

Р. З. МАГАРИЛ

ОБРАЗОВАНИЕ
УГЛЕРОДА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Р. З. МАГАРИЛ

ОБРАЗОВАНИЕ
УГЛЕРОДА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ



МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1973

Р. З. Магарил

Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М., «Химия», 1973.

144 с.; 35 табл.; 39 рис.; список литературы 124 ссылки.

В монографии рассмотрены вопросы механизма образования и химической природы нефтяного кокса. На основе анализа механизма его образования рассматриваются пути управления процессами, в которых кокс получается как целевой или побочный продукт.

Книга предназначена для научных работников и для инженеров, работающих в нефтеперерабатывающей, нефтехимической и коксохимической промышленности, а также может быть использована в качестве пособия аспирантами и студентами-дипломниками, специализирующимися в области термической переработки нефти и газа.

М $\frac{3147-100}{050(01)-73}$ 106-73

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	: : : :	4
<i>Глава I.</i> Образование кокса при термических превращениях индивидуальных углеводородов в жидкой фазе		7
<i>Глава II.</i> Образование кокса при термических превращениях нефтяных смол		36
<i>Глава III.</i> Образование кокса при термических превращениях асфальтенов в массе		51
<i>Глава IV.</i> Образование кокса при термических превращениях асфальтенов в растворах		68
<i>Глава V.</i> О природе нефтяного кокса		89
<i>Глава VI.</i> Образование углерода в термических процессах переработки нефти		116
Литература		138

ВВЕДЕНИЕ

При термических процессах переработки различных видов углеводородного сырья образуются твердые углеродистые вещества, которые более или менее условно определяются термином «углерод». Образование углерода в качестве побочного продукта сильно усложняет проведение соответствующего технологического процесса. Отложение углерода на стенках труб в трубчатых печах резко снижает коэффициент теплопередачи от стенки к продукту, что при неизменном технологическом режиме ведет к повышению температуры стенок труб и, как следствие, к быстрому износу последних. Отложение углерода на стенках различных аппаратов и трубопроводов повышает их гидравлические сопротивления. В результате во многих процессах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности отложение углерода является фактором, определяющим длину межремонтного пробега установки. Образование в газовой фазе дисперсного углерода — сажи резко усложняет разделение продуктов пиролиза. Оптимизация различных процессов термической переработки нефтяного и газового сырья непосредственно связана с умением подавлять образование углерода при их проведении.

С другой стороны, все виды пироуглерода находят широкое применение в технике. Нефтяной кокс, применяемый в качестве сырья в электродной промышленности, вырабатывается в быстро возрастающих масштабах. Процесс коксования тяжелых остатков переработки нефти позволяет в сочетании с другими процессами значительно повысить выход светлых нефтепродуктов

и становится одним из ведущих процессов нефтепереработки. Мировое производство сажи превышает 2 млн. т/год; производства, потребляющие сажу в качестве усилителя резины, наполнителя полимерных материалов и пигмента, предъявляют к ней специфические требования. Конструкционные углеграфитовые материалы и углепластики благодаря высокой механической прочности при высоких температурах, химической стойкости и другим ценным свойствам широко применяются в ракетной технике, атомных реакторах, в химической промышленности. Поэтому наряду с задачей подавления образования углерода существует задача управления процессами его образования с целью получения углерода с заданными свойствами.

Процессы образования углерода разделяются на две группы: выделение углерода из газовой фазы; выделение углерода из жидкой фазы. При выделении из газовой фазы образуется углерод трех видов: блестящий углерод (обычно называемый просто пироуглеродом), отлагающийся на поверхности слоем, воспроизводящим все ее детали, и имеющий металлический блеск; сажа, образующаяся в газовом объеме и состоящая из сферических и близких к сферическим дисперсных частиц и агрегатов, образующихся при их сращении; микроскопические и макроскопические углеродные нити, прикрепленные основанием к поверхности, на которой происходит выделение углерода, и вытягивающиеся в газовый объем. Из жидкой фазы выделяется нефтяной кокс. Кокс, согласно общепринятой терминологии, предложенной Маркуссоном [1], состоит из карбенов — веществ, нерастворимых в бензоле и растворимых в сероуглероде, и карбонидов, нерастворимых в органических растворителях.

Процессам образования углерода из газовой фазы посвящена монография П. А. Теснера [2], поэтому мы эти процессы не рассматриваем. Задачей, которую ста-

вил перед собой автор, является рассмотрение механизма образования углерода при жидкофазных термических процессах, т. е. нефтяного кокса. В книге нет исчерпывающего обзора литературы по этому вопросу, рассмотрены в основном данные, представляющие, по мнению автора, наибольший интерес. В работе над монографией использована литература по 1970 г. включительно. Оригинальные сведения, приведенные в ней, получены в работах Э. И. Аксеновой и Л. Ф. Рамазаевой, проводившихся под руководством автора.

**ОБРАЗОВАНИЕ КОКСА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

Исследования термического крекинга парафиновых углеводородов показали, что коксообразование начинается только после полного их разложения [3]. Высокомолекулярные парафиновые углеводороды (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен) в вакууме также полностью разлагаются и не дают коксового остатка [4]. Не дают карбонизованного остатка при термическом разложении и полиолефины, если первичные продукты распада удаляются из реакционной зоны. Так, полибутадиев при разложении в течение 30 мин при 475 °С в вакууме дает 99,7% летучих продуктов [4]. При крекинге декалина под давлением коксообразование начинается при глубине его распада 95—96% [5].

Таким образом, образование кокса при термическом разложении парафиновых, олефиновых и нафтеновых углеводородов происходит только в результате вторичных реакций продуктов их глубокого разложения. Поэтому почти все имеющиеся в литературе сведения о коксообразовании при термическом разложении индивидуальных углеводородов относятся к ароматическим углеводородам. В табл. 1 приведены экспериментальные данные М. Д. Тиличеева [5] о коксообразовании при разложении ароматических углеводородов в автоклаве под давлением, развивающемся при крекинге.

Для нафталина и дифенила температура крекинга была выше критической, и они находились, следовательно, в газовой фазе. Первичными продуктами разложения нафталина являются динафтилы, которые в условиях эксперимента должны были переходить в жидкую фазу. Коксообразование, по-видимому, происходило уже из этой, образующейся в процессе крекинга жидкой фазы. Это относится и к дифенилу. По данным табл. 1, скорость коксообразования уменьшается в следующем порядке: антрацен \approx дибензил \approx аценафтен $>$ стильбен $>$

Таблица 1. Образование кокса при крекинге ароматических углеводородов

Углеводород	Условия крекинга		Глубина превращения, вес. %	Выход кокса, вес. %
	температура, °С	время, мин		
Нафталин	525	360	11	0,0
	550	239	36*	1,0
	550	299	40	20,9
	550	360	52	33,4
α -Метилнафталин	450	120	21	0,0
	450	360	51*	0,4
	450	600	70*	6,9
β -Метилнафталин	450	960	41	0,0
	450	1140	46	2,6
	450	1321	51	8,8
1,6-Диметилнафталин	450	240	—	0,0
	450	301	33	0,0(6)*
	450	360	38*	4,3
2,6-Диметилнафталин	450	360	13	0,0(6)*
	475	181	—	0,4
	475	241	37	5,3
Дифенил	500	720	51	0,2
	525	360	66	0,4
	550	90	60	0,8
	550	180	78	28,2
Фенантрен	475	301	15	0,0(6)*
	500	299	76	1,1
	500	360	81*	9,6
Антрацен	450	20	37*	0,0(8)*
	450	60	75*	0,6
	450	80	84*	7,9
	450	179	98,4*	18,4
Дифенилметан	500	299	95,2*	0,0
	500	330	96,5*	3,3
	500	361	97,5*	36,0
Трифенилметан	500	310	99,4*	0,0
	500	316	99,5*	40,2
	500	358	99,7*	66,7
Дибензил	450	30	80	0,1
	450	59	96*	0,1
	450	71	97,8*	1,6
	450	90	99,2*	9,3
	450	120	99,8*	10,2

* Данные рассчитаны М. Д. Тиличевым.

Углеводород	Условия крекинга		Глубина превращения, вес. %	Выход кокса, вес. %
	температура, °С	время, мин		
Стильбен	450	31	76	0,0
	450	121	—	0,4
	450	151	—	17,0
	450	181	—	38,9
Аценафтен	425	60	11	0,0
	450	30	22*	0,4
	450	90	53*	7,9
	450	181	78*	32,3
Флуорен	450	209	25	0,3
	475	240	—	0,3
	475	269	50	1,0
	475	308	59	4,5
	500	180	—	71,6

* Данные рассчитаны М. Д. Тиличевым.

> 1,6-диметилнафталин > α -метилнафталин > 2,6-диметилнафталин > β -метилнафталин > (\approx) флуорен > > трифенилметан > дифенилметан > фенантрен > дифенил > нафталин.

Замена водорода в нафталиновых кольцах на метильные группы резко повышает скорость коксообразования. При этом наличие метильной группы в α -положении оказывает значительно большее влияние, чем в других, даже при меньшем числе метильных групп: скорость коксообразования при разложении α -метилнафталина меньше, чем 1,6-диметилнафталина, но больше, чем в случае 2,6-диметилнафталина. В табл. 2 для производных нафталина, расположенных в порядке возрастания скорости коксообразования при их крекинге, приведены значения констант скорости крекинга и энергии разрыва слабейших связей в их молекулах.

Данные о величинах констант скорости крекинга метилнафталинов получены при сильно отличающихся глубинах превращений и поэтому не очень надежны. Значения констант скорости для 2,6-диметилнафталина и β -метилнафталина получены по данным для глубин превращения соответственно 12 и 51%, для 1,6-димер-

Таблица 2. Значения энергии разрыва слабейших связей и констант скорости крекинга нафталинов

Углеводород	Энергия разрыва слабейшей связи, ккал/моль [6]	Константа скорости крекинга при 450 °C × 10 ⁵ , сек ⁻¹ [5]
Нафталин	~101	0,0012
α-Метилнафталин	~76*	3,3
β-Метилнафталин	~76	0,89
1,6-Диметилнафталин	~76*	2,2
2,6-Диметилнафталин	~76	0,65

* Из данных о прочности связей C₁₀H₇CH₂Br следует, что прочность связи CH₂—H в α-метилнафталине на 5 ккал/моль меньше, чем β-метилнафталине.

тилнафталина и α-метилнафталина — 33 и 70%. Для нафталина величина константы скорости при 450 °C получена экстраполяцией и, по-видимому, занижена. С учетом этого наличие корреляции между скоростью коксообразования и скоростью крекинга исходного углеводорода не вызывает сомнений. С другой стороны, резкое различие в скоростях коксообразования (и крекинга) нафталина и метилнафталинов говорит о присутствии в метилнафталинах связи C—H, приблизительно на 25 ккал/моль менее прочной, чем в молекуле нафталина.

В табл. 3 для незамещенных ароматических углеводородов, расположенных в порядке возрастания скорости коксообразования при их крекинге, приведены данные о прочности слабейшей связи в их молекуле, относительных константах скорости присоединения метильного радикала и константах скорости крекинга. Относительная константа скорости присоединения метильного радикала (сродство к метильному радикалу) представляет собой соотношение скорости присоединения метильного радикала к молекуле данного углеводорода и скорости присоединения его к молекуле бензола и характеризует реакционную способность углеводорода в реакциях присоединения радикалов. Чем больше относительная константа скорости присоединения метильного радикала, тем легче вступает углеводород в реакции присоединения с радикалами, что приводит к конденсации исходного ароматического углеводорода в более высокомолекулярные продукты.

Таблица 3. Значения энергии разрыва слабейших связей, относительных констант скорости присоединения метильного радикала и констант скорости крекинга незамещенных ароматических углеводов

Углеводород	Энергия разрыва слабейшей связи, ккал/моль [6]	Относительная константа скорости присоединения метильного радикала		Константа скорости крекинга при 450 °С × 10 ⁷ , сек ⁻¹ [5]
		[7]	[8]	
Нафталин	~101	22	33	0,12
Дифенил	~99	5	—	2,7
Фенантрен	~101	27	40	8,7
Антрацен	~97	820	2460	3200

Из данных табл. 3 видно, что возрастание скорости коксообразования происходит для этих углеводов в том же порядке, что и скорости крекинга. Последняя в общем увеличивается с ростом относительной константы скорости присоединения метильного радикала и снижением прочности слабейшей связи.

Корреляция данных о скоростях крекинга и коксообразования и о скорости крекинга и свойствах углеводорода, характеризующих его реакционную способность, наблюдается также в случае ароматических производных метана, этана и этилена (табл. 4).

Таблица 4. Значения энергии разрыва слабейшей связи, относительных констант скорости присоединения метильного радикала и констант скорости крекинга ароматических производных метана, этана и этилена

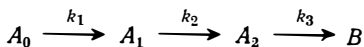
Углеводород	Энергия разрыва слабейшей связи, ккал/моль [6]	Относительная константа скорости присоединения метильного радикала [7]	Константа скорости крекинга при 450 °С × 10 ⁵ , сек ⁻¹ [5]
Дифенилметан	~74	5*	0,73
Трифенилметан	~70	7*	1,23
Флуорен	~74	5*	2,3
Стильбен	~102	104 (транс-), 29 (цис-)	—
Аценафтен	~47	18*	3,2 (425 °С)
Дибензил	~47	5*	90

* Данные приблизительны.

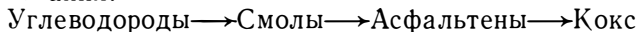
Ниже приведены данные о глубине разложения (в вес. %) исходных углеводородов, при которой начинается образование кокса (за начало коксообразования принято образование 1% кокса, так как при меньшем выходе кокса велика ошибка его определения) [5]:

Нафталин	~36	2,6-Диметилнафталин	<37
Дифенил	~60	α -Метилнафталин	~53
Фенантрен	~76	1,6-Диметилнафталин	~35
Дифенилметан	>95	Стильбен	>76
Трифенилметан	>99	Аценафтен	~30
Флуорен	50	Дибензил	>96
β -Метилнафталин	~45	Антрацен	~76

Во всех случаях наблюдается индукционный период, и образование кокса начинается только после значительного разложения исходного углеводорода. Это однозначно показывает, что кокс образуется не из исходного углеводорода, а из продуктов его разложения и является конечным продуктом процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий. К такому выводу пришли все исследователи, занимавшиеся этим вопросом (А. Н. Саханов, М. Д. Тиличев, М. С. Немцов, С. Н. Обрядчиков, М. Е. Левинтер и др.). Отметим, что индукционный период при образовании конечного продукта процесса, происходящего в результате последовательных реакций, может наблюдаться при числе промежуточных продуктов, не меньшем двух. Однако количественный анализ показывает, что интерпретировать экспериментальные данные о коксообразовании с помощью обычной схемы последовательных реакций нельзя. Рассмотрим в качестве примера следующую схему:



формально совпадающую с общепринятой схемой коксообразования:



Зависимость концентрации конечного продукта реакции от времени для трех последовательных реакций первого порядка выражается уравнением:

$$[B] = [A_0] \left\{ 1 - \frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 \tau} - \frac{k_1 k_2}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_3 \tau} \right\}$$

Индукционный период тем больше, чем меньше величина k_3 по сравнению с k_2 и k_1 . Действительно, при $k_3 \gg k_2 \gg k_1$:

$$[B] = [A_0] \left(1 - e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2} e^{-k_2\tau} - \frac{k_1 k_2}{k_3^2} e^{-k_3\tau} \right) \approx \\ \approx [A_0] (1 - e^{-k_1\tau})$$

т. е. скорость накопления конечного продукта равна скорости распада исходного вещества. При $k_1 \gg k_2 \gg k_3$:

$$[B] = [A_0] \left(1 - \frac{k_2 k_3}{k_1^2} e^{-k_1\tau} + \frac{k_3}{k_2} e^{-k_2\tau} - e^{-k_3\tau} \right) \approx \\ \approx [A_0] (1 - e^{-k_3\tau})$$

Большой индукционный период может наблюдаться при малой величине k_3 . Если считать концом индукционного периода выход продукта, равный 1% исходного вещества, то:

$$1 - e^{-k_3\tau} = 0,01$$

и индукционный период продолжительностью 1 ч может быть при $k_3 = 0,01 \text{ ч}^{-1}$. Тогда для образования 10% продукта потребуется 10,5 ч. В действительности, как видно из данных табл. 1, коксообразование после достижения индукционного периода происходит очень быстро. Так, в результате крекинга трифенилметана при 500 °С кокс за 310 мин не образовался, а через 316 мин выход его составил 40,3%, в случае дибензила при индукционном периоде около 1 ч выход кокса, равный 10%, был достигнут за 2 ч и т. д. С точки зрения формальной кинетики высокие скорости накопления кокса при больших индукционных периодах обычной схемой последовательных реакций с любым числом стадий любого кинетического порядка (если исключить весьма маловероятную возможность развития разветвленного цепного процесса, приводящего к образованию кокса) объяснить нельзя. Такое явление можно объяснить тем, что процесс коксообразования включает, кроме химических стадий, еще какие-то, обусловленные физическими факторами. Наиболее простым является предположение (подтвержденное последующим изложением), что начало коксообразования связано с выпадением из раствора в осадок (или застудневанием раствора) веществ, на-

капливающих в ходе крекинга и разлагающихся непосредственно до кокса.

По глубине разложения, при которой начинается коксообразование, приведенные на стр. 12 углеводороды можно разбить на две группы. Для первой группы углеводородов глубина разложения, при которой начинается коксообразование, составляет 30—50%, для второй — более 60%. В первой группе оказываются все углеводороды, содержащие нафталиновые кольца. Со скоростью коксообразования это деление связи не имеет. Возможно, глубина разложения, при которой начинается коксообразование, в значительной степени определяется растворяющей способностью углеводорода (и продуктов его разложения, жидких в условиях крекинга) относительно образующихся при крекинге веществ, способных конденсироваться до кокса.

Интересные данные относительно термического разложения ароматических углеводородов до кокса приведены в работе [9]. Исследовалось образование кокса из ароматических углеводородов при нагревании их в токе аргона при атмосферном давлении до 750°C со скоростью 10 град/мин. Температуру продукта измеряли дифференциальной термопарой, в результате известна температура экзотермической реакции конденсации. По использованной методике углеводороды с температурой кипения или сублимации ниже той, при которой реакция конденсации исходного углеводорода до более высокомолекулярных продуктов протекает со значительной скоростью, коксованию не подвергаются. В табл. 5 приведены результаты этой работы.

Все углеводороды, не образующие в данных условиях кокса, покидают реакционную зону неизменными. Из данных табл. 5 следует ряд интересных выводов. Замена атомов водорода в ароматическом кольце алкильными группами снижает термическую стойкость углеводорода и повышает реакционную способность его относительно коксообразования. 1,2-Бензантрацен испаряется в условиях эксперимента без разложения, а 9,10-диметил-1,2-бензантрацен образует кокс. При этом нужно иметь в виду, что введение метильных групп в наиболее реакционноспособные положения 9 и 10 сильно снижает способность молекулы к присоединению радикала. По данным [7], для 9-метилантрацена относитель-

Таблица 5. Выход кокса при нагревании ароматических углеводородов в токе аргона до 750 °С

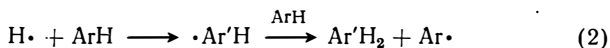
Углеводород	Температура, °С			Относительная константа скорости присоединения метильного радикала*	Коксовый остаток, вес. %
	плавления	кипения	протекания экзотермической реакции		
Аценафтен	95	278	—	11	0,0
Нафталин	80	218	—	22	0,0
Фенантрен	100	340	—	27	0,0
Флуорантен	110	392	—	—	0,0
Хризен	254	448	—	57	0,0
Пирен	150	360	—	125	0,0
Флуорен	114	297	—	300	0,0
1,2-Бензантрацен	159	430	—	515	0,0
Антрацен	217	355	—	820	0,0
9-Фенилантрацен	153	417	—	—	0,0
1,1'-Динафтил	156	416	—	—	0,0
9,10-Диметил-1,2-бензантрацен	122	—	484	—	4,7
Аценафтилен	93	—	236	1030	25,2
Декациклен	388	—	602	—	65,5
9,9'-Дифлуорилиден	188	—	457	1370	31,5
9,9'-Дифлуоренил	247	—	464	—	5,8
9,9'-Диантрил	310	—	550	—	0,4
Нафтацен	343	—	476	9250	13,9
Пентацен	411	—	427, 506	—	42,3
Коронен	430	—	600	—	5,3

* По данным работ М. Шварца

ная константа скорости присоединения метильного радикала в 2 раза, а для 9,10-диметилантрацена в 6,5 раз меньше, чем для антрацена. Снижение термической стойкости в этом случае, очевидно, связано с появлением в молекуле связи С—Н, сопряженной с ароматическим кольцом и приблизительно на 25 ккал/моль менее прочной, чем связь С—Н в ароматическом кольце. При близком строении молекулы углеводород с нафтеновыми и ароматическими кольцами менее термостабилен и легче разлагается до кокса, чем только с ароматическими кольцами. Так, 9,9'-дифлуоренил подвергается в условиях эксперимента экзотермической реакции конденсации при 464°С и дает 5,8% кокса, а 9,9'-диантрил — при 550°С и дает только 0,4% кокса. Наличие двойных

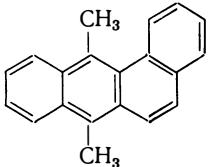
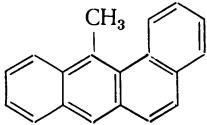
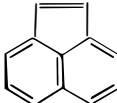
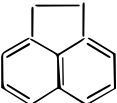
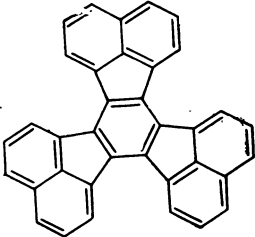
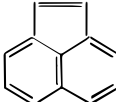
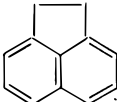
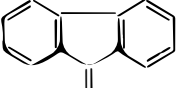
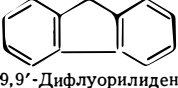
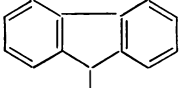
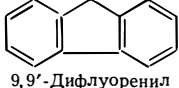
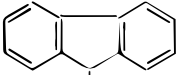
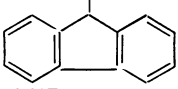
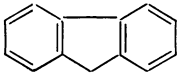
связей резко снижает термическую стабильность углеводородов и повышает их склонность к образованию кокса. Аценафтен в условиях эксперимента не разлагается, а аценафтилен дает 25,2% кокса; в результате разложения 9,9'-дифлуорилидена кокса образуется почти в 6 раз больше, чем в случае 9,9'-дифлуоренила. Это, очевидно, можно связать с наличием в нафтено-ароматических углеводородах связей, ослабленных в результате сопряжения с ароматическими кольцами. Выход кокса в данных условиях определяется соотношением способности вступать в реакции конденсации и летучести не только исходного углеводорода, но и продуктов, образующихся при его разложении. Так, разложение коронена дает всего 5,3% кокса, а декациклена — 65,5%. Анализируя свои данные, авторы работы [9] приходят к выводу, что склонность ароматических углеводородов к коксообразованию возрастает параллельно общей реакционной способности, характеризуемой величинами энергии связи, сродством к метильному радикалу и т. п. В табл. 6 приведены данные о составе продуктов разложения ароматических углеводородов, выделяющихся при охлаждении отходящего газа.

