карбенов (А + К) — хлороформом. Количественное определение содержания различных групп компонентов осуществляли весовым методом.

Групповой состав масляной (углеводородной) части определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с использованием стеклянных колонок, заполненных оксидом алюминия II степени активности по шкале Брокмана. Соотношение масс адсорбента и масел составляло 80 : 1. Углеводороды элюировали гексаном, смолы — смесью гексана с бензолом в соотношении 3 : 1. Групповой состав углеводородов определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» с люминофором UV 254 нм и с использованием стандартной смеси маркеров-углеводородов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения суммарной конверсии асфальтитов в условиях обработки СК растворителями-реагентами приведены в таблице 1.

Несмотря на довольно широкий температурный разброс по критическим температурам от 250 до 450 °С, из данных таблицы 1 видно, что существенную роль играет природа используемого растворителя. Наименьшая конверсия в жидкие и газообразные продукты наблюдалась в присутствии воды — не более 70 % от органической массы асфальтита (ОМА).

Наибольшая степень превращения асфальтитов наблюдается при термолизе в присутствии тетралина — практически полностью вся ОМА подверглась ожигению.

Для перевода этанола в СК состояние достаточно 250 °С, однако уже при этой температуре в течение часа асфальтиты генерируют до 85 % мас. жидких продуктов.

**Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических флюидах**

Бензол при температуре 300 °С способствует превращению до 70 % ОМА. Следует отметить, что полученные в данной работе (см. таблицу 1) конверсии выбранных асфальтитов в жидкие продукты значительно превышают величины, полученные ранее в этих же растворителях, но не находящихся в СК состоянии [6].

Состав пиролизатов представлен в таблице 2, из которой видно, что несмотря на довольно высокие значения температуры при термолизе во всех растворителях

Таблица 1

**Условия проведения термолиза и степень конверсии асфальтитов**

Реакционная среда	* $T_{\text{крит.}}$ , °С	* $P_{\text{крит.}}$ , МПа	$T_{\text{эксп.}}$ , °С	Выход продуктов, % мас.		
				газообразные	жидкие	твердые
<i>Асфальтит месторождения Рафаэлит (R-03)</i>						
Вода	374,4	22,7	380	10,1	58,2	31,7
Бензол	288,9	4,8	300	6,7	68,9	24,4
Этанол	243,4	6,3	250	5,6	82,2	12,2
Тетралин	447,2	3,3	450	12,4	86,8	0,8
<i>Асфальтит месторождения Торибиа (T-05)</i>						
Вода	374,4	22,7	380	10,7	60,7	28,6
Бензол	288,9	4,8	300	7,3	72,9	19,8
Этанол	243,4	6,3	250	6,2	85,2	8,6
Тетралин	447,2	3,3	450	13,8	86,0	0,2

\* Литературные данные [5].

Таблица 2

**Вещественный состав продуктов термического ожигения асфальтитов**

Реакционная среда	Содержание, % мас. на ОМА		
	Масла	Смола	Сумма (А+К)
<i>Асфальтит месторождения Рафаэлит (R-03)</i>			
Вода	6,7	12,9	38,6
Бензол	8,8	11,8	48,3
Этанол	19,1	24,5	38,6
Тетралин	27,6	25,6	33,6
<i>Асфальтит месторождения Торибиа (T-05)</i>			
Вода	8,4	10,5	41,8
Бензол	6,9	13,5	52,5
Этанол	16,9	30,5	37,8
Тетралин	34,5	23,2	28,3

основным компонентом жидких продуктов являются смолы и асфальтены. Они представляют собой неуглеводородные высокомолекулярные вещества, которые содержат 78—88 % углерода, 8—10 % водорода и 4—14 % гетероатомов, из которых обычно в смолах преобладают кислород и сера, а в асфальтенах — азот [7]. Содержание смол и асфальтенов в пиролизатах составляет от 32 % мас. (Т-05 в среде тетралина) до 55 % мас. (Т-05 в среде бензола).

Высокое содержание асфальтенов в бензольных пиролизатах (более 50 % мас.) скорее всего объясняется относительной химической инертностью этого растворителя, так как состав пиролизатов, полученных в этих условиях, аналогичен составу битумоидов исходных асфальтитов [2]. Образование асфальтенов с меньшей скоростью происходит в среде растворителей тетралина и этанола; в этих растворителях образуются наименьшие количества асфальтенов (не более 40 % мас.) и наибольшие количества смол и масел (33 и 40 % мас. соответственно).

В таблице 3 представлен групповой состав углеводородной составляющей жидких продуктов термического ожигения асфальтитов. Во всех опытах основными компонентами масел являются насыщенные углеводороды (НУВ) (в ряде случаев достигая 40 % от суммы УВ) и полиароматические структуры.

Очевидно, высокое содержание и насыщенных, и полиароматических УВ может являться результатом как процессов гидрогенизационной деструкции, так и процессов растворения органической массы асфальтита. Выявление особенностей группового состава углеводородной составляющей продуктов термического ожигения, полученных в среде тетралина и этанола, несколько затруднительно, так как эти соединения могут образовывать широкий спектр новых соединений при взаимодействии с ОМА. В связи с этим достаточно сложно вычленивать их вклад в образование тех или иных УВ.

Стоит также отметить незначительное образование моноароматических УВ при термодеструкции ОМА в тетралине и одновременно высокое содержание биароматических структур; усиленная генерация последних скорее всего связана с превращениями самого тетралина.