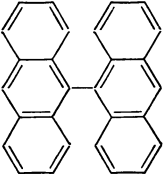
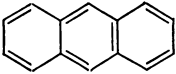
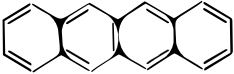
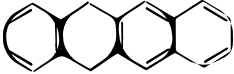
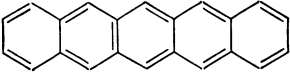
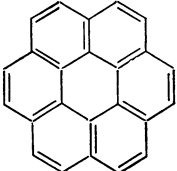
Летучими в условиях эксперимента продуктами разложения ароматических углеводородов во всех случаях являются вещества, получающиеся из исходных в результате реакций частичного гидрирования или гидрогенолиза (в случае дифлуоренила — также дегидрирования). На основании этого авторы полагают, что основной реакцией, предшествующей конденсации до кокса, является реакция перераспределения водорода. Атом водорода, образующийся в результате разрыва связи C—H, может вступать в следующие реакции:



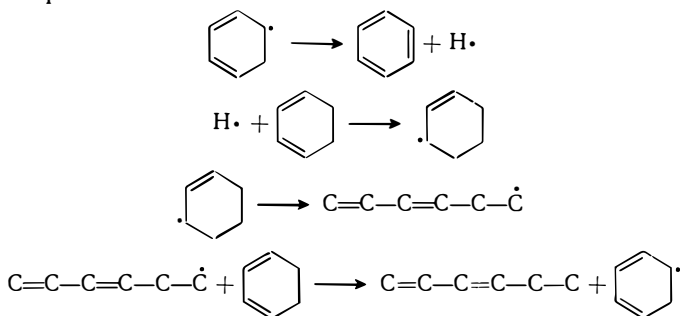
Если углеводород легко вступает в реакцию присоединения с радикалом, то реакция перераспределения водорода (2) протекает с большей скоростью, чем реакция (1). Найдено [10], что при термическом разложении 1,3-цик-

Таблица 6. Продукты разложения ароматических углеводов

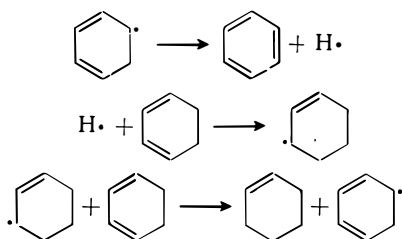
Исходный углеводород	Продукт разложения
 <p data-bbox="91 384 415 411">9,10-Диметил-1,2-бензантрацен</p>	 <p data-bbox="819 261 853 288">(?)</p> <p data-bbox="578 331 847 357">9-Метил-1,2-бензантрацен</p>
 <p data-bbox="190 555 325 580">Аценафтилен</p>	 <p data-bbox="660 475 940 555">(в остатке разложения идентифицирован декациклен)</p> <p data-bbox="515 555 629 580">Аценафтен</p>
 <p data-bbox="194 906 319 932">Декациклен</p>	 <p data-bbox="515 804 650 829">Аценафтилен</p>  <p data-bbox="781 804 895 829">Аценафтен</p>
  <p data-bbox="153 1129 360 1155">9,9'-Дифлуорилиден</p>	 <p data-bbox="788 1018 853 1043">+ (?)</p>  <p data-bbox="584 1129 770 1155">9,9'-Дифлуоренил</p>
  <p data-bbox="166 1362 346 1388">9,9' Дифлуоренил</p>	 <p data-bbox="667 1262 760 1287">Флуорен</p> <p data-bbox="573 1305 864 1331">+9,9'-Дифлуорилиден + (?)</p>

Исходный углеводород	Продукт разложения
 <p data-bbox="174 480 325 501">9,9'-Диантрил</p>	 <p data-bbox="660 413 757 434">Антрацен</p>
 <p data-bbox="137 663 358 684">Тетрацен (нафтацен)</p>	 <p data-bbox="619 663 802 684">Дигидронафтацен (и в большей степени гидрированные производные)</p>
 <p data-bbox="203 916 303 936">Пентацен</p>	<p data-bbox="601 855 824 876">Дигидропентацены</p>
 <p data-bbox="208 1214 296 1235">Коронен</p>	<p data-bbox="513 1078 909 1155">Неидентифицированные частично гидрированные ароматические углеводороды</p>

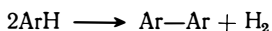
логексадиена при 570—630 °С протекает следующий цепной процесс:



а при более низких температурах [11]:

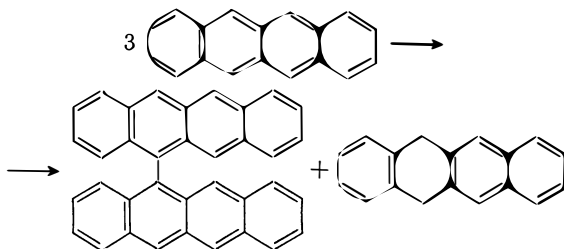


Атом водорода в основном вступает с циклогексадиеном в реакцию присоединения по двойной связи. Для термически нестойких ароматических углеводородов сродство к радикалу в ряде случаев очень высоко. Например, для нафтацена оно значительно выше, чем для бутадиена [7, 8], и возможность протекания реакции перераспределения водорода в этом случае не вызывает сомнений. Перераспределение водорода при крекинге ароматических углеводородов, имеющих малое сродство к радикалу (нафталин, фенантрен), не происходит. Здесь реакция (1), очевидно, быстрее реакции (2) и наблюдается реакция димеризации:

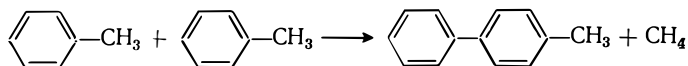


Реакция перераспределения водорода приблизительно термонейтральна и на термограммах в работе [9] не отражается. Авторы считают, что вначале протекает эта реакция, приводящая к образованию дегидрирован-

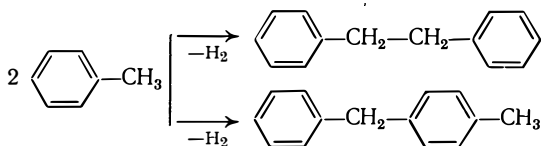
ных конденсированных продуктов, далее превращающихся в кокс. Реакции вышеприведенного типа слабо эндотермичны. Экзотермическими реакциями конденсации для незамещенных ароматических углеводородов (биантрила, нафтацена, пентацена, декациклена, коронена) могут быть реакции конденсации, сопряженные с перераспределением водорода, типа:



В случае алкилароматических углеводородов, например диметилбензантрацена, экзотермическими реакциями конденсации являются, кроме того, реакции приведенного ниже типа (для толуола):



При этом разрываются связи $\text{Ar}-\text{H}$ (102 ккал/моль), $\text{Ar}-\text{CH}_3$ (91 ккал/моль) и образуются связи CH_3-H (103 ккал/моль) и $\text{Ar}-\text{Ar}$ (99 ккал/моль). Реакции же типа:



слабо эндотермичны. Перераспределение водорода в случае диметилбензантрацена, по-видимому, не происходит, так как наиболее реакционноспособные центры блокированы метильными группами. Поэтому образование продуктов конденсации при термических превращениях углеводородов этого типа, вероятно, происходит в результате образования связей типа $\text{Ar}-\text{Ar}$.

В случае аценафтилена нелетучие продукты реакции исследовали при нескольких температурах. Определяли

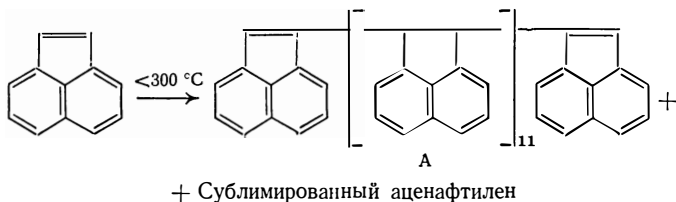
его молекулярный вес (осмометрически в бензоле) и парамагнитность. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7. Свойства остатка разложения аценафтилена

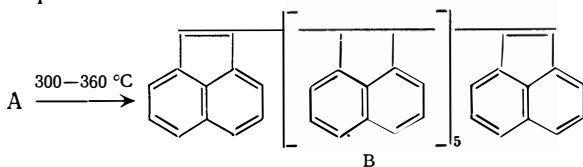
Температура нагревания, °С	Количество остатка, вес. %	Температура плавления, °С	Молекулярный вес	Парамагнитность
300	92	Размягчается при 335—350 °С	1820	Нет
360	90	То же при 325—350 °С	950	Есть
410	42	Частично плавится при 210 °С, остальное размягчается выше 340 °С	1360	»
440	37	Частично плавится при 215 °С, остальное размягчается выше 325 °С	2025*	»

* Для растворимой в бензоле части.

Авторы предлагают следующую схему разложения аценафтилена. Сначала идет полимеризация аценафтилена по двойным связям и в небольшой степени сублимация:

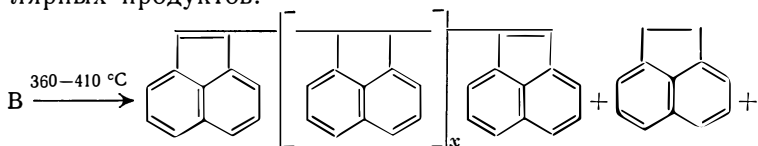


Далее идет разрыв полимерных цепей, приводящий к снижению примерно вдвое молекулярного веса и появлению парамагнитности:



При дальнейшем нагревании идет диспропорционирование водорода, приводящее к образованию дегидрированного полимера, аценафтена, дегидрированного триме-

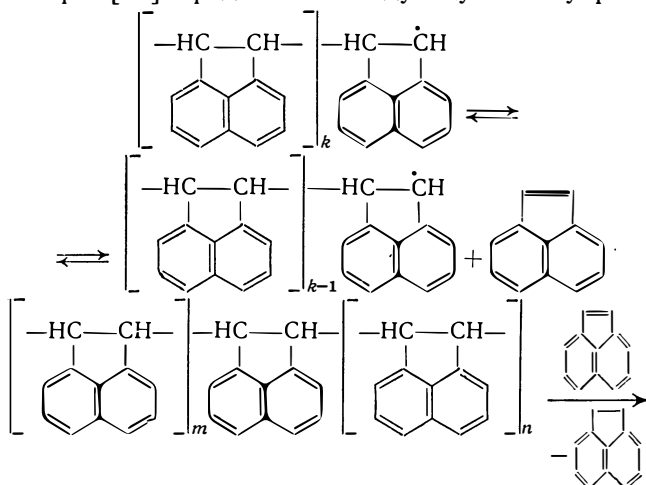
ра аценафтилена — декациклена и более высокомолекулярных продуктов:

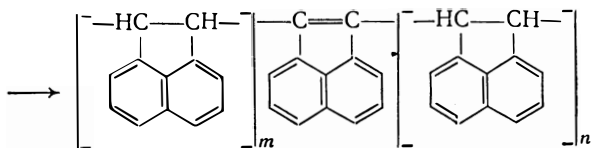


+ Декациклен + Высокомолекулярные продукты конденсации

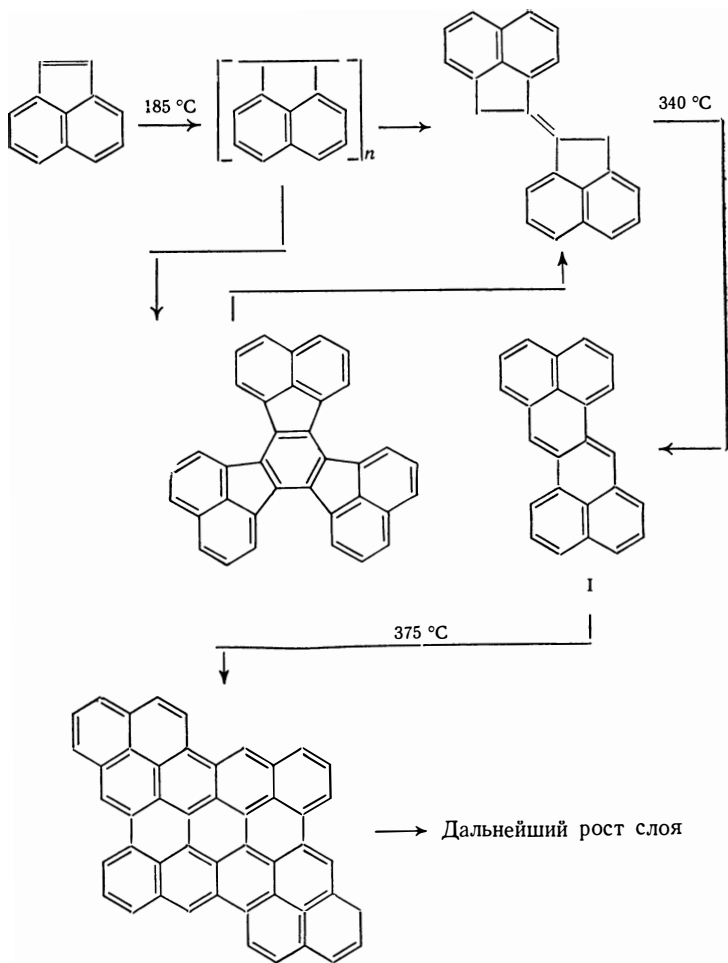
Дальнейшая конденсация при 410—440°C приводит к увеличению молекулярного веса остатка от 1360 до 2000 с небольшой деструкцией (выход остатка снижается от 42 до 37%), и далее при повышении температуры образуется кокс. Эта схема в первой своей части подтверждается данными работы [12]. Было установлено, что при термической деструкции полиаценафтилена при 340°C в запаянных ампулах в атмосфере аргона образуется дегидрированный полиаценафтилен и (в количестве, соответствующем степени дегидрирования полиаценафтилена) аценафтен. Так, при термическом разложении в течение 4 и 6 ч образовывался полиаценафтилен со степенью дегидрирования 31 и 37% и выделялось 37 и 33 вес.% аценафтена от исходного полимера; водород не выделялся. Частично дегидрированный полиаценафтилен — порошок черного цвета, растворимая в бензоле часть имеет мол. вес около 7000.

Авторы [12] предлагают следующую схему реакции:





В. Руланд на основании рентгенографических исследований интерпретирует данные [9] следующим образом [13]:



В этой схеме сомнительна часть, описывающая превращения при 340°C и далее; в частности, образующийся углеводород I должен быть, видимо, термически весьма устойчив.

Так как скорость образования кокса при термических превращениях ароматических углеводородов возрастает симбатно со скоростью их крекинга, приводящей в основном к образованию продуктов конденсации, имеющих больший молекулярный вес и большее содержание углерода, чем исходный углеводород, представляют значительный интерес данные о выходах продуктов конденсации при крекинге, полученные Мадисоном и Робертом [14]. Термическое разложение ароматических и гетероциклических углеводородов проводилось ими в вакуумированных запаянных стеклянных ампулах. Кроме случая нафталина, когда критическая температура была ниже температуры крекинга, разложение происходило в жидкой фазе. Выходы продуктов конденсации приведены в табл. 8.

Данные табл. 8 показывают, что склонность ароматических углеводородов к конденсации связана с их строением совершенно так же, как способность этих углеводородов образовывать кокс. В случае незамещенных ароматических углеводородов легче всего образуют продукты конденсации линейно конденсированные многоядерные углеводороды—ацены. *peri*-Конденсированные и ангулярно конденсированные (фены) углеводороды весьма термически устойчивы, а углеводороды со смешанным типом конденсации бензолных колец обладают промежуточной между аценами и фенами склонностью к образованию продуктов конденсации. Алкилирование ароматических колец сильно снижает термическую устойчивость углеводорода. Нужно отметить, что замещение ароматического водорода радикалами крупнее метильного снижает термическую устойчивость в значительно большей степени, так как связь $\text{ArC} - \text{C}$ приблизительно на 12 ккал/моль слабее связи $\text{ArC} - \text{H}$. Гетероциклические аналоги могут иметь и большие, и меньшие термическую стойкость и склонность к образованию продуктов конденсации, чем соответствующие ароматические углеводороды. Повышение или понижение устойчивости ароматических углеводородов к реакции конденсации при замене углеводородного атома в молекуле на гете-

Таблица 8. Выход продуктов конденсации при термическом крекинге в жидкой фазе

Углеводород	Условия крекинга		Выход продук- тов конденса- ции, вес. %
	температура, °С	продолжитель- ность, мин	
Дифенил	474	60	0,0
Нафталин	500	90	0,0
Фенантрен	500	90	0,0
Трифенилен	500	90	0,0
Пирен	475	60	0,0
Хризен	500	90	0,0
Флуорантен	475	60	0,0
Декациклен	475	60	0,0
Антрацен	450	90	0,5
	476	30	1,4
	476	60	10,3
	500	20	6,1
1,2-Бензантрацен	476	60	0,5
1,2,5,6-Дибензантрацен	477	60	6,6
Тетрацен	475	30	64,9
Нафтацен	476	50	2,5
Гексаметилбензол	476	60	Следы
Гексаэтилбензол	451	60	0,3
	476	60	1,3
1,2,4,5-Тетраизопропилбензол	450	60	Следы
	476	30	4,1
5-Метилантрацен	473	30	28,3
6-Метилантрацен	475	30	14,3
	475	60	39,8
1-Метил-7-изопропилфенантрен	451	60	0,3
	475	60	12,4
Диметилбензантрацен	476	36	41,8
Метилхолантрен	476	30	57,6
Дифенилметан	476	60	1,5
9,10-Дигидроантрацен	476	30	3,4
Флуорен	475	60	0,2
Бенз[в]флуорен	476	30	4,7
Дифенилэтан	475	30	3,6
Аценафтен	476	30	15,3
Хинолин	475	30	0,0
	502	90	0,3
Изохинолин	475	30	0,2
Бензхинолин	450	15	0,7
	475	30	56,2
Индол	477	30	3,3
Карбазол	474	60	0,0
	502	90	0,0
Тиокумарон	476	60	0,2

Углеводород	Условия крекинга		Выход продуктов конденсации, вес. %
	температура, °С	продолжительность, мин	
Бензтиокумарон	474	60	0,0
	502	90	0,0
Дифениленоксид	475	60	0,0
Фенилхинолин	475	60	0,0
Метилхинолин	476	30	Следы

роатом, по-видимому, коррелирует с изменением сродства к метильному радикалу (табл. 9).

Таблица 9. Выход продуктов конденсации и сродство к метильному радикалу для ароматических углеводородов и их азотсодержащих органических аналогов

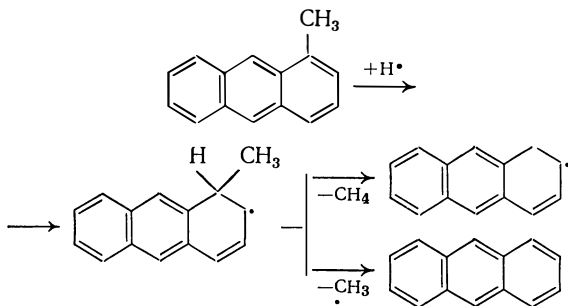
Соединение	Условия крекинга		Выход продуктов конденсации, вес. %	Относительное сродство к метильному радикалу [8]
	температура, °С	продолжительность, мин		
Антрацен	450	90	0,5	} 2460
	476	30	1,4	
Бензхинолин	450	15	0,7	} 2580
	475	30	56,2	
Нафталин	500	90	0,0	33
Хинолин	502	90	0,3	62
Изохинолин	475	30	0,2	65

В общем склонность ароматических углеводородов к конденсации тем выше, чем больше сродство углеводорода к радикалам и чем легче образуются радикалы при распаде исходного углеводорода. Сродство углеводорода к радикалам, характеризующее легкость вступления его в радикальные реакции присоединения, определяется количеством конденсированных ароматических колец и, в значительно большей степени, типом их конденсации. Прочность слабой связи, определяющая скорость образования радикалов при распаде исходного углеводорода, определяется типом этой связи. Так как в ряду



прочность связи сильно снижается (при $\text{Ar}-\text{C}_6\text{H}_5$ прочность связей составляет соответственно 102, 77, 63 и 47 ккал/моль), соответственно снижается и термическая устойчивость углеводов.

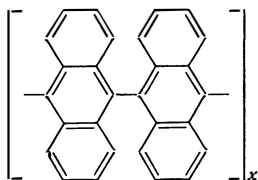
Состав газовых продуктов разложения, приведенный в работе [14], показывает, что реакции дегидрирования сопровождаются деструктивным гидрированием. Так, при разложении 1-метилантрацена при 473°C в течение 30 мин газ содержит 12% H_2 и 88% CH_4 , что указывает на протекание реакции:



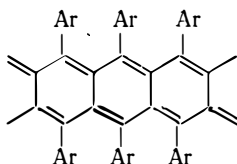
При разложении тетрациклена при 475°C в продолжение 30 мин образовалось 2,3% углеводов C_5-C_{10} и 3,3% газообразных продуктов, содержащих 35% H_2 , 42% CH_4 , 11% C_2H_6 , 7% C_3H_8 и 3% C_4H_{10} . Состав продуктов разложения соответствует протеканию реакций гидрирования и последующего расщепления ароматических колец.

Образование кокса при разложении углеводов в жидкой фазе во всех случаях происходит через несколько последовательных реакций, приводящих к высокомолекулярным, в значительной степени дегидрированным продуктам, способным непосредственно превращаться в кокс. К сожалению, об этих продуктах почти ничего не известно. В ранних работах их не исследовали и, основываясь на нерастворимости их в петролейном эфире и растворимости в бензоле, отождествляли с асфальтенами. Ясно, что «асфальтены», получающиеся, например, при крекинге нафталина, имеют мало общего с нефтяными асфальтенами. В связи с этим интересны данные о свойствах полимеров ароматических углеводов, полученные в последние годы А. А. Берлиным с

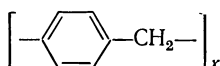
сотр. [15—23] и другими авторами [24, 25]. При нагревании антрацена при 450 °С в вакууме получен полимер



молекулярного веса 1250 (т. е. $x=3,5$), растворимый в бензоле. Синтетически получены полифенилен, полинафталин и сополимеры нафталина с бензолом и антрацена с бензолом, имеющие молекулярный вес 1000—1200, растворимые в бензоле и обладающие высокой парамагнитностью (10^{18} — 10^{19} спин/г). Растворим в бензоле и полимер дифенилдиацетилен молекулярного веса 1000—1200, имеющий, по-видимому, строение

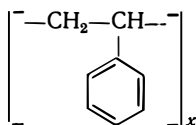


а также полибензил



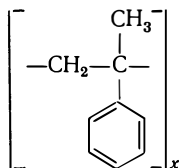
молекулярного веса 4300. При повышении молекулярного веса эти полимеры теряют растворимость. Так, полифенилен молекулярного веса около 3000 нерастворим ни в каких растворителях.

Высокомолекулярные ароматические углеводороды весьма сильно отличаются по склонности к карбонизации. Так, полистирол

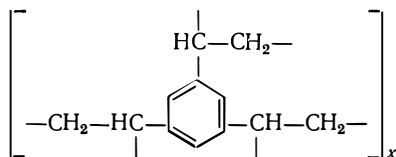


молекулярного веса 230 000 при нагревании в вакууме и в гелии при атмосферном давлении в течение 30 мин

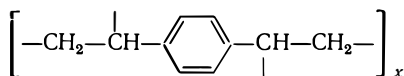
до 500 °С без остатка разлагается на стирол и его ди-, три- и тетрамеры [4]. Поли- α -метилстирол



полностью разлагается в вакууме при 344 °С за 30 мин до мономера [4]. Бутадиен-стирольный каучук, содержащий 25% стирола, при разложении в течение 30 мин при 425 °С дает лишь 0,3% остатка. В то же время сшитые полимеры дают при термическом разложении высокий выход коксового остатка, увеличивающийся со степенью сшивания полимера. Так, политривинилбензол



при нагревании в вакууме (30 мин при 500 °С) дает 45% карбонизованного остатка, содержащего 94,5% углерода и 5,1% водорода. Полидивинилбензол



при разложении в вакууме (30 мин при 450 °С) дает ~15% карбонизованного остатка; сополимер 56% дивинилбензола и 44% стирола в тех же условиях дает 8,4% остатка, а при разложении сополимеров дивинилбензола и стирола, содержащих 25% и менее дивинилбензола, в этих условиях карбонизации остатка не происходит [4].

При рассмотрении этих данных нужно иметь в виду, что вещества, не образующие кокса при термическом разложении в условиях, когда первичные продукты разложения выводятся из реакционной зоны, образуют кокс в результате дальнейших реакций первичных продуктов разложения в закрытой системе. Как уже указывалось,

механизму. Так, введение в антрацен очень малых количеств полимера, содержащего парамагнитные центры (общая их концентрация равна 10^{15} — 10^{16} спин/г), приводит к снижению температуры начала конденсации антрацена на 200 — 220°C [24]. Исследования термостабильности полимеров бензола, нафталина и антрацена показали [19, 20], что она уменьшается с ростом концентрации парамагнитных центров. При нагревании нерастворимых в бензоле полифенилена и полиантрацена до 500 — 550°C деструкция прекращается и остаток стабилен до 800°C , потери массы при этом составляют всего 20 и 10% соответственно. Свойства полифенилена и полиантрацена изменяются в процессе нагревания в атмосфере аргона до заданной температуры со скоростью 200 град/ч следующим образом (табл. 10).

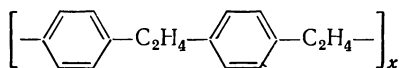
Таблица 10. Изменение С:Н и парамагнитности остатка разложения полимера в процессе его термической деструкции в атмосфере аргона

Температура, $^\circ\text{C}$	С : Н (вес.)	Парамагнит- ность, спин/г	Температура, $^\circ\text{C}$	С : Н (вес.)	Парамагнит- ность, спин/г
Полифенилен			Полиантрацен		
—	18,0	$0,88 \cdot 10^{17}$	—	16,6	$3 \cdot 10^{18}$
550	18,2	—	500	22,0	—
800	28,6	$1 \cdot 10^{19}$	600	27,8	—
			800	38,6	$2 \cdot 10^{19}$

Очень высокий выход коксового остатка и малое изменение соотношения С:Н относительно исходного при температурах, когда деструкция практически закончилась, позволяют предполагать, что в этом случае переход: нерастворимый в бензоле полимер → кокс — осуществляется при относительно небольшом дополнительном сшивании полимера.

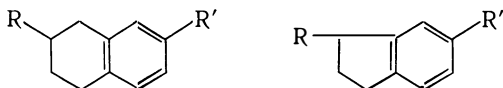
В работе [28] исследована карбонизация большого числа полимеров, главным образом содержащих гетероатомы. Термическое разложение полимеров проводили в токе азота по следующему режиму: полимер выдерживали 100 ч при 200°C , затем температуру поднимали со скоростью 25 град/ч и после каждого повышения на 50°C выдерживали 4 ч, конечная температура была

840 °С. В этих условиях пирен не дал кокса, разложение поли-*n*-ксилена

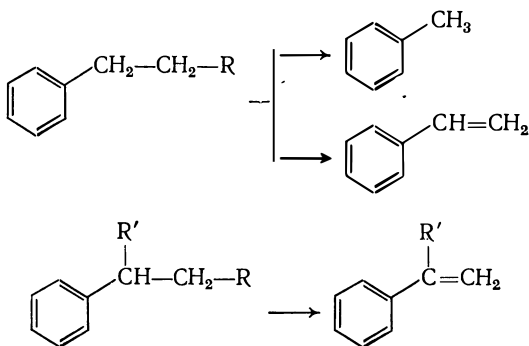


дало 14,8⁰/₀ кокса, а разложение сшитых и способных к сшиванию при термической деструкции полимеров приводило к образованию кокса с выходом 50—60⁰/₀. Автор [28] делает вывод, что выход кокса связан не только с содержанием в полимере углерода в ароматических кольцах, но и со способностью к сшиванию полимера и циклизации входящих в него структур в процессе карбонизации. При наличии в ароматическом углеводороде двойной связи, как показано на примере аценафтилена, продуктом, предшествующим коксу, является дегидрополимер.

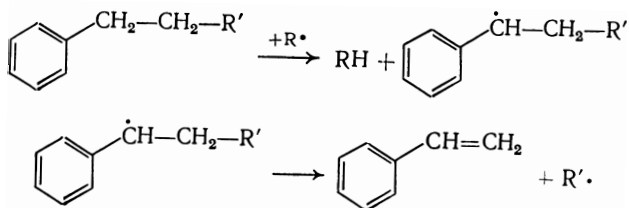
В нефти ароматические углеводороды представлены главным образом структурами типа



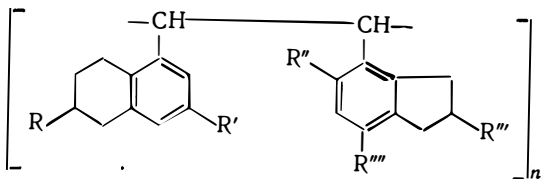
и им подобными. Хорошо известно [29], что при термическом разложении алкилароматических углеводородов расщепление алкильных цепей идет по типу:



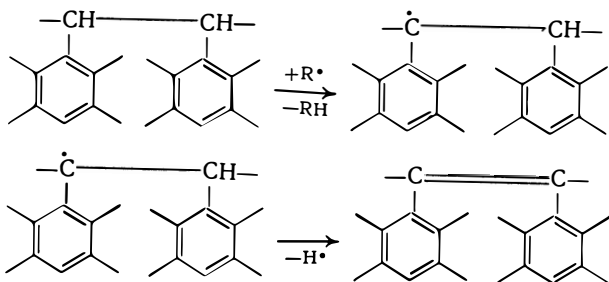
Это, видимо, обусловлено протеканием цепного процесса типа



наиболее вероятного для таких углеводородов [6]. Следовательно, при термическом разложении нефтепродуктов образуются ароматические углеводороды, имеющие двойную связь, сопряженную с ароматическим кольцом. Дальнейшие реакции их в принципе должны быть подобны реакциям аценафтилена. Получающиеся полимеры со строением типа



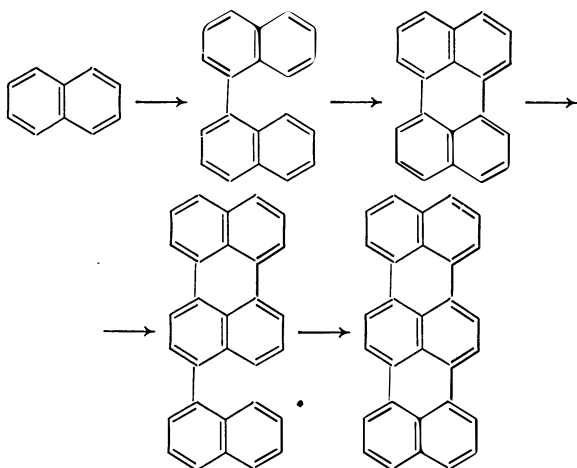
должны легко вступать в реакции перераспределения водорода:



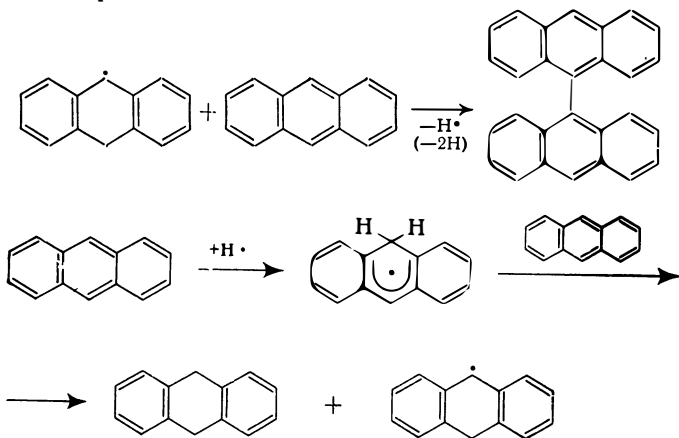
так как связи С—Н ослаблены в результате сопряжения.

Коксообразование неалкилированных полициклических ароматических углеводородов, по мнению многих авторов, протекает в результате последовательного рос-

та сетки конденсированных ароматических колец I₁ типу:



Процесс такого типа сопровождается перераспределением водорода:



Хотя это соответствует данным о связи коксообразования с реакцией перераспределения водорода, в результате образуются *peri*-конденсированные многоядерные ароматические углеводороды, и это направление реакции трудно согласовать с очень высокой термической стабильностью таких углеводородов.

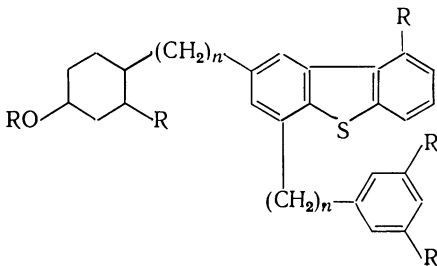
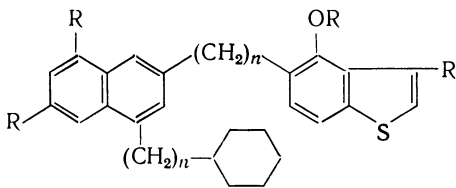
Рассмотренные данные показывают, что непосредственно превращаться в кокс могут, по-видимому, только относительно высокомолекулярные вещества с высоким содержанием углерода в ароматических кольцах, способные давать сшитый полимер, т. е. образование кокса при термическом разложении углеводородов всегда протекает через стадию образования продуктов конденсации, имеющих развитую систему сопряженных π -связей.

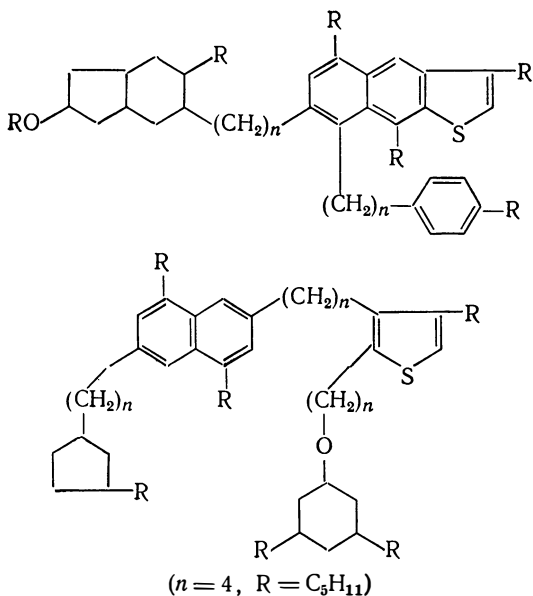
А. А. Берлин и др. показали [30—36], что надмолекулярная структура жидких мономеров оказывает сильное влияние на кинетику образования и свойства сетчатых (сшитых) полимеров. При термическом разложении углеводородов в жидкой фазе вещества, способные непосредственно карбонизоваться (асфальтены), находятся в растворе продуктов крекинга (или в смеси их с неразложившимся исходным углеводородом). Естественно, что состояние асфальтенов в растворе зависит от свойств растворителя и самих асфальтенов, которые могут в результате сильно влиять на кинетику образования кокса. Коксование является процессом выделения новой фазы. Процессы ее образования всегда кинетически затруднены и требуют некоторого пересыщения по параметру, являющемуся движущей силой этих процессов (давлению паров при конденсации, концентрации растворенного вещества в растворе при кристаллизации). В случае коксообразования выделение новой фазы может или предшествовать собственно образованию кокса, если из раствора выделяется фаза асфальтенов, или идти одновременно с образованием кокса, если из раствора углеводородов выделяется фаза непосредственно кокса. Кинетические закономерности образования кокса в этих двух случаях, если выделение новой фазы является лимитирующей стадией коксообразования, могут быть весьма различны, так как в первом случае выделение новой фазы является чисто физическим, а во втором — химическим процессом. В любом случае наличие индукционного периода коксообразования при разложении углеводородов в жидкой фазе связано с кинетическими особенностями выделения новой фазы.

**ОБРАЗОВАНИЕ КОКСА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
НЕФТЯНЫХ СМОЛ**

Смолы занимают по составу и свойствам промежуточное положение между высокомолекулярными ароматическими углеводородами нефти и асфальтенами. Граница между смолами и асфальтенами определяется нерастворимостью последних в алканах C_5-C_8 , а между смолами и углеводородами — более сильной адсорбируемостью первых на силикагеле. Границы эти, конечно, весьма условны. Разделяют смолы и углеводороды, используя также различия в их растворимости [37,38]. Этот метод позволяет получать нативные, неизменные в процессе выделения смолы, тогда как адсорбционное разделение ведет к частичному уплотнению смол на адсорбенте [39, 40].

Обобщая имеющиеся сведения о строении смол, С. Р. Сергиенко предлагает следующие модельные формулы [40]:





Типы структур, из которых построены молекулы нефтяных смол, и типы химических связей, входящих в эти структуры, по-видимому, не отличаются от структур и связей в молекулах асфальтенов. Среднечисловой молекулярный вес смол, выделенных из остатка нефти, выкипающего выше 200°C при 3—5 мм рт. ст., примерно в 3 раза меньше среднечислового молекулярного веса асфальтенов из этой же нефти (примерно 700 и 2100 соответственно). Меньшая ароматизованность смол относительно асфальтенов определяется главным образом большей долей углерода, содержащегося в парафиновых и нафтеновых структурах. Наиболее существенное отличие смол от асфальтенов заключается в том, что смолы полностью растворимы во всех жидких углеводородах. Это отличие связано как с меньшей долей углерода, содержащегося в ароматических структурах, так и, по всей вероятности, с большей длиной алкильных цепей и долей циклических полиметиленовых структур. Принципиальных же различий в химическом строении смол и нативных нефтяных асфальтенов, по-видимому, нет.

Коксообразование при разложении смол представляет большой интерес ввиду их промежуточного положе-

ния между углеводородами и асфальтенами. Термическое разложение смол изучалось в работах [41, 44]. Общеизвестно, что смолы легко уплотняются до асфальтенов и затем до кокса, но достаточно полные кинетические исследования были выполнены только в работах автора с сотрудниками [45, 46]. Нативные смолы выделяли из западно-сургутской нефти по следующей методике. От нефти на масляной бане отгоняли продукты, выкипающие до 200 °С при давлении 3—5 мм рт. ст. К остатку приливали 10-кратное количество изобутилового спирта, смесь нагревали при перемешивании с обратным холодильником до получения однородной суспензии, затем отстаивали 12—15 ч. Осадок смол и асфальтенов отделяли центрифугированием, промывали изобутиловым спиртом и затем растворяли в 40-кратном количестве петролейного эфира при 40—60 °С. При этом в осадок выпадали асфальтены, которые отделяли фильтрованием. От смол отгоняли растворитель, после чего их высушивали в вакууме при 40 °С. Таким образом, температура в процессе выделения смол не превышала 200 °С, что гарантировало их неизменность. Получаемые смолы имели молекулярный вес (определяемый криоскопически в нафталине) 690 ± 50 , плотность $d_4^{20} = 0,983 \pm \pm 0,005$, содержали $85,22 \pm 0,10\%$ углерода, $10,98 \pm 0,01\%$ водорода, $3,40 \pm 0,11\%$ серы.

Термическое разложение смол исследовали под давлением и в открытой системе. В опытах под давлением использовали автоклавы без перемешивания объемом 25 и 250 см³, погружаемые в свинцовую баню. Температуру регулировали с точностью ± 5 °С. Продолжительность нагревания от 400 °С до температуры опыта составляла 5—7 мин, продолжительность охлаждения от температуры опыта до 300 °С не превышала 2 мин. Смолы подвергали крекингу в течение 1 ч при 425, 450 и 475 °С в растворах β -метилнафталина разной концентрации. Содержимое автоклава после крекинга вымывали бензолом, стенки автоклава тщательно очищали и фильтрованием бензольного раствора выделяли кокс. В табл. 11 приведены данные о выходе кокса в этих опытах.

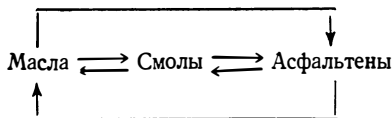
Выход кокса не имеет определенной связи с температурой, концентрацией смол и продолжительностью крекинга, и параллельные опыты относительно выхода кокса

Таблица 11. Результаты крекинга смол под давлением в течение 1 ч

Условия крекинга		Выход, вес. % на смолы		Выход кокса, вес. % на загрузку автоклава
температура, °С	концентрация смол в растворе β-метилнафталина, вес. %	асфальтенов	кокса	
426	5	15,2	0,46	0,02
425	5	15,3	0,41	0,02
425	25	14,5	0,78	0,19
425	25	16,3	3,18	0,79
425	50	11,9	0,86	0,43
425	50	12,0	0,72	0,36
425	75	15,7	0,54	0,40
425	100	15,3	0,34	0,34
425	100	15,3	0,49	0,49
450	25	14,7	1,68	0,42
450	25	15,0	3,84	0,96
450	75	13,1	0,58	0,43
450	75	14,0	1,46	1,09
450	100	13,1	1,50	1,50
450	100	14,2	0,61	1,61
475	25	10,4	2,10	0,52
475	50	9,2	0,92	0,46
475	50	9,8	1,10	0,55
475	75	9,1	0,88	0,66
475	75	9,7	0,53	0,40
475	100	12,5	0,42	0,42
475	100	13,5	0,47	0,47

невоспроизводимы. В то же время выходы асфальтенов, масел (выкипающих выше β-метилнафталина) и смол (в моль/моль исходной смолы) оказались с хорошей воспроизводимостью (рис. 1) постоянными и не зависящими от концентрации, температуры и времени. Выход легкой фракции крекинга (110—210 °С) увеличивался с температурой и временем и имел зависимость от концентрации, соответствующую реакции нулевого порядка. Молекулярные веса масел, смол после крекинга и асфальтенов составляли соответственно $380 \pm \pm 40$, 600 ± 50 , 1100 ± 100 . Плотность смол была 1,000—1,020, асфальтенов — 1,15—1,21. Постоянство выходов масел, смол и асфальтенов (соответственно $0,8 \pm 0,1$, $0,5 \pm \pm 0,1$, $0,5 \pm 0,1$ и $0,08 \pm 0,01$ моль/моль исходной смолы)

было объяснено установлением в ходе крекинга смолы равновесного состояния:



Это равновесие, по мнению авторов, является результатом того, что на некоторой стадии крекинга смол, опре-

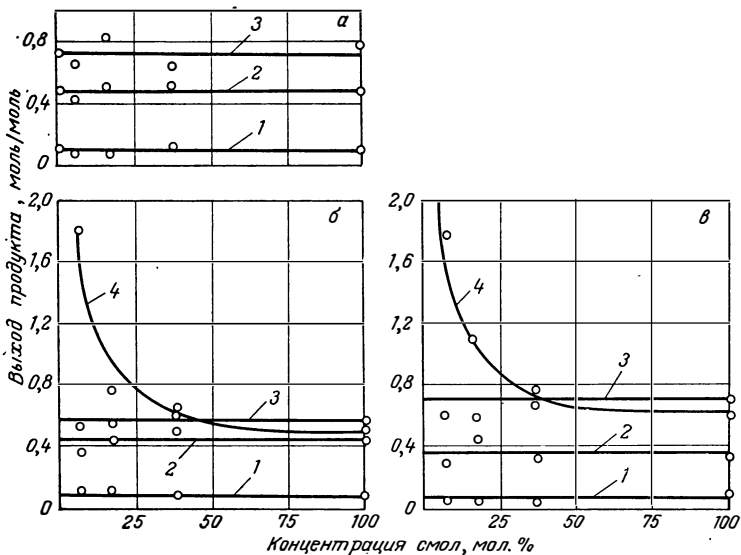


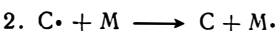
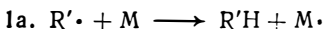
Рис. 1. Выход продуктов крекинга смол в течение 1 ч в растворах β -метилнафталина:

а — при 425 °С; б — при 450 °С; в — при 475 °С; 1 — асфальтены; 2 — смолы; 3 — масла; 4 — легкие углеводороды.

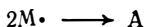
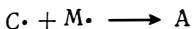
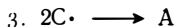
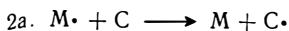
деляемой их строением, развивается цепной процесс:



или



или



где А — асфальтены; С — смолы; М — масла.

При этом процессе на начальных стадиях крекинга выравнивается разница в энергиях разрыва связей С—Н за счет расходования слабейших из них, и реакции (1, 1а, 2, 2а) идут с одинаковой скоростью. Распад радикалов приводит к образованию легких, переходящих в условиях опыта в газовую фазу продуктов, и предложенная схема дает, в соответствии с экспериментом, нулевой порядок реакции их образования относительно концентрации смолы.

Так как выход асфальтенов из смол постоянен, а концентрация смол в опытах менялась в широких пределах, достигаемая в ходе крекинга стационарная концентрация асфальтенов в растворе резко изменялась. В табл. 12

Таблица 12. Концентрация асфальтенов в жидкости при крекинге смол в конце опыта

Условия опыта		Концентрация асфальтенов, вес. %
температура, °С	концентрация смол в растворе, вес. %	
425	25	4,1
425	100	15,3
475	25	2,9
475	100	14,8

приведены данные о весовой концентрации асфальтенов в жидкости при крекинге, рассчитанные с допущением, что в условиях эксперимента в жидком состоянии находились все продукты, выкипающие выше 210°С (т. е. β-метилнафталин, масла, смолы и асфальтены).

При сопоставлении данных табл. 12 и 13 оказывается, что с концентрацией асфальтенов в растворе выход кокса также не связан.

Плохая воспроизводимость кинетики коксообразования при малых выходах кокса наблюдалась М. Д. Ти-

licheевым, А. Н. Сахановым и др. Электронномикроскопическое исследование кокса показало, что наряду с бесформенными частицами, получающимися при удалении кокса со стенок автоклава, имеются в очень небольшом количестве микросферические частицы, образующиеся, очевидно, в объеме раствора. В данном случае, по-видимому, протекают параллельно два процесса образования пироуглерода. Разложение на стенке автоклава, происходящее, вероятно, по механизму образования блестящего углерода (с тем отличием, что при низких температурах распад должен быть менее глубоким и образующийся углерод содержит в результате больше водорода), в условиях эксперимента невоспроизводимо в результате главным образом невоспроизводимости состояния стенки. Второй процесс коксообразования, протекающий в этих условиях в очень малой степени и приводящий к образованию сферических частиц кокса в объеме раствора, исследовался при разложении асфальтенов в растворах (см. гл. IV).

Термическое разложение смол в открытой системе проводили по следующей методике. Навеску смолы около 5 г помещали в кварцевую пробирку. В вертикально установленную трубчатую печь помещали кварцевую трубку, в нижний конец которой с постоянной скоростью (100 мл/мин) подавали гелий. В изотермическую зону трубки при заданной температуре на нихромовой проволоке вводили реакционную пробирку. После опыта пробирку охлаждали погружением в воду. Было установлено, что продолжительность разогрева смолы до температуры опыта составляет около 1 мин. Температуру регулировали с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. После крекинга смолы в течение заданного времени определяли потерю ее массы (летучие продукты), содержимое пробирки вымывали бензолом и фильтрованием выделяли кокс. Последний подвергали исчерпывающей экстракции бензолом в аппарате Сокслета, после чего доводили в вакууме до постоянной массы. От фильтрата отгоняли бензол, из остатка петролевым эфиром ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) осаждали асфальтены, подвергавшиеся далее исчерпывающей экстракции петролевым эфиром в аппарате Сокслета и сушке в вакууме до постоянной массы. После выделения асфальтенов смолы и масла разделяли изобутиловым спиртом.

Молекулярный вес смол после крекинга практически не менялся (среднее значение 618 для исходных и 605 для смол после крекинга). Образующиеся асфальтены имели молекулярный вес 980 ± 110 , масла — 390 ± 15 . Выходы продуктов крекинга смол приведены в табл. 13.

Таблица 13. Выходы продуктов крекинга смол в открытой системе

Температура, °С	Продолжительность крекинга, мин	Выход, вес. %				
		летучих	масел	смол	асфальтенов	кокса
380	10	4,2	7,2	86,0	1,0	Отсутствует
380	20	7,7	20,6	70,0	1,6	»
380	30	10,1	27,5	57,5	3,0	»
380	45	16,2	20,4	55,6	2,3	»
380	60	21,4	36,3	43,2	1,9	»
380	80	25,6	33,7	35,0	5,4	»
380	90	23,0	33,1	40,6	4,9	»
380	100	33,3	30,2	31,1	5,4	»
380	120	36,4	19,2	31,2	6,3	»
380	150	46,6	17,2	29,2	7,3	»
380	180	47,5	—	—	6,7	»
380	300	59,9	—	—	10,5	»
380	435	72,3	—	—	9,8	1,1
380	510	72,0	—	—	10,0	2,0
380	570	77,7	—	—	8,6	3,3
380	600	74,4	—	—	8,3	2,6
420	10	13,0	32,0	48,5	5,9	Отсутствует
420	20	22,8	30,8	34,8	8,3	»
420	30	33,2	25,4	24,6	9,6	»
420	45	51,8	26,8	9,6	12,1	»
420	60	62,8	14	8,1	14,1	1,1
420	80	70,7	9,5	4,0	9,9	4,0
420	100	76,4	8,2	3,5	8,6	6,2
420	120	76,6	6,4	2,0	7,3	5,0
420	150	79,8	Отсутствует	1,3	6,3	9,8
420	180	84,9	»	2,0	5,1	10,3

На рис. 2 приведены кинетические кривые для исходных смол и продуктов их разложения. Как видно из данных этого рисунка, масла и асфальтены являются первичными промежуточными продуктами разложения смол, а образование кокса имеет длительный индукционный период, величина которого убывает с ростом темпе-

ратуры. Начало коксообразования соответствует максимальному выходу асфальтенов и увеличение выхода кокса сопровождается симбатным снижением их выхода.

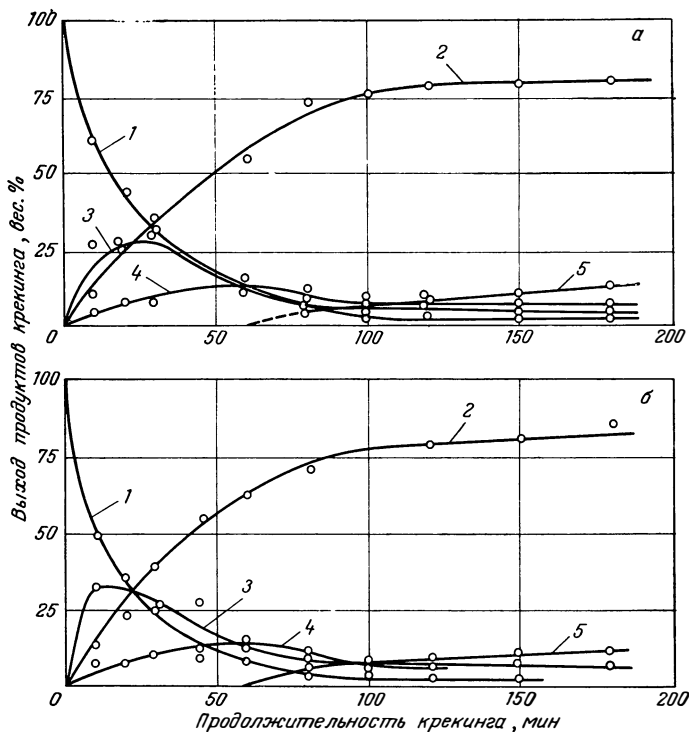
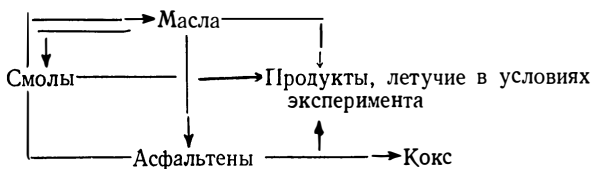


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов крекинга смол от времени:

а — при 400 °С; б — при 420 °С; 1 — смолы; 2 — летучие; 3 — масла; 4 — асфальтены; 5 — кокс.

В общем виде наблюдаемую картину можно описать схемой, предложенной М. Е. Левинтером [47,48]:



Однако такая схема ничего не говорит о моменте начала коксообразования. На рис. 3 приведены данные об изменении концентрации асфальтенов и кокса в остатке крекинга смол в процессе их разложения. При 380—420 °С концентрация асфальтенов в остатке, при которой начинается коксообразование, одинакова (32—35 вес.%) и, что неожиданно, с момента коксообразования остается постоянной. Концентрация асфальтенов в остатке крекинга до начала коксообразования нарастает

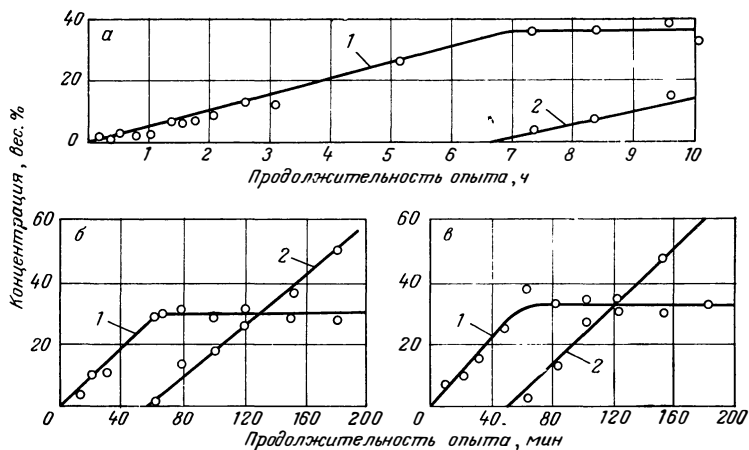


Рис. 3. Зависимость концентрации асфальтенов и кокса в остатке крекинга смол от времени:
 а — при 380 °С; б — при 400 °С; в — при 420 °С; 1 — асфальтены; 2 — кокс.