Таблица 3

**Групповой состав масел пиропродуктов термического ожигения асфальтитов**

Реакционная среда	НУВ	Содержание АУВ, % отн.		
		моно-	би-	поли-
<i>Асфальтит месторождения Рафаэлит (R-03)</i>				
Вода	32,2	12,6	14,9	40,2
Бензол	33,3	16,2	15,2	35,2
Этанол	37,8	13,4	17,9	30,8
Тетралин	29,9	5,9	29,0	35,2
<i>Асфальтит месторождения Торибиа (T-05)</i>				
Вода	25,8	13,7	27,4	33,1
Бензол	25,3	18,1	13,3	43,4
Этанол	31,3	16,2	22,9	29,6
Тетралин	36,3	5,3	28,3	30,1

Таблица 4

Состав газообразных продуктов, образующихся при термоллизе асфальтитов

Образец	Состав газов, % об.								
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
<i>Асфальтит месторождения Рафаэлит (R-03)</i>									
Вода	3,2	25,6	2,1	24,1	14,5	11,5	15,7	1,2	2,1
Бензол	1,1	20,2	0,9	22,0	25,3	12,1	13,2	2,0	3,2
Этанол	1,7	16,5	4,5	30,4	18,7	10,4	14,7	1,4	1,7
Тетралин	7,6	22,1	1,9	13,4	13,3	14,1	15,8	5,5	6,3
<i>Асфальтит месторождения Торибия (T-05)</i>									
Вода	2,0	19,1	0,9	19,7	14,5	14,5	18,0	5,2	6,1
Бензол	0,9	17,1	0,7	15,5	19,5	16,1	18,2	5,4	6,6
Этанол	1,1	15,0	3,2	24,0	18,7	14,4	15,7	3,7	4,2
Тетралин	5,2	18,1	1,5	10,3	9,3	16,1	18,4	10,1	11,0

Термическая деструкция органического вещества асфальтитов сопровождается обильным образованием газообразных продуктов. В них присутствуют водород, CO<sub>2</sub>, низшие алканы C<sub>1</sub> — C<sub>5</sub> (таблица 4). В составе пирогенетических газов также присутствуют сероводород и меркаптаны, что было определено органолептически. Практически во всех случаях газообразные продукты более чем на 40 об. % состоят из метана и этана, что очевидно является следствием протекания радикально-цепных реакций при термоллизе асфальтитов.

Следует также отметить, что в отличие от газов, образованных при термодеструкции асфальтита Рафаэлит, в пиролизных газах Торибия почти в два раза увеличивается содержание изомеров бутана и пентана. Очевидно, это связано с составом и строением исходной ОМА. Так, например, асфальтены — компоненты, из которых преимущественно состоят асфальтиты, выделенные из Торибия, имеют достаточно длинные алкильные заместители — более 10 атомов углерода, в то время как у асфальтенов Рафаэлит обнаружены только метильные и этильные заместители [2]. Поэтому наличие у полиароматических ядер асфальтенов длинных алифатических заместителей может приводить к увеличению доли бутана и пентана в составе пиролизных газов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При термоожижении органической массы асфальтита в среде СК флюидов существенную роль играет природа растворителя. Наибольший выход жидких продуктов при термоллизе асфальтитов наблюдается в тетралине и этаноле, в присутствии которых конверсия в жидкие продукты достигает почти 100 % от ОМА. Этанол и тетралин также препятствуют образованию высокомолекулярных продуктов — асфальтенов и обеспечивают выходы масел до 40 % мас. В масляной части пиролизатов, полученных в среде тетралина и этанола, преобладают насыщенные и полиароматические углеводороды.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта № 106 «Конверсия нетрадиционных источников углеводородов (природные битумы, горючие сланцы, угли) в сверхкритических флюидах».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deshpande G.V., Holder G.D., Bishop A.A., Gopal J., Wender I.* Fuel. 1984. Vol. 63. P. 956.
  2. *Savage Ph.E.* Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 2725.
  3. *Yochimoto I., Itoh H., Makabe M., Ouchi K.* Fuel. 1984. Vol. 63. P. 978.
  4. *Савельев В.В., Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Гальвализи К.А.* Химия твердого топлива. 2007. № 2. С. 33.
  5. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
  6. *Савельев В.В., Головки А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф., Гальвализи К.А.* Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 50.
  7. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
- 
- 

### THERMAL DESTRUCTION OF ASPHALTITES IN SUPERCRITICAL FLUIDS

**V.V. Saveliev, A.K. Golovko**

*Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Tomsk, Russia*

The processes of thermal destruction of asphaltites recovered from Rafaelita and Toribia deposits have been studied in the presence of water, benzene, tetraline and ethanol in supercritical state. Solvent nature is of great importance at thermal destruction — maximal conversion of both asphaltites (99 % mass) into liquid products was achieved in a tetraline medium. Not more than 70 % of asphaltite mass was transformed into «synthetic oil» in an aqueous medium. High-molecular compounds — resins and asphaltenes, total content of which amounts to more than 60 % mass, are the main component of liquid products. No more than 40 % of asphaltene structures, 33 % of resins and 40 % mass of oils are formed in tetraline and ethanol media. Saturated hydrocarbons and polyaromatic structures are the main oil component in all the experiments. A high content of saturated and polyaromatic hydrocarbons in the products of asphaltite cracking is probably due to a destructive hydrogenation and dissolution of asphaltite organic mass.

**Key words:** asphaltit, thermolysis, asphaltenes, resins, oils, supercritical fluids.

---

---