линейно со временем крекинга, скорость повышения концентрации кокса также постоянна и равна приблизительно 0,8 скорости повышения концентрации асфальтенов до начала коксообразования. С учетом того, что выход кокса при разложении асфальтенов составляет около 80% (см. ниже), скорость повышения концентрации кокса равна скорости повышения концентрации асфальтенов до начала коксообразования.

Прямолинейность зависимости концентрации асфальтенов в остатке крекинга от продолжительности реакции связана с тем, что образование асфальтенов и летучих

продуктов происходит как реакция первого порядка. Действительно, выход асфальтенов a составляет:

$$a = xC_0(1 - e^{-k_1\tau})$$

где x — весовой стехиометрический коэффициент реакции: смолы \longrightarrow асфальтены; C_0 — начальная масса смолы; k_1 — константа скорости реакции образования асфальтенов; τ — продолжительность реакции.

Масса остатка A изменяется во времени по закону:

$$A = C_0 - yC_0(1 - e^{-k_2\tau}) = C_0(1 - y) + yC_0e^{-k_2\tau}$$

где y — весовой стехиометрический коэффициент реакции: смолы \longrightarrow летучие; k_2 — константа скорости реакции образования летучих.

Так как $y \approx 0,85$, то в первом приближении:

$$A = yC_0e^{-k_2\tau}$$

Концентрация асфальтенов в остатке крекинга составляет:

$$[A] = \frac{a}{A} = \frac{xC_0(1 - e^{-k_1\tau})}{yC_0e^{-k_2\tau}} = \frac{x}{y} [e^{k_2\tau} - e^{(k_2 - k_1)\tau}]$$

Для $k\tau \ll 1$, разлагая e^x в ряд и ограничиваясь двумя первыми его членами; получаем:

$$[A] = \frac{x}{y} k_1\tau$$

Постоянство же концентрации асфальтенов в остатке крекинга с момента начала коксообразования и связанное с этим равенство (с учетом выхода кокса при разложении асфальтенов) скоростей накопления кокса в остатке крекинга и асфальтенов до начала коксообразования обусловлены, несомненно, механизмом образования кокса в этом случае. Этот процесс происходил в объеме остатка разложения смол и кокс составлял единую массу с жидкими остатками крекинга. На стенках кварцевой пробирки после вымывания содержимого бензолом кокс не оставался. Увеличение отношения

S/V (поверхности реакционной зоны к ее объему) битым кварцем и смешением смолы с сажей (в этом случае S/V повышалось в 20 000 раз) не влияло на выход кокса. М. Е. Левинтер установил [44], что скорость коксообразования не изменяется и при добавлении карбонидов. Таким образом, образование пироуглерода в данном случае не является гетерогенным процессом. Частицы кокса бесформенны, что видно на электронномикроскопическом снимке (рис. 4).

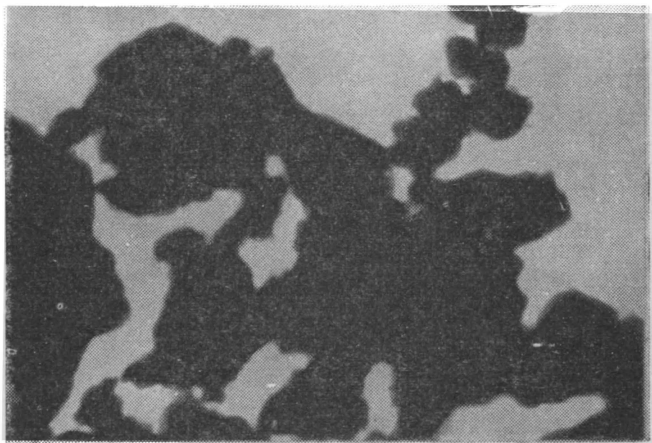


Рис. 4. Микрофотография коксовых частиц, получающихся при разложении смол (увеличено в 14 000 раз).

Рассмотрим эти результаты. Примем, что молекулы смол и образующихся асфальтенов шарообразны. Отношение D_1/D_2 диаметров молекул молекулярных весов M_1 и M_2 и плотностей ρ_1 и ρ_2 составляет:

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{M_1}{\rho_1} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} \right)^{1/3}$$

Для покрытия молекул диаметром D_1 мономолекулярным слоем меньших молекул диаметром D_2 на одну молекулу большего размера в растворе должно быть не

меньше n молекул меньшего размера. При этом n составляет:

$$n = \frac{\pi D_1^3}{\pi D_2^3} = \frac{4D_1^3}{D_2^3}$$

В этом случае весовая концентрация c первых в растворе составляет:

$$c = \frac{\rho_1 D_1^3}{\rho_1 D_1^3 + \frac{4D_1^3}{D_2^3} D_2^3 \rho_2} = \frac{1}{1 + \frac{4D_2 \rho_2}{D_1 \rho_1}} = \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{2/3}}$$

Подставляя в это выражение значения молекулярных весов (1100 и 600) и плотностей (1,2 и 1), находим, что максимальная концентрация асфальтенов, при которой их молекулы не соприкасаются, составляет 26 вес.%. Разумеется, эта модель раствора может рассматриваться только как грубое приближение, но в то же время она показывает достаточно определенно, что концентрация асфальтенов, при которой начинается коксообразование, соответствует, очевидно, концентрации застудневания раствора.

Таким образом, механизм образования кокса представляется в данном случае следующим. В ходе разложения смолы в остатке крекинга происходит накопление асфальтенов. Повышение их концентрации происходит до момента образования студня. При застудневании раствора развивается конденсация асфальтенов до кокса в объеме студня. Постоянство концентрации асфальтенов в остатке крекинга с момента начала коксообразования свидетельствует о том, что собственно коксообразование происходит с большей скоростью, чем накопление асфальтенов в остатке, и лимитируется разрушением структуры студня. Так как концентрация асфальтенов постоянна в остатке масла + смолы + асфальтены + кокс, то кокс в данном случае, как это ни странно на первый взгляд, играет, как и масла и смолы, роль «растворителя» асфальтенов. Это странность вполне объяснима тем, что кокс имеет первоначальную структуру студня и эта структура в общем так же препятствует взаимодействию между молекулами асфальтенов, как и молекулы растворителя асфальтенов — смол и масел.

Следовательно, коксообразование начинается только после выделения фазы асфальтенов. Такая картина объясняет, почему образование кокса не может происходить непосредственно из смол, хотя химически смолы и асфальтены весьма близки. Так как смолы неограниченно растворимы в углеводородах, выделение новой фазы, предшествующей коксообразованию, может проходить только через стадию образования асфальтенов, ограниченно растворяющихся в смолах и маслах при высоких температурах. Итак, при термических превращениях нефтяных смол, как и в случае термического разложения углеводородов в жидкой фазе, кинетика коксообразования не может быть описана обычной схемой консекутивных реакций. Это определяется тем фактом, что при разложении смол образование кокса практически начинается только после достижения определенной концентрации асфальтенов, соответствующей застудневанию их раствора в остатке крекинга смол.

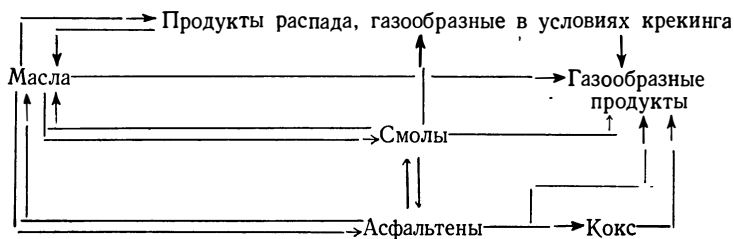
С точки зрения результатов, полученных при разложении смол в токе гелия, при разложении смол под давлением начало коксообразования не достигается, так как концентрация асфальтенов остается ниже соответствующей застудневанию раствора. Выход кокса при практически полном разложении смолы в открытой системе составляет при 420 °С 10 вес.%, выход суммы кокса и асфальтенов ~ 15 вес. %. Таким образом, выходы продуктов конденсации при крекинге смол относительно невелики.

Сравнение данных о коксовании смол с результатами коксования ароматических углеводородов, рассмотренными в гл. II, показывает, что при небольшом выходе кокса при термических превращениях смол скорость его образования значительно выше, чем в случае ароматических углеводородов. Термическая стабильность смол из-за наличия в их молекулах большого числа связей C—C, сопряженных с ароматическими кольцами, значительно ниже, чем полициклических ароматических углеводородов любого строения. Поэтому накопление асфальтенов при термическом разложении смол происходит значительно быстрее, хотя выход продуктов распада значительно больше, а продуктов конденсации (асфальтенов) — меньше. Низкий выход продуктов конденсации связан с тем, что продукты, летучие в условиях экспери-

мента (близких к условиям процесса замедленного коксования), покидают зону высоких температур. При полном термическом разложении в закрытой системе до твердых (кокса) и газообразных продуктов выход кокса значительно выше. Так, С. Р. Сергиенко и М. И. Красавченко при крекинге при 450 °С в течение 30 ч в автоклаве [50] фракций холодной перегонки стбензиновой ромашкинской нефти получены следующие результаты:

Состав исходного продукта, вес. %			
углеводороды	94,8	72,4	38,7
смолы	5,2	25,6	47,0
асфальтены	0,0	2,0	14,3
Выход продуктов реакции, вес. %			
газообразных	64,0	39,0	40,0
твердых (кокса)	36,0	61,0	60,0

Это определяется тем, что в таких условиях первоначально образующиеся продукты распада подвергаются вторичным реакциям конденсации. В этом случае схему образования кокса можно представить следующим образом:



Газообразных в условиях крекинга продуктов в этом случае образуется значительно меньше, так как велико давление; в опытах [50] оно составляло примерно 100 атм. При этом давлении концентрация молекул в газовой фазе примерно такая же, как в жидкой, и переход процесса в газовую фазу не снижает роли реакции конденсации.

**ОБРАЗОВАНИЕ КОКСА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
АСФАЛЬТЕНОВ В МАССЕ**

Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными соединениями нефти и продуктов ее переработки. Они более ароматизированы, чем смолы; соотношение С:Н составляет: для нативных асфальтенов 0,85—0,95, для асфальтенов, выделяемых из продуктов термической переработки нефти, — 0,95—1,25 против 0,60—0,83 для смол. Содержание углерода в ароматических кольцах составляет 30—60% в зависимости от природы асфальтенов [51—53]. Детальная характеристика и современные данные о свойствах асфальтенов приведены в работах [40, 54, 55]. Среднечисловой молекулярный вес \bar{M}_n , определяемый (по коллигативным свойствам растворов) по формуле:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

где N_i — число частиц молекулярного веса M_i .

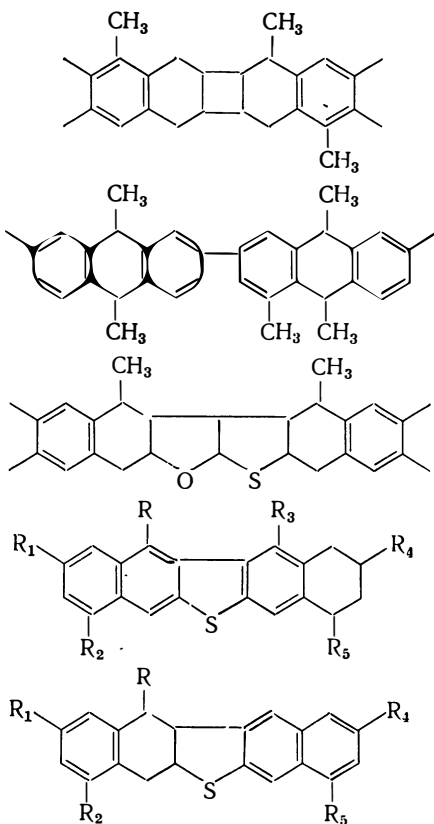
составляет: для нативных асфальтенов 1600—6000 и для асфальтенов деструктивного происхождения 700—1500, наиболее характерны значения ~ 2000 для первых и ~ 1000 для вторых. Асфальтены полидисперсны. В работе [56] образцы асфальтенов, имеющие среднечисловой молекулярный вес 3000—4000, были хроматографически разделены на геле полистирола на фракции с $M_n = 700—24\,000$, причем 40—60% суммарного веса асфальтенов приходилось на фракции с $\bar{M}_n > 10\,000$. Средневесовой молекулярный вес асфальтенов:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

определяемый методами диффузии, ультрацентрифугирования и другими, для полидисперсных систем всегда больше среднечислового. В работе [57] методом ультрацентрифугирования для асфальтенов из четырех нефтей

найлены значения средневесового молекулярного веса от 12 800 до 30 600. Для образцов асфальтенов, выделенных из битума деасфальтизации гудрона пропаном, и асфальтенов из крекинг-остатка термического крекинга среднечисловой молекулярный вес, определяемый криоскопически в нафталине, соответственно равен 2 200 и 970, а средневесовой, определяемый по скорости диффузии, — 8540 и 6050 [58]. Такая высокая степень полидисперсности, определяемая соотношением M_w/M_n , характерна для веществ, содержащих небольшую долю частиц большого молекулярного веса.

На основании современных данных о свойствах асфальтенов в качестве основных звеньев молекул нативных нефтяных асфальтенов предложены структуры [40]:



Асфальтены обладают высокой парамагнитностью — примерно 10^{18} спин/г [59, 61], обусловленной, по-видимому, наличием делокализованных π -электронов в конденсированных ароматических системах. С ростом соотношения С/Н парамагнитность возрастает [60]. Асфальтены из остатков термической переработки нефтепродуктов отличаются от нативных меньшей растворимостью (в частности, они нерастворимы в циклогексане) [62], большей ароматизованностью, что характеризуется соотношением С/Н, большей плотностью при меньшем молекулярном весе. Нативные асфальтены, по-видимому, не содержат двойных связей, в асфальтенах же из остатков термической переработки такие связи, конечно, есть.

Исследование коксообразования при термическом разложении асфальтенов в массе проводили по той же методике, что и при крекинге смол в открытой системе. Для опыта брали навеску асфальтенов около 1 г, выделенных из битума деасфальтизации гудрона прямой перегонки и из крекинг-остатка термического крекинга [63, 64]. Асфальтены из битума имели молекулярный вес (определяемый криоскопически в нафталине) 2220 ± 100 , плотность $1,12 \pm 0,06$, атомное соотношение С/Н, равное $0,88 \pm 0,03$ (разброс указан для разных партий асфальтенов), и практически не отличались от нативных. Асфальтены из крекинг-остатка имели молекулярный вес 1000 ± 50 , плотность $1,20 \pm 0,01$, С/Н составляло $1,01 \pm 0,05$. Распад асфальтенов сопровождался их интенсивным вспучиванием (видимый объем возрастал в 15—20 раз). Вспучивание точно следовало направлению движения выделяющихся газов, что было установлено изменением формы пробирки. Очевидно, что это явление связано с тем, что асфальтены при температуре их разложения имеют чрезвычайно высокую вязкость. Выделяющиеся при разложении асфальтенов газы, барботируя через высоковязкий карбонизирующий пластичный остаток, вспучивают его. Результаты разложения асфальтенов из битума деасфальтизации приведены в табл. 14.

Асфальтены после крекинга имели молекулярный вес 2200 ± 100 , плотность $1,21 \pm 0,02$, атомное соотношение С/Н, равное $0,99 \pm 0,05$. Молекулярный вес, таким образом, в пределах точности его определения не изменялся, а плотность и ароматизованность несколько возрастали.

Таблица 14. Выход продуктов крекинга асфальтенов из битума деасфальтизации

Условия крекинга		Выход, вес. % на сырье				Выход кокса на превращенные асфальтены, вес. %
температура, °С	продолжительность, мин	летучих	кокса	неразложившихся асфальтенов	масел + смол	
350	50	5,3	12,3	77,5	2,0	54,6
350	60	6,1	15,0	76,2	4,3	63,0
350	90	8,5	22,6	59,5	6,6	55,3
350	120	9,4	19,4	61,8	7,9	50,8
350	150	11,3	20,8	62,4	5,1	55,4
350	300	22,5	53,1	15,3	5,4	62,6
370	20	11,4	19,5	61,6	8,0	50,8
370	30	16,1	31,7	43,0	7,5	55,6
370	40	15,2	36,9	39,9	4,8	61,4
370	50	23,5	43,3	27,0	4,1	59,3
370	60	25,3	49,5	20,2	4,5	62,0
380	10	12,9	29,3	50,2	7,5	58,9
380	20	19,7	42,7	30,0	6,4	61,0
380	30	22,5	48,3	24,2	6,0	63,7
380	40	26,8	50,5	16,4	6,1	60,6
380	50	28,9	54,0	11,3	4,0	64,3
380	60	31,4	57,0	6,4	3,3	60,8
380	90	30,8	56,4	7,0	4,3	60,6
380	120	35,1	58,5	2,7	4,3	60,2

По-видимому, это объясняется отщеплением от молекул асфальтенов легких алкильных радикалов и отчасти их дегидрированием.

Выход кокса в пределах точности эксперимента не зависит от температуры и глубины разложения асфальтенов и составляет около 60% (рис. 5). Разброс $\pm 5\%$ соответствует ошибке эксперимента, обусловленной главным образом потерями при разделении продуктов крекинга на асфальтены, кокс и масла+смолы. Выход масел и смол — продуктов разложения асфальтенов, растворимых в петролейном эфире (при 40—70 °С) и летучих при температуре разложения, — в пределах точности эксперимента не имеет видимой связи с температурой и продолжительностью крекинга и составляет $5 \pm 3\%$ на исходные асфальтены. Ввиду большой относительной ошибки в определении выхода масел и смол, по-видимому, нецелесообразно рассматривать кинетику

их образования. Правильнее суммировать их с летучими в условиях эксперимента продуктами, так как они отличаются только более высокими температурами кипения,

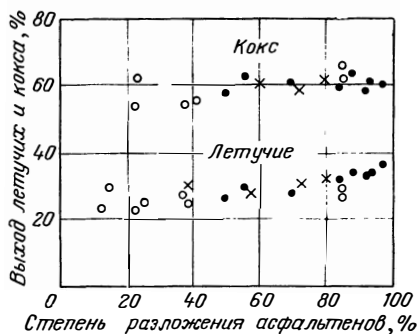
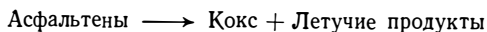


Рис. 5. Зависимость выхода кокса и летучих от степени разложения асфальтенов:

○ — при 350 °С; × — при 370 °С; ● — 380 °С.

в результате чего не испаряются. Реакция разложения асфальтенов.



имеет первый порядок (рис. 6). Зависимость константы скорости реакции от температуры в координатах Арре-

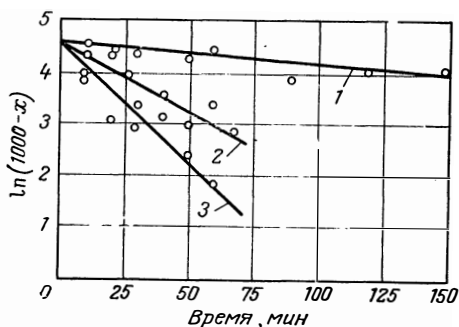


Рис. 6. Анаморфозы кинетических кривых термического распада асфальтенов из битума деасфальтизации:

1 — при 350 °С; 2 — при 370 °С; 3 — при 380 °С.

ниуса описывается прямой (рис. 7). Величина константы скорости реакции составляет:

$$k = 6 \cdot 10^{19} e^{-68400/RT} \text{ сек}^{-1}$$

Газообразные продукты разложения асфальтенов практически не содержат непредельных углеводородов. Так, при коксовании асфальтенов из битума при 350 °С

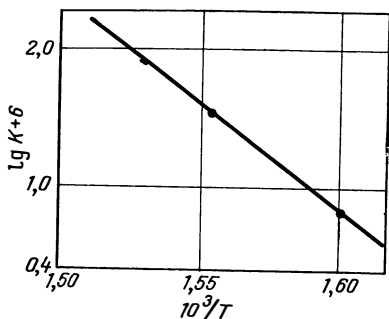


Рис. 7. Зависимость константы скорости термического распада асфальтенов из битума деасфальтизации от температуры (в координатах Аррениуса).

газообразные продукты состоят на 26% из водорода и на 76% (по объему) из предельных углеводородов. Хроматографический анализ легких продуктов разложения асфальтенов, выделенных непосредственно из нефти, при 360 °С дал следующие результаты (в объёмн. %): Н₂—4,53; СН₄—23,39; С₂Н₆—15,87; С₃Н₈—24,95; *изо*-С₄Н₁₀—1,93; *н*-С₄Н₁₀—7,48; С₄Н₈—1,91; *изо*-С₅Н₁₂—1,13; *н*-С₅Н₁₂—2,04; С₅Н₁₀—0,16; *цикло*-С₅Н₁₀ + 2,3-диметилбутан — 0,45; 3-метилпентан — 0,94; *н*-С₆Н₁₄—1,59; 2,2'-диметилбутан — 0,68; С₆Н₆—12,24; *изо*-С₇Н₁₆—0,67.

В табл. 15 приведены результаты разложения асфальтенов, выделенных из крекинг-остатка термического крекинга.

Выделенные после крекинга асфальтены имели молекулярный вес 1020 ± 60 , соотношение С/Н, равное $1,03 \pm \pm 0,03$, т. е. свойства их при крекинге практически не меняются. Выход кокса на разложившиеся асфальтены не меняется с температурой и глубиной крекинга и составляет $\sim 80\%$ (рис. 8). Более высокий (в 1,33 раза) выход кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка объясняется их значительно большей, чем асфальтенов из битума, ароматизованностью. Реакция разложения асфальтенов из крекинг-остатка

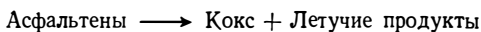


Таблица 15. Выход продуктов разложения асфальтенов из крекинг-остатка термического крекинга

Условия крекинга		Выход, вес. % на сырье			Выход кокса на превращенные асфальтены, вес. %
температура, °С	продолжительность, мин	летучих	кокса	неразложившихся асфальтенов	
340	10	1,4	7,9	89,8	77,5
340	20	2,6	19,0	76,0	79,2
340	30	3,1	24,4	70,4	82,4
340	40	3,9	28,9	64,1	80,4
340	50	4,0	34,8	57,8	82,5
340	60	4,2	41,4	49,4	81,6
350	10	2,1	16,3	79,7	80,3
350	20	3,2	26,0	70,0	86,6
350	30	4,2	35,0	55,3	78,3
350	40	5,5	40,8	47,9	78,2
350	50	5,6	47,3	41,2	80,4
350	60	5,8	55,0	35,7	85,5
360	10	4,3	25,8	66,3	76,5
360	20	5,0	38,1	55,0	84,6
360	30	5,5	43,8	44,8	79,4
360	40	6,5	50,9	37,0	80,6
360	60	7,9	60,8	25,1	82,3

имеет порядок $3/2$ и величину константы скорости (рис. 9, 10):

$$k = 4 \cdot 10^{-3} e^{-35500/RT} \text{ молекул}^{-1/2} \text{ см}^{3/2} \text{ сек}^{-1}$$

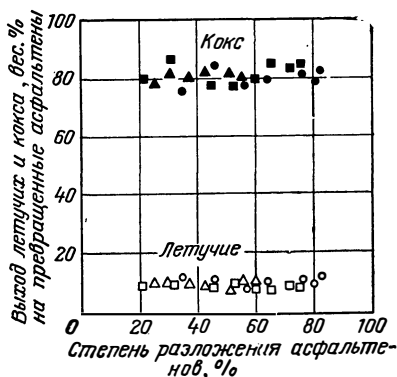


Рис. 8. Зависимость выхода кокса и летучих от степени разложения асфальтенов:

▲, △ — при 340 °С; ■, □ — при 350 °С; ●, ○ — при 360 °С.

Отсутствие периода индукции при образовании кокса независимость выхода кокса от глубины разложения асфальтенов и неизменность молекулярного веса асфальтенов в процессе их крекинга показывают, что коксообразование в данном случае протекает не через ряд последовательных реакций, а непосредственно. Кроме того, неизменность соотношения выходов летучих и кокса с изменением температуры показывает, что их обра-

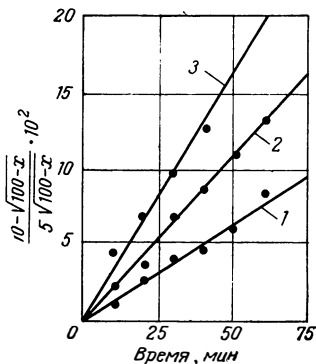


Рис. 9. Анаморфозы кинетических кривых термического распада асфальтенов из крекинг-остатка термического крекинга: 1 — при 340 °С; 2 — при 350 °С; 3 — при 360 °С.

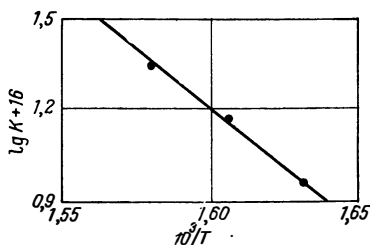
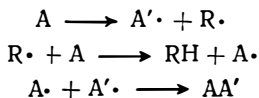


Рис. 10. Зависимость константы скорости термического распада асфальтенов из крекинг-остатка от температуры (в координатах Аррениуса).

зование происходит в результате не параллельных, а одной реакции. Изменение соотношения поверхности реакционного сосуда и его объема введением в него битого кварца и сажи не влияло на ход реакции при коксовании и тех, и других асфальтенов. Следовательно, реакция термического разложения асфальтенов гомогенна.

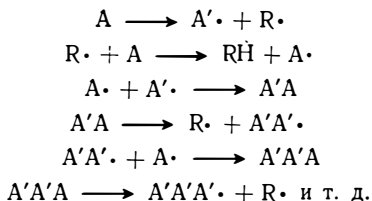
Рассмотрим возможные механизмы реакции разложения асфальтенов до кокса.

1. Радикальный механизм. При процессе



коксом должны являться продукты рекомбинации AA' радикалов. Тогда молекулярный вес молекул, входящих в состав кокса, меньше удвоенного молекулярного веса асфальтенов. Однако карбены — вещества, экстрагируемые из кокса сероуглеродом, имеют среднечисловой молекулярный вес, равный нескольким десяткам тысяч. Кроме того, радикальный механизм не объясняет полуторного порядка реакции для крекинг-асфальтенов.

2. Полирекомбинационный механизм [65]. При процессе



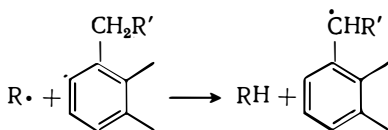
образуется ряд полимерных молекул большего, чем исходное вещество, молекулярного веса. В этом случае в результате того, что относительно низкомолекулярные продукты полирекомбинации растворимы в бензоле, молекулярный вес асфальтенов, выделяемых после крекинга, должен быть выше, чем исходных. Как и в первом случае, порядок реакции разложения асфальтенов из крекинг-остатка не объясняется.

3. Конденсация по типу реакции диенового синтеза с одновременным отщеплением низкомолекулярных продуктов. А. А. Берли́н с сотрудниками для описания стадии карбонизации полифенилацетиленов предложил [17, 22] схему, приведенную на стр. 30 (эта схема представляет собой сочетание реакций диенового синтеза и отщепления заместителей в образующемся циклогексеновом кольце, приводящего к превращению его в ароматическое). Известно, что линейно конденсированные ароматические углеводороды вступают в реакцию диенового синтеза [27]. Однако — это реакция второго порядка, она имеет низкий стерический коэффициент и невысокую энергию активации — 25—30 ккал/моль [66, 67]. Такой механизм не объясняет наблюдаемую кинетику коксообразования, высокое значение энергии активации для асфальтенов из битума деасфальтизации и найденные порядки реакции.

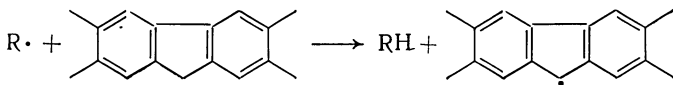
4. Цепной механизм разложения асфальтенов может быть представлен следующим образом:

1. $R\cdot + A \longrightarrow RH + A\cdot$
2. $A\cdot + A \longrightarrow AA\cdot$
3. $AA\cdot \longrightarrow M + AA'\cdot$
- 2а. $AA'\cdot + A \longrightarrow AA'A\cdot$
- 3а. $AA'A\cdot \longrightarrow M + AA'A'\cdot$

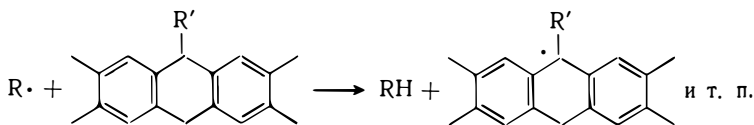
Такой механизм может быть назван механизмом цепной поликонденсации. Рассмотрим его предполагаемые стадии. Слабейшими связями С—Н в молекулах асфальтенов являются связи, сопряженные с ароматическими кольцами. Следовательно, реакцию (1) можно представить в следующем виде:



или

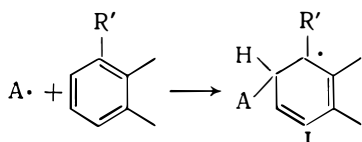


или

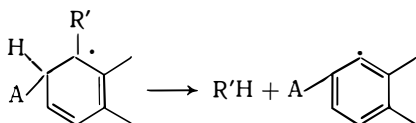


Образующийся радикал бензильного или дифенилметильного типа распадается с большим трудом, так как неспаренный электрон делокализован. На этом основании можно предполагать, что с наибольшей скоростью радикал $A\cdot$ вступает в реакцию (2) присоединения к молекуле асфальтенов. Конденсированные ароматические углеводороды, особенно с линейной конденсацией колец, легко вступают в реакции присоединения к радикалам [7,8,68]. Протекающую при этом реакцию, в случае

отсутствия в молекуле асфальтенов двойных связей, можно представить следующим образом:



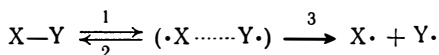
Такое присоединение радикала к ароматическому кольцу подтверждается исследованиями механизмов фенилирования [69] и других реакций [70] ароматических углеводородов. Образующиеся радикалы должны легко распадаться по реакциям (3) и (3а):



Распаду может предшествовать миграция свободной валентности. Обсуждаемый механизм хорошо объясняет независимость выхода летучих продуктов от температуры реакции тем, что мономолекулярный распад радикала I происходит значительно быстрее, чем бимолекулярная реакция присоединения его к молекуле по реакциям (2) и (2а). Объясняется также отсутствие непредельных углеводородов в газах разложения асфальтенов, так как в ходе роста радикала от него отщепляются насыщенные молекулы.

Слабейшими связями в молекулах асфальтенов, по существующим представлениям об их строении, являются связи типа $\text{AgCH}_2\text{—R}$, энергия разрыва которых (в зависимости от вида R) составляет 58—62 ккал/моль. В случае асфальтенов должен, безусловно, проявляться «клеточный эффект». «Клеточный эффект», установленный Франком и Рабиновичем [71], заключается в следующем. При распаде молекулы, находящейся в жидкости, на радикалы эти радикалы окружены как бы «клеткой» из соседних молекул, препятствующих их разделению на кинетически независимые частицы. В результате повышается вероятность рекомбинации радикалов, а выход их из «клетки» требует преодоления дополнительного активационного барьера, являющегося,

по существу, энергией активации диффузии. Например, для реакции распада на радикалы $X\cdot$ и $Y\cdot$ молекулы $X-Y$ можно записать:



где $(\cdot X \cdots Y \cdot)$ — комплекс, образованный двумя радикалами, находящимися в одной «клетке».

Стационарная концентрация этого комплекса составляет:

$$[\cdot X \cdots Y \cdot] = \frac{k_1 [X - Y]}{k_2 + k_3}$$

При скорости рекомбинации радикалов, много большей, чем скорость их диффузии, т. е. при $k_2 \gg k_3$;

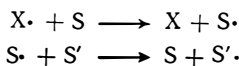
$$[\cdot X \cdots Y \cdot] = \frac{k_1 [X - Y]}{k_2}$$

а скорость распада молекулы $X-Y$ равна:

$$-\frac{d[X - Y]}{d\tau} = \frac{k_1}{k_2} k_3 [X - Y]$$

Так как рекомбинация радикалов проходит без активационного барьера, то энергия активации распада молекулы $X-Y$ на радикалы в этом случае равна $D + E_3$ (где D — энергия разрыва связи $X-Y$; E_3 — энергия активации диффузии, величина которой зависит от вида радикала и вязкости жидкости). Величина E_3 для больших радикалов и вязкой жидкости может быть значительной. Так, при распаде гексафенилэтана на трифенилметильные радикалы в бензольном растворе энергия активации равна 18 ккал/моль, а прочность разрываемой связи — 11 ккал/моль, т. е. $E_3 = 7$ ккал/моль [72].

Верхний предел энергии активации выхода радикала из «клетки» определяется следующими соображениями. Если скорость диффузии радикала мала, то свободная валентность может выйти из «клетки» «эстафетным» путем по реакции замещения радикала с ближайшей молекулой растворителя S [73]:



При термонеutralной реакции энергия активации E_3 в этом случае составляет ~ 11.5 ккал/моль. Обратная образованию радикалов реакция рекомбинации их в результате проявления «клеточного эффекта» имеет, очевидно, такую же энергию активации, какая требуется для выхода радикала из «клетки», обусловленную диффузией радикала в «клетку», в которую заключен второй радикал. Примем для случая асфальтенов энергию активации, обусловленную «клеточным эффектом», равной 10 ккал/моль. Тогда скорость ω инициирования цепей составляет:

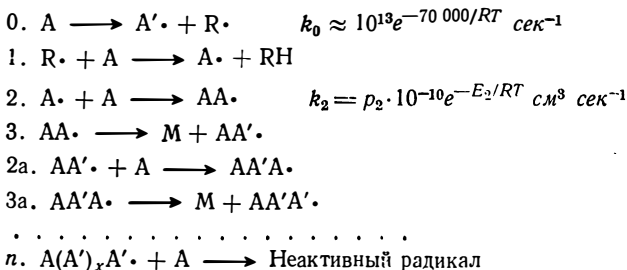
$$\omega = k[A] \approx k_0 e^{-(D + 10\,000)/RT} [A] \approx 10^{13} e^{-(D + 10\,000)/RT} [A]$$

где $[A]$ — концентрация асфальтенов; k_0 — частотный фактор, обычно равный 10^{13} (нормальная частота колебаний молекулы по разрываемой связи).

Так как $D \approx 60$ ккал/моль, то:

$$\omega \approx 10^{13} e^{-70\,000/RT} [A]$$

Для случая асфальтенов из битума деасфальтизации соответствие с экспериментальными данными при рассматриваемом механизме получается при предположении, что цепи обрываются линейно. Линейный обрыв цепей вероятен в результате образования радикала, неспаренный электрон которого настолько сильно делокализован или экранирован алькильными и другими группами, что не способен вступить в реакцию присоединения к молекуле асфальтенов — реакцию продолжения цепи. Схема реакции в этом случае следующая:



$$k_n = \rho_n \cdot 10^{-10} e^{-E_n/RT} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$$

где ρ — стерические коэффициенты.

Из схемы следует:

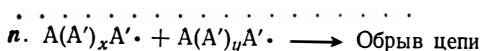
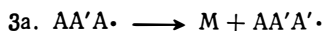
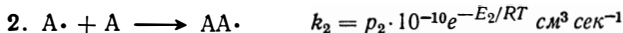
$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_0 \frac{k_2}{k_n} [A]$$

Энергии активации реакций (2) и (n) должны быть равны (или приблизительно равны), т. е.:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_0 \frac{\rho_2}{\rho_n} [A] \approx \frac{\rho_2}{\rho_n} 10^{13} e^{-70\,000/RT} [A]$$

Полученное выражение соответствует экспериментально найденному при $\rho_2/\rho_n \approx 10^6$. Нужно, однако, указать, что частотный фактор реакции распада на радикалы для сложных молекул может иметь величину, значительно большую 10^{13} —до 10^{18} , так что соответствие эксперименту получается и при $\rho_2/\rho_n = 10$.

Для асфальтенов из крекинг-остатка экспериментальные данные указывают на квадратичный обрыв цепей. В этом случае схема реакций следующая:



$$k_n \approx \rho_n \cdot 10^{-10} e^{-10\,000/RT} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$$

Энергия активации реакции (n) обусловлена «клеточным эффектом» и имеет ту же величину, что и E_3 реакции (0). Из схемы следует:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{d\tau} &= k_2 \left(\frac{k_0}{k_n} \right)^{1/2} [A]^{3/2} \approx \\ &\approx \rho_2 \cdot 10^{-10} e^{-E_2/RT} \left(\frac{10^{13} e^{-60\,000/RT}}{\rho_n 10^{-10}} \right)^{1/2} [A]^{3/2} \approx \\ &\approx \frac{\rho_2}{\rho_n^{1/2}} 10^{1,5} e^{-(30\,000 + E_2)/RT} [A]^{3/2} \end{aligned}$$

Полученное выражение соответствует найденному экспериментально при $E_2 \approx 6$ ккал/моль и $p_2/p_n^{1/2} \approx 10^{-4}$. Значение энергии активации реакции присоединения (примерно 6 ккал/моль) вполне разумно. Стерический коэффициент p_2 для реакции присоединения имеет низкое значение (порядка 10^{-4} — 10^{-6}), а для реакции рекомбинации радикалов вследствие проявления «клеточного эффекта» — высокое, для больших радикалов в вязкой жидкости близкое 1. Поэтому значение $p_2/p_n^{1/2} \approx 10^{-4}$ вполне приемлемо. Таким образом, обсуждаемая схема радикально-цепной поликонденсации количественно объясняет экспериментальные данные о термическом разложении асфальтенов.

Возникает вопрос, почему в случае крекинга асфальтенов из битума цепи обрываются линейно, а в случае крекинга асфальтенов из крекинг-остатка — по квадратичному механизму. Ответ, по-видимому, состоит в следующем. Асфальтены, содержащиеся в нефти, имеют значительно больше алифатического углерода, чем асфальтены вторичного происхождения, атомы водорода в их ароматических кольцах в значительно большей степени замещены алкильными радикалами. В результате образование радикала с заэкранированной свободной валентностью в случае асфальтенов из крекинг-остатка менее вероятно и происходит с меньшей скоростью, чем рекомбинация радикалов.

Так как при поликонденсации асфальтенов по рассматриваемой схеме образующиеся полимерные молекулы содержат совершенно такие же связи и структуры, их способность к вступлению в реакцию цепной поликонденсации должна быть такой же, как и у исходных асфальтенов. В результате того, что образующиеся при поликонденсации асфальтенов полимерные молекулы (или стабильные радикалы) могут быть вовлечены в конденсацию с растущими радикалами с такой же вероятностью, как и молекулы исходных асфальтенов, результатом процесса, с точки зрения рассматриваемого механизма, должен быть не линейный, а трехмерный сшитый полимер. К этому вопросу мы вернемся при рассмотрении природы нефтяного кокса (см. гл. VI).

Выход кокса при таком механизме конденсации должен расти с уменьшением числа и величины алифатических заместителей в ароматических структурах. Это со-

ответствует значительно более высокому выходу кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка, чем асфальтенов из битума. Большая скорость коксования асфальтенов из крекинг-остатка по сравнению с асфальтенами из битума не может быть объяснена наличием в молекулах первых олефиновых связей, так как, если полимеризация по двойным связям при образовании кокса имеет важное, определяющее кинетику, значение, то должно было бы наблюдаться самоускорение образования кокса при крекинге асфальтенов из битума в результате накопления таких связей. Большая скорость коксования асфальтенов из крекинг-остатка, по-видимому, связана с тем, что эти асфальтены содержат больше конденсированных ароматических колец, в меньшей степени блокированных объемными алкильными радикалами, и реакция присоединения радикала к молекуле в результате протекает с большей скоростью, чем в случае нативных асфальтенов.

Сравнение данных о коксообразовании при разложении асфальтенов и ароматических углеводородов показывает, что все без исключения исследованные ароматические углеводороды, включая высомолекулярные, более устойчивы относительно разложения до кокса, чем асфальтены. По-видимому, это следует связывать помимо высокой реакционной способности асфальтенов относительно радикальной реакции присоединения, характерной и для полимеров с развитой системой сопряжения, с наличием в асфальтенах большого количества слабых связей типа $C_6H_5CH_2-R$ и алкильных заместителей в ароматических кольцах.

Константа скорости разложения асфальтенов из крекинг-остатка (при условии, что это реакция первого порядка) имеет величину

$$k = 4 \cdot 10^{-3} e^{-35\,500/RT} \left(\frac{0,7 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{1000} \right)^{1/2} \simeq 8 \cdot 10^7 e^{-35\,500/RT} \text{ сек}^{-1}$$

где 0,7 — плотность асфальтенов при температуре коксования; 1000 — молекулярный вес асфальтенов.

При 450°C $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, что значительно больше констант скорости крекинга при этой температуре для ароматических углеводородов (см. гл. I). Следовательно, наличие индукционного периода в образовании кок-

са при крекинге ароматических углеводов не может быть объяснено только тем, что кокс является конечным продуктом ряда последовательных реакций, на что мы уже указывали в гл. I.

Сравнение кинетики образования кокса при разложении асфальтенов, выделенных из крекинг-остатка, и при разложении смол в открытой системе после достижения пороговой концентрации асфальтенов, при которой начинается коксообразование, показывает, что во втором случае скорость коксообразования определяется не разложением асфальтенов, так как собственно разложение асфальтенов до кокса происходит со значительно большей скоростью. Это соответствует обсуждавшемуся в гл. II механизму коксообразования при разложении смол, связанному с выделением фазы асфальтенов в результате застудневания их раствора.

**ОБРАЗОВАНИЕ КОКСА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В РАСТВОРАХ**

Растворы нефтяных асфальтенов обладают всеми свойствами растворов высокомолекулярных веществ [75—77]. Состояние молекул асфальтенов в растворах определяется взаимодействием их с молекулами растворителя и между собой и зависит от природы асфальтенов, природы растворителя, концентрации асфальтенов в растворе и температуры. Результаты определения криоскопическим методом молекулярного веса асфальтенов из ромашкинской нефти [40] показывают, что в бензоле при температуре его замерзания асфальтены молекулярно диспергированы только при концентрации их менее 2%, с повышением концентрации они ассоциируют, но степень ассоциации невелика: при концентрации асфальтенов 13,33—23,16% ассоциаты состоят в среднем из трех молекул. Те же асфальтены в растворах нитробензола при концентрации 13,9—17,1% дают ассоциаты, состоящие в среднем из двух молекул, а в нафталине при температуре его плавления при концентрациях до 16% — не ассоциируют.

В работе [78] изучалась степень ассоциации асфальтенов при 25—90°C и концентрации растворов 1,3—11% в некоторых растворителях. Наибольшая степень ассоциации была в наименее полярном растворителе — четыреххлористом углероде. Среднее число молекул в ассоциате составляет 3,5. С увеличением температуры степень ассоциации уменьшается. Небольшая степень ассоциации молекул асфальтенов в растворах связана, по-видимому, с гроздьевидной формой их молекул [40].

При изменении температуры изменяется соотношение сил взаимодействия между молекулами высокомолекулярного вещества и растворителя. В результате для растворов высокомолекулярных веществ, как предсказывает теория, должны существовать верхняя и нижняя критические температуры растворения. В области меж-

ду этими температурами существуют гомогенные растворы, при температурах, более высоких, чем нижняя критическая, и ниже верхней критической растворы расслаиваются на две фазы (рис. 11). Например, для растворов полистирола в циклогексане нижняя и верхняя критические температуры растворения составляют соответственно 180 и 30 °С [79]. Для некоторых систем полимер — растворитель экспериментально установлено наличие только верхней или только нижней критической температуры растворения.

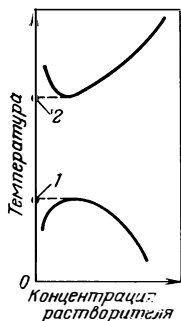


Рис. 11. Типичная диаграмма состояния системы полимер — растворитель:

1 — верхняя критическая температура смешения; 2 — нижняя критическая температура смешения.

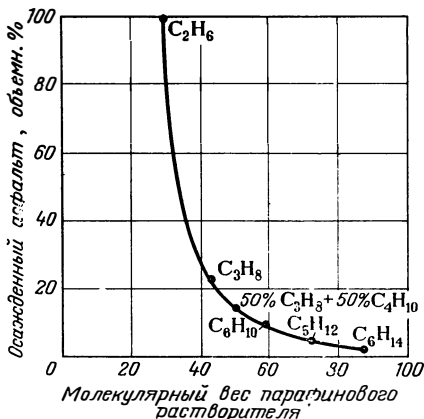


Рис. 12. Влияние молекулярного веса парафинового растворителя на осаждение асфальтенов (соотношение растворитель: нефтепродукт 10 : 1, температура 26,7 °С).

Для растворов асфальтенов в малоароматизованных растворителях, судя по действию на них жидкого пропана и легких бензинов, характерно снижение растворимости с повышением температуры, т. е. наличие низшей критической температуры растворения. Известно, что низшая критическая температура растворения полимера данного молекулярного веса снижается со снижением молекулярного веса растворителей, принадлежащих к одному гомологическому ряду [75]. Снижение раство-

рности асфальтенов в нормальных парафинах с уменьшением длины углеводородной цепи общеизвестно и может быть иллюстрировано данными рис. 12. Низшие критические температуры растворения асфальтенов в различных растворителях не определялись, имеются только данные о снижении растворимости асфальтенов с повышением температуры в сжиженных газах и легких бензинах. Для нефтяных остатков, выкипающих выше 350 °С, эта температура находится, по-видимому, в той области, когда асфальтены уже подвергаются термическому разложению. Имеющиеся в настоящее время данные позволяют только утверждать, что с ростом ароматизованности и молекулярного веса нефтепродукта низшая критическая температура растворения в нем асфальтенов растет и для тяжелых остатков переработки нефти, судя по некоторым косвенным данным, составляет примерно 500 °С.

При концентрировании раствора асфальтенов в хорошем высокоароматизованных растворителях, низшая критическая температура растворения в которых, по-видимому, очень высока и поэтому практически всегда выше температуры раствора, образуется студень. Последний может быть представлен в виде трехмерной сетки, образованной взаимодействующими между собой молекулами асфальтенов, в которой диспергирован растворитель. В литературе широко распространено устаревшее утверждение, что растворы асфальтенов являются коллоидными растворами. С точки зрения современной коллоидной химии растворы асфальтенов являются истинными растворами высокомолекулярных соединений и представляют собой гомогенную систему. Если температура раствора повышается до низшей критической температуры растворения асфальтенов, то раствор расслаивается на две фазы, система становится макрорегетерогенной. В начальных стадиях расслоения в этом случае обычно происходит коацервация — выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших капель и до их слияния система является микрогетерогенной.

Состояние асфальтенов в растворе (ассоциация, сольватация, студнеобразование, расслоение раствора) может, исходя из самых общих соображений, сильно влиять на кинетику их конденсации до кокса. В процессах термической переработки нефтяных остатков одновременно

с накоплением асфальтенов непрерывно меняются свойства растворителя асфальтенов. Обогащение жидкой фазы относительно легкими продуктами крекинга, которое может происходить в случае крекинга под высоким давлением, понижает растворяющую способность растворителя асфальтенов. Обогащение жидкой фазы тяжелыми ароматизованными продуктами разложения исходного сырья в условиях, когда легкие продукты разложения переходят в газовую фазу, повышает растворимость асфальтенов.

Сложное влияние хода термического процесса переработки нефтяного сырья на концентрацию асфальтенов в жидких (в условиях процесса) продуктах и на растворимость асфальтенов в них может сильно изменять состояние асфальтенов в растворах и в результате различным образом влиять на процесс коксообразования.

Кинетика коксообразования при разложении асфальтенов в «плохом» растворителе исследовалась на растворах асфальтенов из крекинг-остатка в трансформаторном масле [80]. Трансформаторное масло имело плотность $d_4^{20} = 0,8902$, молекулярный вес 327, показатель преломления $n_D^{20} = 1,4990$, содержало 0,04% серы. По методу $n-d-M$ содержание углерода в ароматических и нафтеновых кольцах и парафиновых цепях в средней молекуле составляет 20,2 19,5 и 60,3% соответственно, общее число колец — 1,4. Трансформаторное масло, содержащее мало ароматических углеводородов, является «плохим» растворителем высокоароматизованных асфальтенов из крекинг-остатка. При крекинге трансформаторного масла при 450°C в течение 1 ч ни асфальтены, ни кокс не образуются.

Крекинг проводили в автоклаве емкостью 1 л с мешалкой, обогреваемой электрической печью. Во всех опытах загружали 500 мл продукта. Продолжительность разогрева автоклава от температуры на 50°C ниже температуры опыта до заданной составляла 3—5 мин, продолжительность охлаждения до температуры на 50°C ниже температуры опыта — около 2 мин. После загрузки автоклава его эвакуировали вакуум-насосом до остаточного давления 3—5 мм рт. ст. и затем продували гелием. Параллельно часть опытов проводили без перемешивания в автоклаве емкостью 250 мл, погруженном в свинцовую баню. В пределах ошибки эксперимента

результаты были одинаковы, т. е. перемешивание не влияло на процесс коксообразования. Выделяемые после крекинга асфальтены во всех случаях имели средне-числовой молекулярный вес, на 10—15% меньший, чем исходные асфальтены. В табл. 16 приведены некоторые результаты эксперимента.

Таблица 16. Результаты разложения асфальтенов в растворах трансформаторного масла

Условия крекинга			Выход кокса, вес. % на исходный	Условия крекинга			Выход кокса, вес. % на исходный
температура, °С	продолжительность, ч	исходная концентрация асфальтенов, вес. %		температура, °С	продолжительность, ч	исходная концентрация асфальтенов, вес. %	
350	1	3	8,5	380	1	10	33,1
350	1	3	10,2	380	1	15	45,0
350	1	5	9,2	380	0,5	5	12,4
350	1	5	11,2	380	1	5	23,0
350	1	10	9,0	380	1,5	5	28,8
350	1	15	10,1	380	2,0	5	34,5
350	1	15	12,8	390	1	3	10,2
350	2	10	17,3	390	1	5	22,2
350	3	10	24,0	390	1	10	32,4
370	1	5	22,0	390	1	15	44,8
370	1	10	34,0	410	0,5	3	24,3
370	1	15	45,0	410	0,5	5	33,8
380	1	3	10,3	410	0,5	7	42,0
380	1	5	23,1	410	0,5	10	47,6
380	1	7	31,5				

На рис. 13 приведены анаморфозы кинетических кривых образования кокса, построенные в предположении, что выход кокса на разложившиеся асфальтены составляет 75%. На рис. 14 приведены зависимости логарифма скорости w образования кокса от логарифма начальной концентрации c асфальтенов. Как видно из рис. 13 и 14, реакция образования кокса имеет при 350 °С первый, при 380 °С — второй, при 410 °С — полуторный порядок; выход кокса в интервале температур 370—390 °С в пределах точности эксперимента не зависит от температуры. Довольно значительный разброс точек в первую очередь

объясняется тем, что использовались несколько различные по физико-химическим свойствам партии асфальтенов.

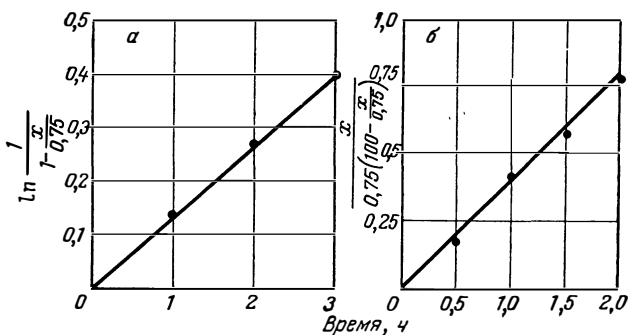


Рис. 13. Анаморфозы кинетических кривых образования кокса:

а — при 350 °С; б — при 380 °С; x — концентрация асфальтенов, превратившихся в кокс.

Внешний вид кокса после того, как жидкие продукты выливались (после охлаждения) из автоклава, при разных температурах различен: при 350 °С кокс на

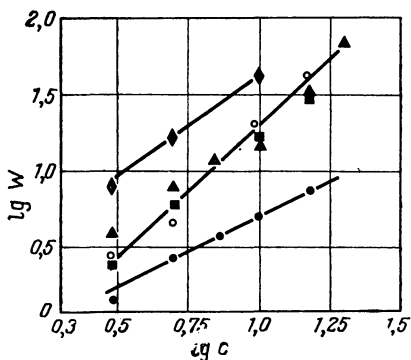


Рис. 14. Зависимость скорости образования кокса от концентрации асфальтенов в растворителе:

● — при 350 °С; ○ — при 370 °С; ▲ — при 380 °С; ■ — при 390 °С; ◆ — при 410 °С.

стенках и дне автоклава был покрыт высоковязким слоем набухших асфальтенов; при 370—390 °С такой слой на коксе отсутствовал; при 410—430 °С кокс был

в основном сосредоточен на днище автоклава; при 350—390 °С без перемешивания коксовых частиц в объеме жидкости не было, а при работе мешалки из жидкости



Рис. 15. Микрофотография частиц кокса, полученного при 350—390 °С (увеличено в 14 000 раз).

фильтрованием выделялись совершенно бесформенные частицы (рис. 15), очевидно, отбивающиеся мешалкой от днища; при 410—430 °С из масла отфильтровыва-

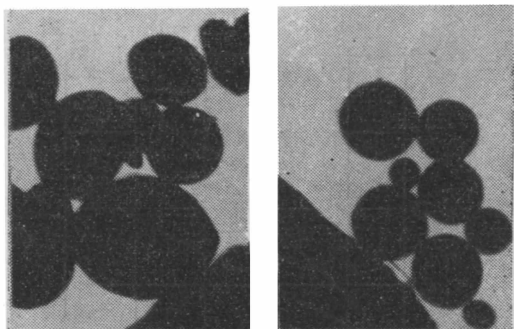


Рис. 16. Микрофотографии частиц кокса, полученного при 410—430 °С (увеличено в 14 000 раз).

лись шарообразные частицы кокса диаметром 5000—12 500 Å (рис. 16). Константы скорости коксообразования следующие: при 410—430 °С— $2 \cdot 10^{-2} e^{-358000/RT}$ молекул^{-1/2} см^{3/2} сек⁻¹ (рис. 17), при 370—390 °С— 5×10^{-24} см³ сек⁻¹; при 350 °С— $4 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹.

Были проведены опыты с использованием в качестве растворителя асфальтенов смесей 90 вес. % трансформаторного масла и 10 вес. % нафталина, β -метилнафтали-

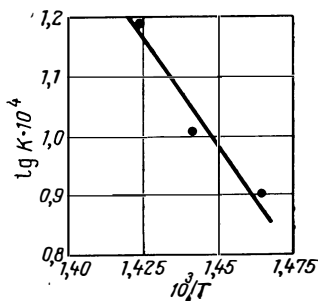


Рис. 17. Зависимость константы скорости образования кокса от температуры (в координатах Аррениуса).

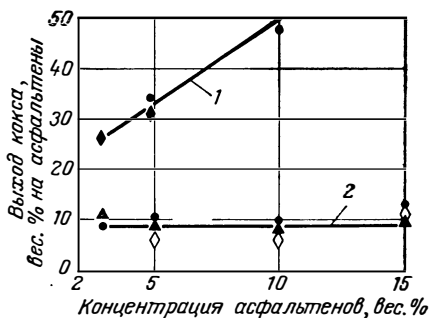


Рис. 18. Влияние состава растворителя на скорость образования кокса: 1 — 410 °С, 0,5 ч; 2 — 350 °С, 1 ч; ● — трансформаторное масло; ▲ — 90% масла, 10% нафталина; ◆, ◇ — 90% масла, 10% β -метилнафталина.

на и тетралина. Результаты представлены на рис. 18, 19. При 350 и 410 °С добавки к трансформаторному маслу не влияют на скорость образования кокса, при 380 °С

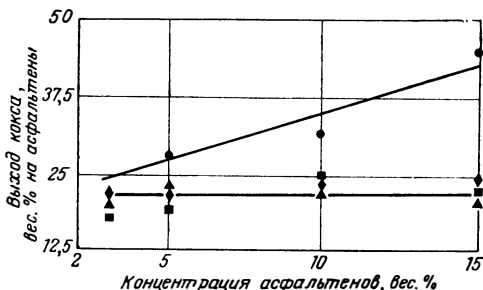


Рис. 19. Влияние состава растворителя на скорость образования кокса (380 °С, 1 ч):

● — трансформаторное масло; ▲ — 10% нафталина, 90% масла; ◆ — 10% β -метилнафталина, 90% масла; ■ — 10% тетралина, 90% масла.

в растворах с добавками скорость коксообразования уменьшается и порядок реакции снижается от второго к первому. Влияние нафталина, β -метилнафталина и тет-

ралина одинаково. Рассмотрим эти результаты. Первый порядок процесса коксообразования при 350 и 380 °С при разложении асфальтенов в растворах трансформаторного масла с добавками может быть обусловлен тем, что стадией, определяющей общую скорость процесса, является диффузия молекул асфальтенов к стенке. В условиях эксперимента граничными условиями в уравнении второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

где c — концентрация диффундирующего вещества; D — коэффициент диффузии; x — координата.

являются: $c = c_0$ при $x \leq 0$ для любого τ ; $c = 0$ при $x > 0$ для $\tau = 0$.

Для этих граничных условий решение уравнения (1) следующее:

$$c = c_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(x^2/4D\tau)^{1/2}} e^{-x^2/4D\tau} d \left(\frac{x^2}{4D\tau} \right)^{1/2} \right]$$

Разлагая интеграл вероятности в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получаем:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{x}{\sqrt{\pi D \tau}} \right)$$

Дифференцируя, получаем

$$\frac{dc}{dx} = - \frac{c_0}{\sqrt{\pi D \tau}}$$

Подставляя это выражение в уравнение первого закона Фика, т. е.:

$$\frac{dc}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

где S — площадь диффузии.

и интегрируя от 0 до τ , находим количество g диффундирующего вещества:

$$g = 2c_0 S \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \quad (3)$$

Оценка величины коэффициента диффузии по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; η — вязкость; r — радиус молекулы.

в предположении, что молекулы асфальтенов шарообразны и вязкость среды равна 0,6 *снз* (приближенная оценка по формуле Вальтера) дает для 350—380 °C величину $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Расчет по уравнению (3) с использованием этого значения коэффициента диффузии дает для экспериментальных условий значение скорости образования кокса $\sim 25\%/\text{ч}$. Это почти в 3 раза больше скорости коксообразования при 350 °C и примерно равно скорости коксообразования при разложении асфальтенов в растворах трансформаторного масла с добавками нафталина, β -метилнафталина и тетралина при 380 °C.

По-видимому, при 350 °C процесс коксообразования складывается из транспортирования асфальтенов к стенке и конденсации высевших на стенку асфальтенов, причем скорость коксообразования лимитируется собственно реакцией. Константа скорости образования кокса при 350 °C равна $4 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Константа скорости разложения асфальтенов из крекинг-остатка в массе при 350 °C равна $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ молекул}^{-1/2} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$. Концентрация асфальтенов в этом случае составляет:

$$[A] = \frac{1 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{1000} = 6 \cdot 10^{20} \text{ молекул/см}^3$$

где 1 — плотность асфальтенов; 1000 — их молекулярный вес.

Следовательно, при выражении константы как для реакции первого порядка ее значение составляет $1,5 \times 10^{-15} (6 \cdot 10^{20})^{1/2} \approx 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

Учитывая, что асфальтены выделялись из разных партий крекинг-остатка, совпадение следует считать хорошим. Первый порядок реакции в отличие от разложения крекинг-асфальтенов в массе можно, видимо, объяснить следующим. Так как скорость транспортирования асфальтенов к стенке значительно выше скорости их

разложения, концентрация асфальтенов у стенки в ходе крекинга в определенных пределах не меняется. Реакция инициирования цепей в этом случае имеет кажущийся нулевой порядок. Длина реакционной цепи должна быть пропорциональна толщине слоя асфальтенов у стенки, так как переход свободной валентности на молекулу растворителя обрывает в данном случае цепь разложения асфальтенов. Толщина слоя асфальтенов на стенке линейно связана с концентрацией их в объеме, и в результате видимый порядок реакции должен быть первым.

О том, что коксообразование при 350 °С лимитируется собственно разложением высевших на стенку асфальтенов, свидетельствует также наличие на коксе после опыта слоя асфальтенов. Естественно, что некоторое изменение свойств растворителя в результате добавления к трансформаторному маслу нафталина, β-метилнафталина и тетралина не влияет на скорость образования кокса в этом случае.

Константа скорости коксообразования при 370—390 °С с трансформаторным маслом в качестве растворителя асфальтенов равна $\sim 5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Так как энергия активации в этом случае в пределах ошибки эксперимента равна нулю (в действительности, вероятно, 2—4 ккал/моль), найденное значение константы скорости элементарной бимолекулярной реакции невероятно мало — число двойных соударений равно $10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и, следовательно, стерический коэффициент равен 10^{-14} . С другой стороны, скорость образования кокса в этом случае больше скорости диффузии к стенке молекулярно диспергированных асфальтенов, а в объеме растворителя частицы кокса не образуются. Наиболее вероятно, что в этом случае транспортирование асфальтенов к стенке осуществляется в результате образования и выпадения в осадок ассоциатов.

Константа скорости ассоциации, согласно Смолуховскому, равна $8\pi rD$ (где r — радиус молекулы; D — коэффициент диффузии). Принимая $r=10^{-7} \text{ см}$ и $D=10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, находим, что константа скорости ассоциации имеет величину порядка $10^{-11} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$. Константа скорости разложения ассоциатов имеет величину порядка $10^{13} e^{-\frac{E}{RT}} \text{ сек}^{-1}$ (где E — энергия связи молекул в ас-

социате, равная 2—4 ккал/моль.). Следовательно, равновесная концентрация ассоциатов составляет:

$$[A_n] \approx \frac{10^{-11} [A]^2}{10^{13}} \approx 10^{-24} [A]^2$$

где $[A_n]$ — концентрация ассоциатов; $[A]$ — концентрация молекулярно диспергированных асфальтенов.

Тогда скорость выпадения ассоциатов в осадок, лимитирующая скорость суммарного процесса коксообразования, составляет:

$$\omega = k [A_n] = k \cdot 10^{-24} [A]^2$$

Для соответствия с экспериментом требуется выполнение условия $k \approx 1 \text{ сек}^{-1}$, что вполне вероятно. Таким образом, при 370—390 °С асфальтены ассоциируют, ассоциаты выпадают в осадок и транспортирование асфальтенов к стенке лимитирует скорость коксообразования. В результате такого механизма энергия активации процесса коксообразования в этих условиях близка нулю.

Добавление в трансформаторное масло нафталина, β-метилнафталина и тетралина, приводящее при 380 °С к изменению порядка реакции от второго к первому и дающее одинаковую скорость реакции, по-видимому, равную скорости диффузии к стенке молекулярно диспергированных асфальтенов, вероятно, смещает равновесие ассоциаты \rightleftharpoons молекулы полностью вправо, что и приводит к наблюдаемым результатам. Скорость коксообразования в этом случае полностью определяется скоростью диффузии к стенке молекул асфальтенов и, так как диффузия имеет малую энергию активации, мало зависит от температуры.

При 410—430 °С кокс образуется главным образом в объеме в виде микросферических частиц, а слой кокса на дне автоклава образуется в результате срастания оседающих из объема коксовых частиц. Образование сферических частиц диаметром примерно 0,1 мк, нерастворимых в углеводородных растворителях, при термическом разложении нефтяных смол наблюдалось в работах [81—83]. Авторы объясняют это выделением второй жидкой фазы. Известно, что при высоких температурах шарообразные гранулы кокса образуются в промышленном процессе замедленного коксования [26].

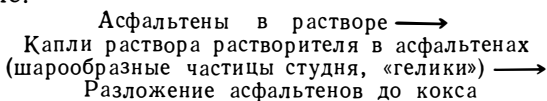
Образование сферических частиц кокса в наших опытах можно, видимо, объяснить двояко.

1. При 410°C и выше для данных асфальтенов и растворителя температура крекинга выше низшей критической температуры растворения асфальтенов. Асфальтены выделяются из раствора в виде микрокапель студня (геля) и, так как скорость разложения асфальтенов в таком состоянии до кокса выше скорости осаждения капель, в объеме растворителя образуются сферические частицы кокса.

2. При исследованных температурах ($410\text{--}430^{\circ}\text{C}$) ассоциация асфальтенов подавлена, и развивается процесс цепной конденсации асфальтенов до кокса в объеме растворителя, идущий в результате соударений растущего радикала с молекулами асфальтенов.

Найденное значение константы скорости коксообразования для интервала $410\text{--}430^{\circ}\text{C}$, составляющее $2 \cdot 10^{-2} e^{-35800/RT} \text{ см}^3/2 \text{ молекул}^{-1/2} \text{ сек}^{-1}$, рассчитано на условия нахождения асфальтенов в растворе в виде молекул. Для разложения асфальтенов из крекинг-остатка в массе была найдена величина константы скорости (см. гл. III), равная $4 \cdot 10^{-3} e^{-35500/RT} \text{ см}^3/2 \text{ молекул}^{-1/2} \text{ сек}^{-1}$. Энергии активации равны, но предэкспоненциальный множитель в $\frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,8 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}$, т. е. примерно в 6 раз, выше (коэффициент 0,8 учитывает выход кокса при разложении асфальтенов).

Если образование кокса происходит при разложении асфальтенов в каплях, то действительная концентрация их соответствует концентрации асфальтенов в студне при этих условиях, и величина предэкспоненциального множителя в этом случае ниже найденной. Значения констант скорости образования кокса при разложении асфальтенов в массе и в этом случае равны при концентрации асфальтенов ~ 32 вес.%. Это значение равно концентрации асфальтенов, соответствующей застудневанию раствора, при приблизительной оценке ее по способу, приведенному в гл. II. Таким образом, вполне вероятно, что образование кокса происходит в этом случае по схеме:



При таком механизме образования кокса отсутствие влияния 10⁰/о-ных добавок к трансформаторному маслу нафталина, β-метилнафталина и тетралина можно объяснить тем, что исследованные температуры более высоки, чем нижняя критическая температура растворения и для смесей этих растворителей. При осуществлении второго механизма реакции поликонденсации молекулярно диспергированных асфальтенов в объеме раствора изменение состава растворителя также не должно оказывать влияния. Выбор одного из двух этих механизмов затруднителен. Вероятно, наиболее веским доводом в пользу первого механизма является образование в промышленном процессе замедленного коксования при высоких температурах крупных (диаметром до 10 см) шарообразных коксовых гранул. При столкновениях мелких капель геля они должны сливаться в более крупные, коалесценция этих капель наблюдалась в работе [83]. Образование крупных шарообразных частиц по второму механизму представить трудно.

Таким образом, образование кокса при термическом разложении асфальтенов в «плохом» растворителе происходит при низких температурах только на стенке, а при высоких — и в объеме растворителя. В зависимости от температуры скорость коксообразования лимитируется собственно реакцией разложения асфальтенов, вышедших на стенку, транспортированием асфальтенов к стенке и разложением асфальтенов в объеме растворителя. Если образование кокса в объеме растворителя происходит в результате коксования асфальтенов в каплях геля, что наиболее вероятно, то коксообразование во всех случаях происходит тогда, когда образуется фаза асфальтенов. В зависимости от того, какая стадия процесса является лимитирующей, коксообразование проходит с разными энергиями активации. При низких и высоких температурах, когда лимитирующей стадией является собственно реакция, энергия активации имеет обычную для химических реакций величину. В области температур, где коксообразование лимитируется транспортированием асфальтенов к стенке, энергия активации имеет низкую величину, характерную для процесса диффузии. В этом случае некоторое повышение растворяющей способности растворителя снижает скорость коксообразования, подавляя образование ассоциатов и

тормозя в результате выделение асфальтенов из раствора.

При повышении температуры от 350 до 370—390 °С скорость конденсации асфальтенов повышается в значительно большей степени, чем скорость выделения асфальтенов из раствора. В результате процесс переходит из кинетической области в область, где скорость его лимитируется транспортированием асфальтенов к стенке. Температура 410 °С и более превышают низшую критическую температуру растворения асфальтенов в трансформаторном масле и его смесях с 10% нафталина, β-метилнафталина и тетралина. Выделение асфальтенов из раствора в виде микрокапель происходит быстро, а конденсация выделившихся асфальтенов до кокса с большей скоростью, чем выделение капель из раствора под действием гравитационной силы, что приводит к образованию микросферических частиц кокса.

Температурные области, в которых лимитирующей общую скорость коксообразования является та или другая стадия, зависят от растворяющей способности растворителя. Ее уменьшение (в результате изменения химического состава растворителя), ускоряя выделение асфальтенов из раствора, должно приводить к смещению коксообразования в кинетическую область, а увеличение — препятствует выделению асфальтенов из раствора в виде отдельной фазы, что должно тормозить коксообразование.

Коксообразование при разложении асфальтенов в «хороших» растворителях изучалось в работе [84]. Асфальтены, выделенные из битума деасфальтизации, разлагали при 410 °С в течение 1 ч в автоклаве без перемешивания в растворах трансформаторного масла концентрации 10—55 вес.%. Плотность асфальтенов была равна 1,13, молекулярный вес (криоскопически в нафталине) 2400, соотношение С/Н — 0,85. Эти асфальтены значительно менее ароматизованы, чем асфальтены из крекинг-остатка, и для них трансформаторное масло является «хорошим» растворителем. При концентрации асфальтенов в растворе 10—50 вес.% кокс не образовывался, а при концентрации 55 вес.% выход кокса составлял 34,8 вес.% (на исходные асфальтены). Кокс образовывался в объеме растворителя. Содержимое автоклава после охлаждения представляло собой внешне единую массу. На

стенках автоклава отложений кокса не было. Частицы кокса были бесформенны (рис. 20). В табл. 17 приведены данные о выходе кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворах антраценового масла (плотность 1,1367, молекулярный вес 210). Являясь весьма высокоароматизованным продуктом, антраценовое масло, безусловно, «хороший» растворитель асфальтенов.

Асфальтены, выделенные из раствора после крекинга, как в опытах, когда кокс образовывался, так и в опытах, когда коксообразования не происходило, имели

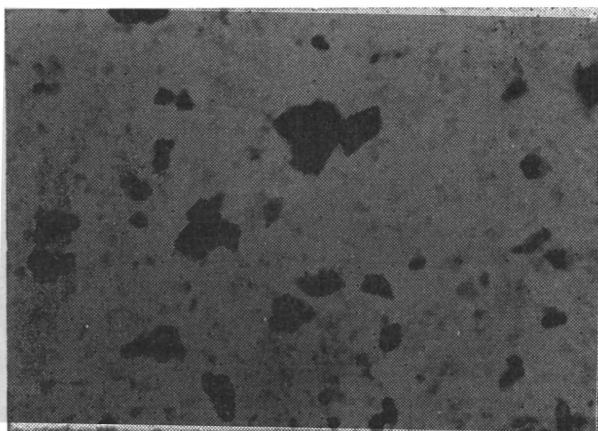


Рис. 20. Вид частиц кокса, образующегося в «хорошем» растворителе (увеличено в 12 000 раз).

среднечисловой молекулярный вес примерно на 10% меньший, чем исходные. Как и в случае асфальтенов из битума в растворах трансформаторного масла, кокс образовывался в объеме растворителя (в холодном состоянии после крекинга содержимое автоклава внешне представляло единую массу), частицы кокса не имели определенной формы, на стенках автоклава кокс не отлагался. Небольшое (до 0,5%) образование кокса при концентрации асфальтенов в растворе 40% и менее происходило в объеме раствора в виде микросферических частиц. Величины выхода кокса в этих случаях в параллельных опытах воспроизводились плохо. По-видимому, незначительная часть асфальтенов из крекинг-остатка при высо-

Таблица 17. Выход кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворах антраценового масла

Условия крекинга			Выход кокса, вес. %, на исходные асфальтены	Условия крекинга			Выход кокса, вес. %, на исходные асфальтены
температура, °С	продолжительность, мин	концентрация асфальтенов в антраценовом масле, вес. %		температура, °С	продолжительность, мин	концентрация асфальтенов в антраценовом масле, вес. %	
380	60	5	Следы	380	240	50	47,2
380	60	10	»	410	60	10	Следы
380	60	15	»	410	60	20	»
380	60	20	»	410	60	30	»
380	60	25	»	410	60	40	»
380	60	40	»	410	60	50	»
380	60	50	20,0	410	60	60	6,1
380	120	50	25,5	410	60	70	41,2
380	180	50	31,6				

ких температурах способна выделяться из раствора в антраценовом масле в виде микрокапель, что и приводит к образованию небольших количеств кокса. При концентрации асфальтенов из битума, равной 50% и менее, кокс не образовывался вообще. Отсутствие на стенках автоклава даже незначительных количеств кокса, способного образоваться по тому же механизму, что и пироуглерод, очевидно, объясняется низкой температурой крекинга.

Таким образом, в случаях, когда растворитель имеет высокое сродство к асфальтенам, коксообразование начинается только после достижения некоторой пороговой концентрации асфальтенов. По-видимому, эта пороговая концентрация соответствует концентрации, при которой раствор асфальтенов застудневает. В табл. 18 сопоставлены экспериментально найденные пороговые концентрации с рассчитанными концентрациями асфальтенов в модельных растворах, в которых шарообразные молекулы асфальтенов покрыты мономолекулярной пленкой шарообразных молекул растворителя (молекулярные веса асфальтенов и растворителя равны экспериментальным).

Во всех случаях пороговая концентрация начала коксообразования выше концентрации, при которой асфальтены

могут быть еще молекулярно диспергированы в растворителе. Следовательно, образование кокса при разложении асфальтенов в любых растворителях происходит только при наличии фазы асфальтенов. Это хорошо объясняется образованием кокса в результате цепной поликонденсации асфальтенов (см. гл. III). Если асфальтены находятся в растворе в молекулярно диспергированном виде или в виде небольших ассоциатов, т. е. раствор является истинным, то радикал, образовавшийся из молекулы асфальтенов, может вступить в реакцию присоединения асфальтенов (реакцию продолжения цепи):



или погибнуть при взаимодействии с молекулой растворителя S по реакции:



В «хорошем» растворителе молекулы асфальтенов сольватированы, и сольватные оболочки являются «клеткой» и для молекул асфальтенов, и для образующихся при их распаде радикалов. Проявление «клеточного эффекта» в данном случае настолько сильно, что нацело останавливает реакцию цепной поликонденсации. Это не удивительно, если учесть, что реакционная цепь имеет большую длину. Из значения молекулярного веса карбенов

Таблица 18. Концентрации асфальтенов в модельных растворах и пороговые концентрации коксообразования при крекинге

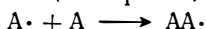
Процесс	Молекулярный вес		Плотность, г/см ³		Концентрация асфальтенов, вес. %	
	асфальтенов	растворителя	асфальтенов	растворителя	в модельном растворе	пороговая
Крекинг смол при 380—400 °С	1100	600	1,16	0,99	26	32
Крекинг асфальтенов из крекинг-остатка в растворах антраценового масла при 380 °С	1000	210	1,16	1,14	36	50
Крекинг асфальтенов из битума деасфальтизации в растворах трансформаторного масла при 410 °С . .	2400	330	1,13	0,89	42	55

(см. гл. V) следует, что в реакционной цепи при разложении асфальтенов содержится не менее 120—150 звеньев. Если вероятность реакции (a), т. е. $\omega_a/(\omega_a + \omega_b)$, равна 0,1, то вероятность образования кокса при длине цепи, равной 100 звеньям, составляет $0,1^{100} = 10^{-100}$. Если даже вероятность реакции (a) равна 0,95, то образование кокса все-таки практически невозможно, так как вероятность этого образования около 0,006.

Для реакции отрыва атома водорода радикалом асфальтенов от молекулы растворителя:



учитывая, что в обычных случаях молекулы растворителя имеют набор C—H связей такого же типа, как и молекулы асфальтенов, тепловой эффект равен нулю. Так как образование радикалов при распаде молекулы асфальтенов наиболее вероятно в результате разрыва слабейшей связи C—C, сопряженной с ароматическим кольцом, первично образующиеся радикалы должны быть бензильного типа $AgCH_2 \cdot$. В «хорошем» растворителе асфальтенов всегда имеются алкилароматические углеводороды, у которых слабейшими связями C—H являются связи $AgCH(R)H$, несколько менее прочные, чем связь $AgCH_2H$, в результате влияния R. Таким образом, реакция гибели асфальтенового радикала при взаимодействии с молекулой растворителя в действительности должна быть слабо экзотермична. По правилу Поляни—Семенова энергия активации таких реакций равна ~ 11 ккал/моль. Для реакции присоединения:



энергия активации должны быть приблизительно такой же или несколько меньше (6—8 ккал/моль). Однако для протекания этой реакции нужно преодолеть активационный барьер, обусловленный диффузией и имеющий для раствора высокой вязкости существенную величину (5—10 ккал/моль); в результате энергия активации реакции (a) должна быть несколько выше, чем реакции (b). Стерический коэффициент реакции замещения обычно на 1—2 порядка выше стерического коэффициента реакции присоединения. В результате реакция конденсации асфальтенов (a) должна быть медленней реакции (b). Действительно, если бы скорость реакции (a) была больше (или того же порядка) скорости реакции (b), то

в некоторой степени проходила бы конденсация асфальтенов, в результате чего их средний молекулярный вес повышался бы. В действительности молекулярный вес асфальтенов в результате крекинга в растворах всегда понижается. Это указывает, что образующиеся при распаде асфальтенов радикалы стабилизируются при реакциях с растворителем:



В табл. 19 представлены данные о выходе кокса при разложении асфальтенов в смесях «хорошего» и «плохого» растворителей. Чем «лучше» растворитель, тем выход кокса ниже, между составом растворителя и выходом кокса имеется четкая корреляция.

Таблица 19. Выход кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворах смесей трансформаторного и антраценового масел

Условия крекинга		Состав исходного раствора, вес. %			Выход кокса, вес. %, на исходные асральтены
температура, °С	продолжительность, ч	асфальтены	антраценовое масло	трансформаторное масло	
380	1	5	0	95	23,1
380	1	5	20	75	21,5
380	1	5	50	45	4,8
380	1	5	95	0	0,0
380	1	10	0	90	33,1
380	1	10	20	70	29,4
380	1	10	50	40	18,8
380	1	10	90	0	0,0
410	0,5	10	0	90	47,6
410	0,5	10	20	70	28,4
410	0,5	10	50	40	12,8
410	0,5	10	90	0	0,0

Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве растворителя смесей антраценового масла с парафином (табл. 20).

Таблица 20. Выход кокса при разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворах смесей антраценового масла и парафина

Условия крекинга		Состав исходного раствора, вес. %			Выход кокса, вес. %, на исходные асфальтены
температура, °С	продолжительность, ч	асфальтены	парафин	антраценовое масло	
380	1	10	0	90	0
380	1	10	10	80	0
380	1	10	20	70	19,9
380	1	10	30	60	25,9
410	0,5	10	0	90	0
410	0,5	10	30	60	10,3
410	0,5	10	40	50	13,5

Таким образом, свойства растворителя определяющим образом влияют на кинетику образования кокса, так как химическому процессу конденсации асфальтенов до кокса предшествует физический процесс выделения фазы асфальтенов. Отличие «хороших», высокоароматизированных растворителей от «плохих» заключается в том, что из первых асфальтены выделяются только при застудневании раствора. Так как концентрации, при которых растворы асфальтенов застудневают, очень высоки, в «хороших» растворителях образование кокса даже при очень значительных концентрациях асфальтенов не происходит. Снижение растворяющей способности растворителя приводит к выделению фазы асфальтенов из раствора и, в результате, к образованию кокса. Это представляет, конечно, весьма большой интерес, так как в реальных процессах термической переработки нефтяного сырья вместе с накоплением асфальтенов происходит изменение состава жидкой фазы, в которой они растворены. Состав жидкой в условиях процесса фазы при термической переработке заданного сырья определяется температурой, давлением и продолжительностью реакции, причем влияние изменения этих параметров может быть разным. В результате можно компенсировать влияние изменения одного параметра соответствующим изменением двух других и, таким образом, управлять процессом коксообразования.

О ПРИРОДЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

Образующийся при жидкофазных термических превращениях нефтепродуктов кокс, подвергаясь действию высоких температур длительное время, претерпевает вторичные химические и физические изменения, связанные с деструкцией материала кокса и удалением из него продуктов деструкции — легких углеводородов, водорода, сероводорода, сероуглерода и др. Наибольшую информацию о природе нефтяного кокса может дать, очевидно, исследование образцов его, в минимальной степени подвергшихся вторичным деструктивным реакциям.

Плотность промышленного нефтяного кокса, получаемого в кубах, составляет около 1,45 [85], кокса замедленного коксования — 1,40 — 1,43 [86], получаемого при коксовании в псевдооживленном слое, протекающем при более высоких температурах, — 1,5 $г/см^3$ [87]. Кокс, отобранный из последней трубы печи тяжелого сырья двухпечной установки термического крекинга после пробега ее в течение 38 суток, имел значительно более высокую плотность — 1,77 $г/см^3$. Ниже приведены данные о плотности образцов кокса, полученного в условиях минимальной деструкции первоначально образующегося материала (в $г/см^3$), из которых видна, хотя и не вполне четко, тенденция к увеличению плотности кокса с увеличением температуры и продолжительности коксования. Во всех случаях кокс получается при неполном разложении асфальтенов и состоит, следовательно из частей, в разной степени подвергшихся вторичной деструкции. Минимальное значение плотности кокса около 1,24 $г/см^3$, что очень близко в плотности асфальтенов из крекинг-остатка термического крекинга. Интересно, что плотность кокса, получаемого при разложении более ароматизированных асфальтенов из крекинг-остатка, существенно меньше, чем образующегося при разложении асфальтенов из битума.

Разложение асфальтенов из битума деасфальтизации ($d_1^{20} = 1,12 \pm 0,06$) в массе при 350 °C в течение 90 мин	1,270
Разложение асфальтенов из битума деасфальтизации ($d_1^{20} = 1,12 \pm 0,06$) в массе	
при 350 °C в течение 60 мин	1,332
при 370 °C в течение, мин	
20	1,335
30	1,335
50	1,343
60	1,375
при 380 °C в течение, мин	
20	1,343
40	1,349
50	1,363
60	1,376
120	1,441
при 400 °C в течение, мин	
10	1,327
20	1,361
30	1,368
60	1,442
90	1,375
при 450 °C в течение 10 мин	1,416
при 520 °C в течение 10 мин	1,414
Разложение асфальтенов из крекинг-остатка термического крекинга ($d_1^{20} = 1,20 \pm 0,01$) в массе	
при 340 °C в течение, мин	
20	1,238
50	1,240
90	1,266
120	1,284
при 350 °C в течение, мин	
20	1,241
30	1,256
40	1,257
120	1,320
при 360 °C в течение, мин	
10	1,259
30	1,283
60	1,286
Разложение асфальтенов из крекинг-остатка в растворе трансформаторного масла при 350—410 °C в течение 60 мин	1,354—1,408

При прокаливании кокса в токе инертного газа в результате деструкции происходит выделение летучих продуктов, и плотность кокса увеличивается (табл. 21).

Таблица 21. Выделение летучих и изменение плотности кокса, полученного разложением асфальтенов из битума при 400 °С при прокаливании его в токе гелия

(плотность кокса до прокаливании 1,330 г/см³)

Продолжительность прокаливания, мин	Выделение летучих (в вес. % при температуре, °С)				Плотность кокса (в г/см ³), прокаленного при температурах, °С			
	500	600	700	900	500	600	700	900
10	5,5	8,3	11,5	—	—	—	—	—
20	6,3	9,9	13,3	—	—	—	—	—
30	7,1	11,0	14,8	—	—	—	—	—
40	7,5	12,0	—	—	—	—	—	—
60	8,0	14,1	—	30,8	—	—	—	1,734
80	8,2	14,5	17,3	—	—	—	—	—
100	8,9	16,3	18,8	—	—	—	—	—
130	9,8	17,2	20,2	—	—	—	—	—
160	10,2	17,9	22,5	—	—	—	—	—
180	10,8	19,2	23,6	—	—	—	—	—
210	11,4	20,2	24,6	—	1,335	1,393	1,482	—
270*	24,0	30,5	32,4	—	1,712	1,726	1,737	—

* Последние 60 мин все три образца прокаливали при 900 °С.

По мере развития деструкции, характеризуемой количеством выделяющихся летучих, плотность кокса возрастает в начале очень медленно, а затем весьма быстро с увеличивающейся скоростью (рис. 21). Это явление, вероятно, объясняется следующим. Отщепление от коксовой массы части неароматизированного алифатического углерода и удаление летучих продуктов распада в начале почти не увеличивает диаметра и числа пор, доступных для пикнометрической жидкости (этилового спирта), так как остающиеся алкильные (и другие) группы продолжают блокировать их. Поры становятся доступными для этиловой жидкости только тогда, когда из них удалены все или почти все алкильные группы. Поэтому при удалении относительно небольших количеств летучих в конце прокаливания плотность кокса возрастает в значительно большей степени, чем в начале.

По-видимому, прокаливание кокса ведет не только к деструкции и удалению алифатической его части, но и (параллельно) к конденсации, ароматизации алифати-

ческих структур. При прокаливании кокса при 990°C в течение 1 ч выделяется 30,8% летучих и плотность кокса возрастает до $1,73 \text{ г/см}^3$. При прокаливании его в течение 210 мин при 600°C и 700°C , а затем в течение 60 мин при 900°C суммарно выделяется летучих соответственно 30,5 и 32,4%, т. е. практически столько же, плотность возрастает также до $1,73 \text{ г/см}^3$. Однако при прокаливании кокса в течение 210 мин при 500°C , а затем в течение 1 ч при 900°C летучих выделяется значительно меньше — 24%, плотность возрастает почти в

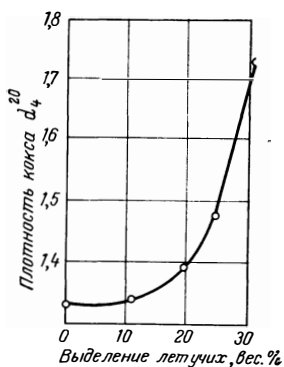


Рис. 21. Зависимость плотности кокса от выделения летучих соединений.

но, выход прокаленного кокса составляет $\sim 42\%$ от асфальтенов, что, видимо, очень близко к содержанию в асфальтенах углерода в ароматических кольцах. Элементарный состав кокса резко отличается от элементарного состава других видов пироуглерода высоким содержанием водорода. Атомное отношение $\text{C}:\text{H}$ для кокса значительно ниже, чем для других видов пироуглерода, и составляет 2—4 (табл. 22).

Значительно больше водорода содержит кокс, полученный при низких температурах и в минимальной степени подвергшийся вторичной деструкции. В табл. 23 приведены данные о содержании углерода и водорода в асфальтенах и коксе, образующихся при крекинге нефтяных смол.

Это можно объяснить протеканием параллельных реакций деструкции до низкомолекулярных, удаляющихся из кокса летучих продуктов, и ароматизации, приводящей к карбонизации алифатических структур, причем ароматизация происходит с меньшей энергией активации, чем деструкция, и при высоких температурах прокалывания становится несущественной.

Выход кокса при разложении асфальтенов из битума деасфальтизации в массе составляет 60%. Прокалывание при 900°C в течение 1 ч приводит к потере $\sim 30\%$ массы этого кокса. Следовательно,

Таблица 22. Элементарный состав кокса

Условия получения	Состав, вес. %					C : H (атомное)	Литература
	C	H	S	O	N		
Коксование в псевдоожиг- женном слое	89,1	2,1	—	—	—	3,54	87
Замедленное коксование крекинг-остатка сер- нистой нефти, про- каленного 5 ч при 500 °С	92,50	2,20	3,34	1,26		3,50	26
гудрона сернистой нефти	91,40	1,80	4,04	1,66		4,23	26
то же	89,60	3,80	4,03	—	—	1,96	26
крекинг-остатка ма- лосернистой нефти	93,44	3,50	0,95	2,07		2,22	89
Термический крекинг тя- желого сырья	91,91	2,46	2,33	—	—	3,11	—
Термоконтактный крекинг при 530 °С							
гудрона	88,10	3,03	3,88	1,31	1,99	3,42	88
крекинг-остатка	87,91	2,56	2,73	1,00	2,92	2,86	88

Таблица 23. Элементарный состав асфальтенов и кокса, образующихся в результате крекинга смол при 400 °С

Продолжи- тельность крекинга, мин	Асфальтены			Кокс		
	содержание, вес. %		C : H (атомное)	содержание, вес. %		C : H (атомное)
	C	H		C	H	
20	84,35	7,27	0,97	Не образуется		
80	86,16	6,65	1,08	87,16	5,76	1,26
100	85,67	5,74	1,24	86,06	4,86	1,48
120	86,52	5,64	1,28	86,56	5,61	1,29
150	86,60	5,78	1,25	89,10	5,66	1,31

В табл. 24 приведены данные о содержании углерода и водорода в асфальтенах и коксе, образующихся при разложении асфальтенов в массе.

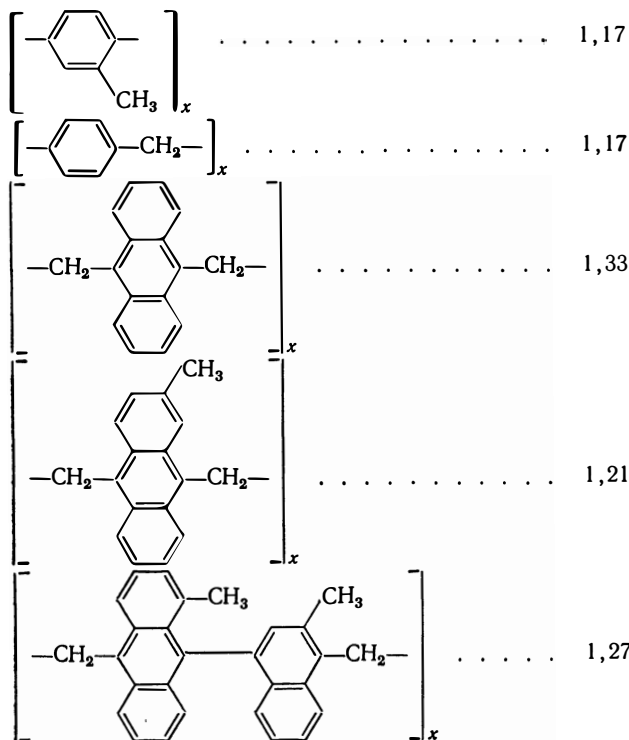
Атомное соотношение C:H кокса всего на 0,1—0,2 больше, чем для асфальтенов, из которых он получается. Средние значения соотношения C:H для кокса, полученного при низких температурах в условиях неполного разложения исходного сырья, составляют 1,15—1,30. Срав-

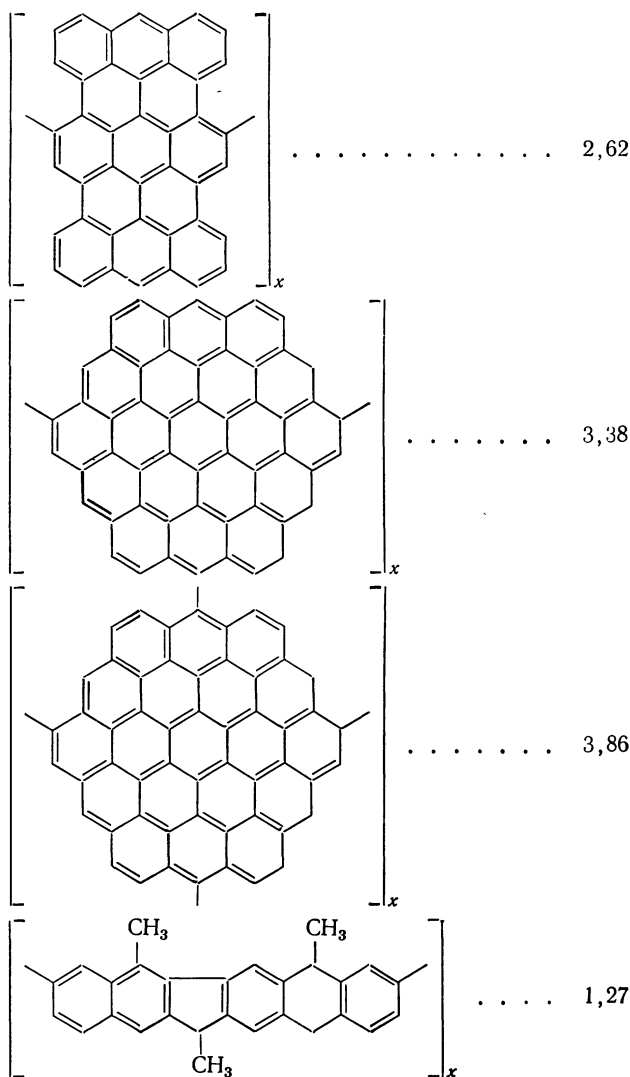
Таблица 24. Элементарный состав асфальтенов и кокса, полученного при разложении асфальтенов в массе

Продукт	Содержание, вес. %		С : Н (атомное)
	С	Н	
Асфальтены из битума			
№ 1	84,10	8,30	0,84
№ 2	85,20	8,39	0,85
№ 3	85,42	8,50	0,84
№ 4	85,70	8,42	0,85
Асфальтены при крекинге асфальтенов из битума			
350 °С, 20 мин	85,22	7,59	0,94
350 °С, 50 мин	85,31	7,13	1,00
350 °С, 60 мин	85,08	7,30	0,97
350 °С, 150 мин	84,96	7,45	0,95
350 °С, 300 мин	85,22	7,04	1,01
380 °С, 10 мин	86,40	7,24	0,99
380 °С, 30 мин	86,12	6,94	1,04
400 °С, 10 мин	85,03	7,44	0,95
400 °С, 50 мин	84,95	6,69	1,04
Кокс при крекинге асфальтенов из битума			
350 °С, 120 мин	84,18	6,02	1,17
350 °С, 240 мин	85,13	5,72	1,24
370 °С, 30 мин	85,07	5,77	1,23
380 °С, 10 мин	84,40	6,77	1,04
380 °С, 30 мин	85,93	5,72	1,25
380 °С, 60 мин	86,50	5,65	1,27
380 °С, 120 мин	86,26	6,09	1,18
400 °С, 50 мин	85,23	5,58	1,28
Асфальтены из крекинг-остатка			
№ 1	85,46	6,61	1,07
№ 2	86,97	6,89	1,05
№ 3	86,43	7,42	0,97
Асфальтены при крекинге асфальтенов из крекинг-остатка			
340 °С, 10 мин	86,23	6,71	1,07
340 °С, 60 мин	85,24	6,55	1,08
350 °С, 50 мин	86,19	7,16	1,00
350 °С, 60 мин	86,22	7,55	0,95
360 °С, 40 мин	84,92	6,60	1,05
360 °С, 60 мин	84,60	6,56	1,07
360 °С, 90 мин	86,26	7,02	1,02
360 °С, 120 мин	84,79	7,00	1,01

Продукт	Содержание, вес. %		С : Н (атомное)
	С	Н	
Кокс при крекинге асфальтенов из крекинг-остатка			
340 °С, 10 мин	84,47	6,67	1,07
340 °С, 60 мин	85,29	6,35	1,12
350 °С, 50 мин	85,86	6,33	1,13
350 °С, 60 мин	85,37	6,25	1,14
360 °С, 40 мин	85,74	6,34	1,13
360 °С, 60 мин	86,06	6,27	1,15
360 °С, 90 мин	85,00	6,16	1,15
360 °С, 120 мин	86,07	5,66	1,25

ним это значение с величиной С:Н для полимеров ароматических углеводородов:

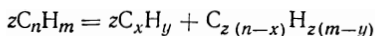




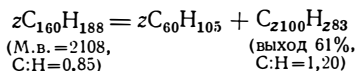
Моделью структурной единицы кокса, подвергнувшегося действию высоких температур в течение более или менее продолжительного времени, с точки зрения элементарного состава могут служить конденсированные полициклические углеводороды. Модели структурной единицы

первичного кокса должны включать значительные количества алифатического углерода. Для приведенных структур с С:Н в пределах 1,15—1,29 отношение числа алифатических атомов углерода к общему их числу составляет 14—28:100.

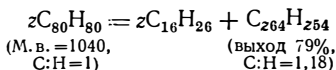
Если записать реакцию конденсации асфальтенов до кокса в виде:



то из экспериментальных данных о молекулярном весе асфальтенов, величине С:Н для асфальтенов и кокса и выходе кокса можно определить x и y . Для случая коксования асфальтенов из битума:



Для коксования асфальтенов из крекинг-остатка:



Отщепляющиеся от асфальтенов при конденсации их до кокса продукты, как следует из такого рассмотрения, имеют довольно насыщенный характер. Кокс содержит карбены — вещества, нерастворимые в бензоле, но растворимые в сероуглероде, и карбоиды, нерастворимые в органических растворителях.

Ниже приведены данные о содержании карбенов (в вес. %) в образцах кокса, полученного при различных условиях в результате разложения асфальтенов из битума деасфальтизации:

350 °С, 10 мин	17,3
350 °С, 20 мин	11,6
350 °С, 30 мин	9,0
350 °С, 60 мин	3,5
520 °С, 60 мин	0,0

Содержание карбенов при изотермическом разложении асфальтенов уменьшается с увеличением продолжительности реакции, карбены превращаются в нерастворимые карбоиды. С увеличением температуры образования кокса содержание в нем карбенов быстро падает до нуля. В табл. 25 приведены данные о физико-хими-

ческих свойствах карбенов и карбонидов, выделенных из кокса, образующегося при разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворе.

Таблица 25. Физико-химические свойства исходных асфальтенов, карбенов и карбонидов [90]

Продукт	Содержание, вес. %		С : Н (атомное)	d_4^{20}	Средне-числовой молекулярный вес
	С	Н			
Асфальтены	85,30	7,09	1,00	1,18	940
Карбены из кокса, полученного разложением асфальтенов при 350 °С	85,29	6,02	1,18	1,32	135 600
Карбониды из этого кокса	85,53	5,20	1,37	1,37	—
Асфальтены	85,20	7,22	0,98	1,16	925
Карбены из кокса, полученного разложением асфальтенов при 390 °С	85,31	5,96	1,19	—	122 100
Карбониды из этого кокса	85,77	5,17	1,38	1,41	—
Асфальтены	85,10	7,30	0,97	1,16	1027
Карбены из кокса, полученного разложением асфальтенов при 410 °С	85,48	5,81	1,24	—	117 000
Карбониды из этого кокса	85,89	5,13	1,39	1,42	—

Молекулярный вес карбенов был определен осмометрически с использованием в качестве мембраны стеклянной пористой пластинки с осажденным в порах ферроцианидом меди (путем последовательного пропитывания растворами CuSO_4 и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Результаты измерений для одного из определений приведены на рис. 22. Отрицательное значение второго вириального коэффициента (B) в уравнении зависимости приведенного осмотического давления от концентрации:

$$\frac{\pi}{c} = A + Bc$$

где π — осмотическое давление; c — концентрация растворенного вещества; A и B — вириальные коэффициенты.

объясняется тем, что карбены в растворе сероуглерода ассоциированы.

По соотношению С:Н карбены занимают промежуточное положение между асфальтенами и карбонидами.

Среднечисловой молекулярный вес карбенов (с учетом выхода кокса при разложении асфальтенов) соответствует конденсации в молекулу карбенов 140—180 молекул асфальтенов. С увеличением температуры коксообразования молекулярный вес карбенов понижается. Это

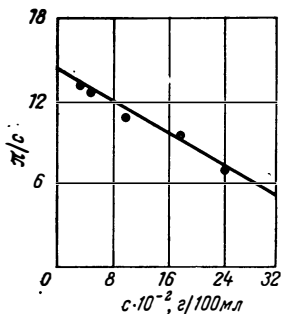
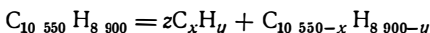


Рис. 22. Результаты определения осмотического давления (в см столба CS₂) растворов карбенов в сероуглероде.

соответствует уменьшению длины реакционной цепи поликонденсации асфальтенов с увеличением температуры. Плотность карбенов близка (несколько ниже) плотности карбоидов. Естественно предположить, что карбены отличаются от карбоидов только тем, что последние являются сшитым полимером, и более высокое отношение С:Н для карбоидов обусловлено большей степенью отщепления относительно малоароматизованных фрагментов при сшивании линейных продуктов конденсации асфальтенов (карбенов). Для повышения

соотношения С:Н в молекуле карбенов среднего молекулярного веса 136 600 от 1,18 до соответствующего карбоидам значения 1,37 при реакции:



где $x = 16$; $y = 26$ (см. стр. 98).

z должно быть равно 84, т. е. молекулы карбенов сшиты в карбоиды через «интервал» среднего молекулярного веса ~ 1600 . Если изобразить ту часть молекулы асфальтенов, которая входит в структуру карбоидов, окружностью, то карбоиды можно описать следующей моделью (рис. 23).

Разумеется, эти рассуждения, основанные на предположении, что при конденсации каждой молекулы асфальтенов отщепляется среднестатистическая молекула C₁₆H₂₆, очень неточны, и приведенная модель строения карбоидов весьма приблизительна. Однако они (рассуждения), по-видимому, дают наименее возможную степень сшивания фрагментов молекул асфальтенов в карбоидах; в действительности она, вероятно, значительно выше.

Парамагнитность кокса несколько выше парамагнитности асфальтенов, из которых он получен. Ниже приведены данные о парамагнитности ($\text{спин/г} \cdot 10^{-18}$) асфаль-

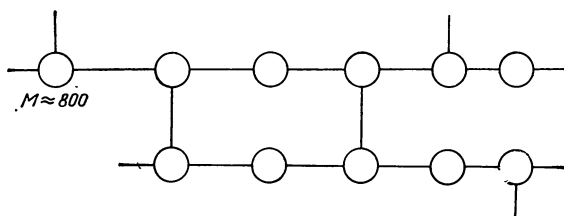


Рис. 23. Схема строения карбидов.

тенов и кокса, полученного при их термическом разложении в массе:

Исходные асфальтены	Кокс, полученный при разложении асфальтенов
№ 1 14,5	350 °С, 300 мин . . . 23,6
№ 2 11,8	380 °С, 30 мин . . . 22,9
№ 3 8,3	400 °С, 40 мин . . . 30,6
Неразложившиеся асфальтены после крекинга	400 °С, 60 мин . . . 24,5
350 °С, 150 мин . . . 14,6	520 °С, 60 мин . . . 18,0
380 °С, 30 мин . . . 7,3	

По данным М. Е. Левинтера [49], различие в парамагнитности асфальтенов и кокса несколько выше — порядка 10^{19} спин/г для асфальтенов и 10^{20} спин/г для кокса.

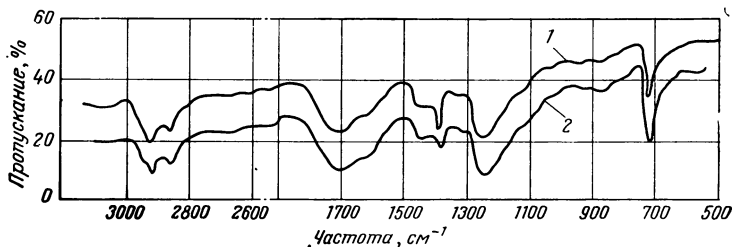


Рис. 24. Спектры (спектрофотометр UR-20, таблетки KBr , толщиной 1 мм, соотношение KBr : продукт = 400:1):
1 — асфальтенов; 2 — кокса.

Рост парамагнитности при переходе от асфальтенов к коксу соответствует увеличению доли углеродных атомов в конденсированных ароматических кольцах. На рис. 24 приведены спектры асфальтенов, выделенных

после крекинга нефтяных асфальтенов при 380°C в течение 75 мин в атмосфере гелия, и полученного при этом кокса. Спектры асфальтенов и кокса весьма близки.

Таким образом, асфальтены, карбены и карбоиды относительно близки по своим свойствам. Изменение всех свойств в этом ряду соответствует тому, что карбены являются высокомолекулярным продуктом линейной (двухмерной) конденсации асфальтенов, а карбоиды — сшитым полимером. Альтернативой представления о карбоидах, как о сшитом полимере, может являться представление о них как о продукте, состоящем из дискретных макромолекул, имеющих больший, чем карбены, молекулярный вес и большую степень ароматизованности. Такое представление не согласуется с приемлемыми схемами механизма конденсации асфальтенов до кокса. Нет сомнения, что в молекулу асфальтенов входит несколько более или менее отличающихся структурных звеньев, одинаково способных вступать в реакцию конденсации, что при любом механизме этой реакции должно приводить к образованию сшитого полимера.

Рентгенографические исследования указывают на наличие в нефтяном коксе ароматических слоев небольшого ($12\text{--}16 \text{ \AA}$) диаметра [49]. В слое такого диаметра содержится 43—77 атомов углерода (14—28 конденсированных колец). Трехмерная упорядоченность отсутствует, но ароматические слои имеют тенденцию располагаться преимущественно параллельными пачками. При прокаливании приблизительно до 1500°C происходят деструкция неароматических структур, содержащихся в коксе, и выделение летучих продуктов, приводящие к росту содержания углерода — протекает карбонизация. В результате карбонизации содержание водорода в коксе снижается приблизительно до 0,04—0,06%, содержание серы в случае сернистых коксов с 3,5—4,0 до 0,8—1,0% [26].

Как видно из данных рис. 25, 75—90% имеющегося в коксе водорода выделяется при прокаливании до 1000°C , удаления же серы при температурах прокаливания ниже 1200°C практически не происходит. Это связано с прочностью тиофеновых структур, в которых в основном находятся атомы серы в продуктах нефтяного происхождения [40]. Плотность кокса в результате карбонизации возрастает до $2,12\text{--}2,15 \text{ г/см}^3$. Деструкция

неароматического углерода в результате, видимо, сши-
зания ароматических слоев при рекомбинации образу-
ющихся свободных валентностей и частично в результате
ароматизации приводит к увеличению диаметра арома-

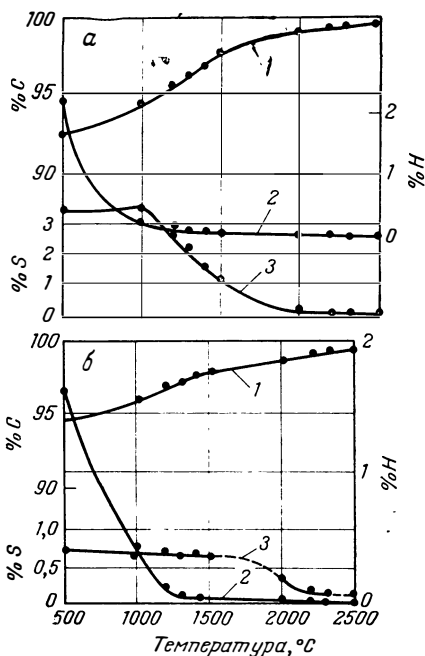
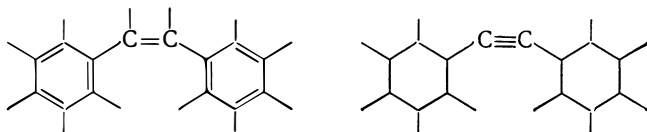


Рис. 25. Зависимость элементарного состава кокса от температуры прокаливания (в течение 5 ч):

а — кокс из смеси сернистых нефтей; б — кокс из смеси мало-
сернистых нефтей; 1 — углерод; 2 — водород; 3 — сера.

тических слоев до $\sim 50 \text{ \AA}$. Начальную стадию карбонизации относительно степени графитизации можно описать как реакцию первого порядка с энергией активации около 82 ккал/моль [91], что примерно соответствует величинам энергии связи С—С (связи С—С в молекулах парафинов и циклопарафинов имеют прочность $73\text{—}86 \text{ ккал/моль}$, связи $\text{C}_6\text{H}_5\text{—R}$, где $\text{R—CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$, $86\text{—}91 \text{ ккал/моль}$, связи $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—R}$ ($63\text{—}65 \text{ ккал/моль}$) и связей С—Н, сопряженных с ароматическими кольцами ($76\text{—}83 \text{ ккал/моль}$).

Это дает основание полагать, что скорость роста графитовой упорядоченности лимитируется на этой стадии химическими реакциями деструкции неароматических структур. В результате карбонизации наряду с увеличением доли атомов углерода в ароматических слоях и размера слоев в результате реакции дегидрирования, по-видимому, образуются термостойкие структуры типа:



и прокаленный до $\sim 1500^\circ\text{C}$ кокс представляет собой сшитый полимер с весьма жестким каркасом. Дальнейшее прокалывание до $\sim 1900^\circ\text{C}$ приводит в результате разрыва связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ к разрушению полимерного каркаса, при этом образуется закрытая микропористость, что ведет к некоторому снижению плотности. Преобразования «углерода» в интервале $\sim 1500\text{—}1900^\circ\text{C}$ В. И. Касаточкин относит к предкристаллизационной стадии [92]. При более высоких температурах происходит укладка ароматических слоев в графитовый кристалл, сопровождающаяся их сращиванием. Эта стадия кристаллизации имеет очень высокую ($\sim 160\text{—}200$ ккал/моль) энергию активации [91]. Результаты воздействия прокалывания на различные виды графитирующегося углерода (по В. И. Касаточкину) приведены на рис. 26 [92].

Природа нефтяного кокса изучалась намного меньше, чем ископаемых углей. Имеющиеся данные показывают, что нефтяной кокс близок по свойствам к углям, хотя исходный материал и условия образования этих видов «углерода» совершенно различны. В настоящее время имеются две основные точки зрения на строение углей. Ряд ученых, сознательно или подсознательно базируясь на том, что часть вещества углей экстрагируется и экстракты содержат фракции среднего молекулярного веса от 400—500 до 6000 [93], считает, что уголь состоит из дискретных макромолекул. На основе обобщения данных, полученных при изучении углей методами элементарного анализа, рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, окисления и другими, предложены структур-

ные формулы среднестатистической макромолекулы угля. На рис. 27 приведена формула среднестатистической молекулы одного из типов угля, предложенная Ван-Кревеленом [94] в развитие формулы Фукса [95]. Предполагается, что неплоская макромолекула угля состоит из нескольких неповторяющихся структурных единиц: конденсированных ароматических ядер (заштрихованных), связанных через конденсированные с ними циклогексановые кольца и их серу- и кислородсодержащие аналоги; небольшая часть атомов углерода входит в алифатические структуры.

На рис. 28 приведена модель среднестатистической элементарной единицы макромолекулы угля, предложенная Гивеном [96], в которой в отличие от модели Ван-Кревелена ароматические ядра представлены нафталиновыми системами (по Ван-Кревелену—от б до 11 ароматических конденсированных колец в ядре).

Все предложенные модели молекулы угля (далеко не исчерпывающиеся приведенными) включают конденсированные ароматические кольца, связанные с алициклическими и алифатическими структурами, содержащими в различных функциональных группах атомы азота, серы и кислорода (отчасти входящие в ароматические кольца или связанные непосредственно с ними). Различия в комбинировании и виде структур в моделях макромолекул, предложенных разными авторами, конечно, существенны, но при современном уровне знаний в этой области представляются не принципиальными. Принципиально отличается точка зрения на уголь как на «сшитый», сетчатый полимер, впервые сформулированная В. И. Касаточкиным [97—99] на основе рентгенографических исследований. На

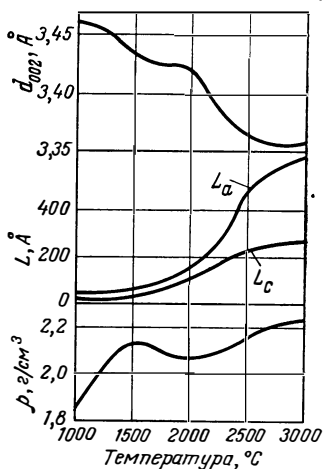


Рис. 26. Зависимость межслоевого расстояния (d_{002}), размеров кристаллитов (L_a , L_c) и плотности (ρ) «углерода» от температуры его обработки.

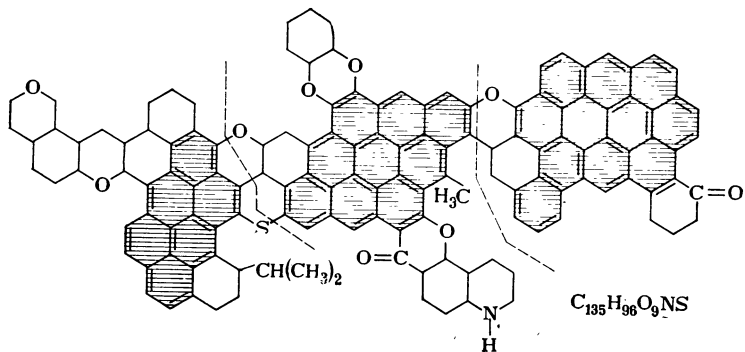


Рис. 27. Модель молекулы витрена малометаморфизованного угля по Д. Ван-Кревелену.

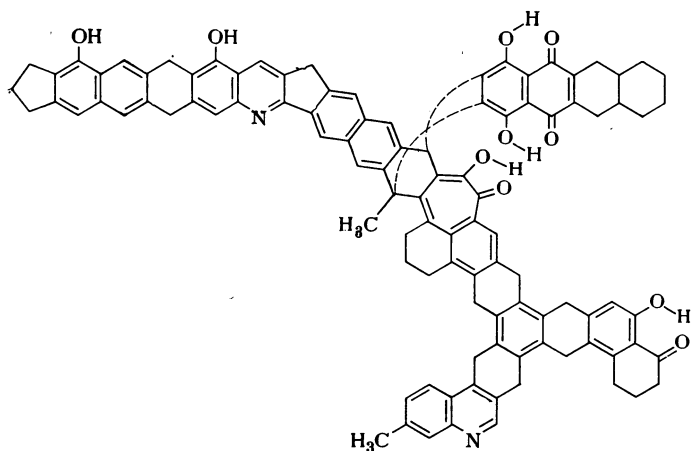


Рис. 28. Модель молекулы витрена малометаморфизованного угля по Гивену.

рис. 29 приведена модель угля, предложенная В. И. Касаточкиным. Трехмерный полимер представляет собой совокупность конденсированных ароматических структур с различным числом колец, связанных между собой и алкилированных алифатическими цепями, которые содержат и различные гетероатомы. Ароматические углеродные структуры имеют тенденцию располагаться пачками параллельных слоев. Соотношение между количеством углерода в конденсированных ароматических кольцах и в алифатических цепях определяется степенью карбонизации органического вещества. Одновременно близкая модель была предложена Р. Франклин [100—102] для термоантрацита (рис. 30).

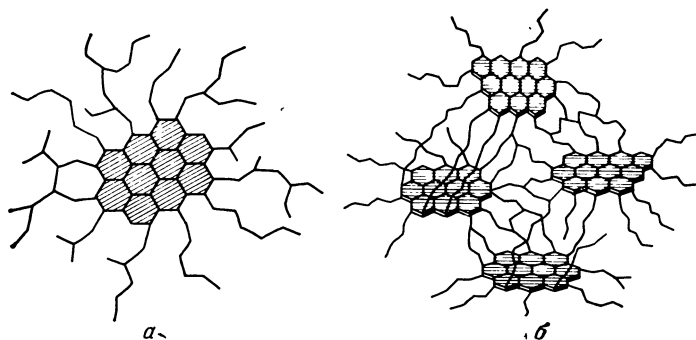


Рис. 29. Модель структуры угля (витрена) по В. И. Касаточкину: *а* — структурная единица вещества угля; *б* — структура угля.

На рис. 31 приведены схемы строения угля, предложенные Хиршем [103]. По Хиршу, уголь с низкой степенью метаморфизма (карбонизации) является отчасти сшитым полимером такого же типа, как предложено В. И. Касаточкиным, а угли с высоким содержанием углерода состоят из макромолекул, представляющих собой ядра ароматических конденсированных колец, имеющих алифатическую «бахрому». Алифатические цепи укорачиваются с увеличением содержания углерода в угле. В настоящее время наиболее обосновано представление о структуре углей как о сшитых гетерополимерах (т. е. полимерах, мономерные звенья которых неиден-

тичны), плодотворно развиваемое В. И. Касаточкиным и принятое большинством исследователей в этой области.

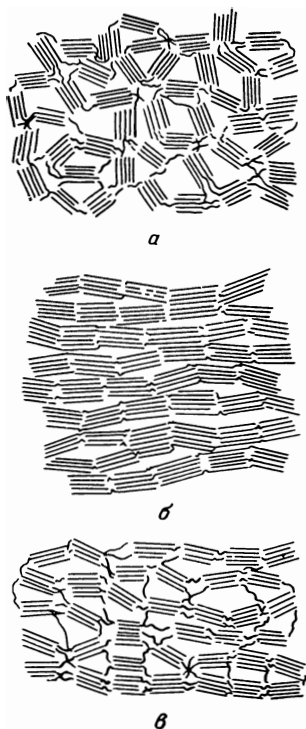


Рис. 30. Схемы строения углеродных веществ по Р. Франклин:

а — неграфитирующегося углерода; *б* — искусственного графита; *в* — термоантрацита

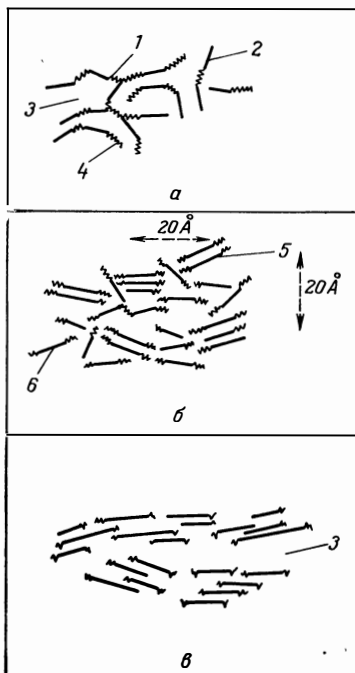


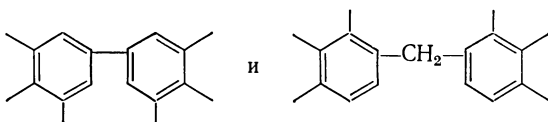
Рис. 31. Модель структуры угля по Хиршу:

а — «открытая структура» (80% С);
б — «жидкая структура» (89% С);
в — «структура антрацита» (94% С);
 1 — поперечные связи; 2 — ароматические слои; 3 — поры; 4 — аморфное вещество; 5 — группа слоев; 6 — одиночные слои и аморфное вещество.

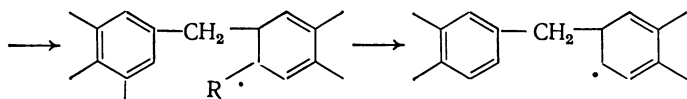
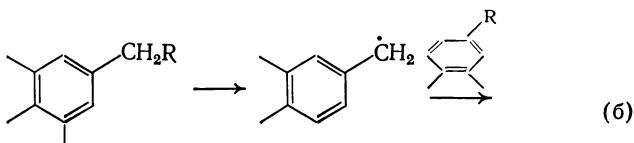
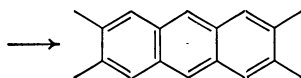
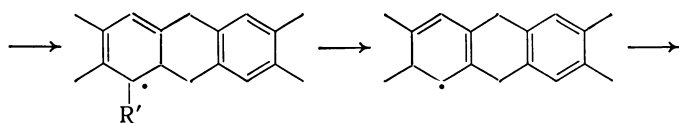
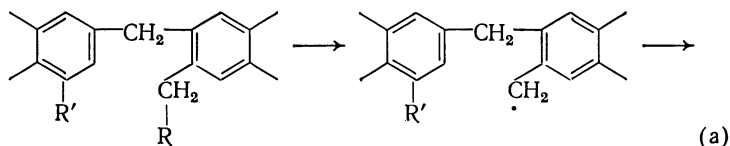
Применительно к нефтяному коксу современные представления о строении нефтяных асфальтенов и рассмотренные результаты исследований конденсации их до кокса и свойств кокса позволяют предложить следующие дополнения к модели В. И. Касаточкина.

1. Так как гетероатомы в асфальтенах входят главным образом в тиофеновые, фурановые и пиридиновые кольца, конденсированные с ароматическими [40], то в коксе они должны быть связаны непосредственно с ароматическими слоями, а не с алифатическим углеродом.

2. Конденсированные кольца в молекулах асфальтенов связаны между собой, по-видимому, не длинными парафиновыми цепями, а по типу $Ar-Ar$, $Ar-CH_2-Ar$ и $Ar-CH_2-CH_2-Ar$. В процессе конденсации асфальтенов наиболее вероятно образование связей типа:



В результате деструкции алифатических цепей и нефтяных колец в образовавшемся коксе при реакциях типа:



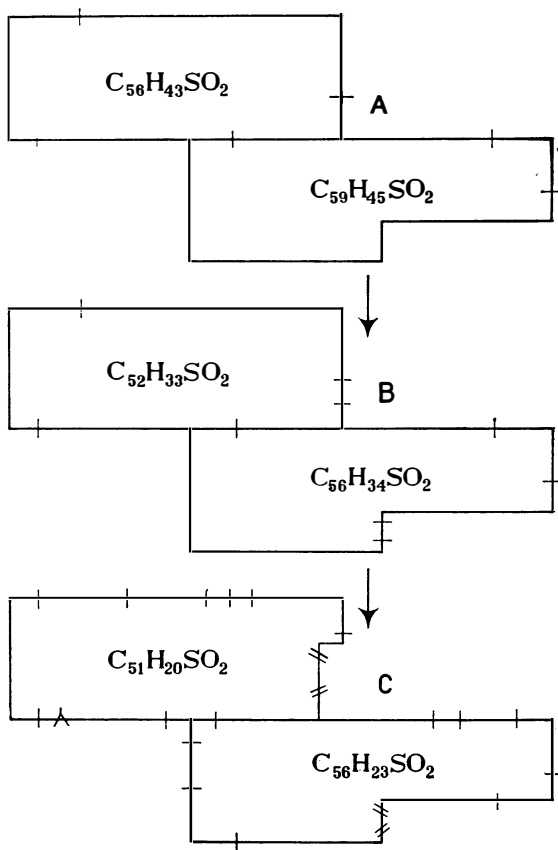


Рис. 32. Схема превращений карбидов (подробно см. рис. 33—35):
 А — в минимальной степени подвергшихся термической деструкции; В и
 С — изменения их строения в результате термической деструкции.

и им подобных могут происходить ароматизация алифатического углерода и дальнейшее сшивание полимера связями $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Образование более длинных алифатических цепей, связывающих ароматические кольца, маловероятно, так как связь $\text{C}-\text{C}$, сопряженная с ароматическим кольцом, значительно слабее остальных связей в алифатических цепях и разрыв ее происходит со значительно большей скоростью. Таким образом, слои углерода в ароматических конденсированных кольцах должны быть связаны не длинными алифатическими цепями, а непосредственно и группами $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

3. Первично получаемый кокс, в малой степени подвергшийся деструкции, должен содержать, в соответствии с представлениями о строении асфальтенов, существенные количества углерода в структуре циклопентановых и циклогексановых колец.

С учетом этих дополнений модель строения карбонидов нефтяного кокса, в минимальной степени подвергшегося термической деструкции, может быть описана следующей схемой (рис. 32—35). По этой схеме деструкция образовавшегося сшитого полимера асфальтенов приводит к увеличению степени сшивания и содержания углерода. Первично образующийся кокс (карбониды) является относительно малосшитым полимером, содержащим ядра (ламеллы) конденсированных ароматических колец такого же размера, как исходные асфальтены. Деструкция полимера приводит к отщеплению части углеродных атомов, не входящих в структуру ароматических колец, ароматизации одних и разрыву других нафтенных колец, в результате чего повышаются степень сшивания полимера и содержание в нем ароматического углерода при медленном росте ламелл. Содержание в карбонидном полимере различных структурных групп определяется в значительной степени химическим строением асфальтенов, при конденсации которых образуются карбониды. Следовательно, свойства кокса зависят от свойств исходного сырья. Эта зависимость должна быть выражена тем сильнее, чем меньше степень деструкции первично образующегося кокса. Кроме того, свойства кокса зависят от температуры его образования и продолжительности деструкции образовавшегося кокса, которая в значительной степени ниве-

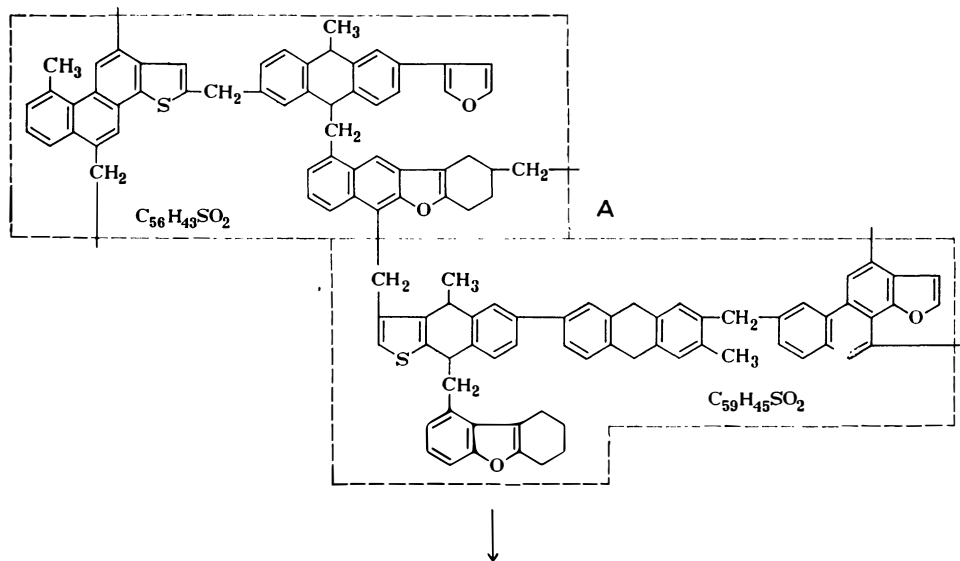


Рис. 33. Модель строения карбоидов, в минимальной степени подвергшихся термической деструкции (А).

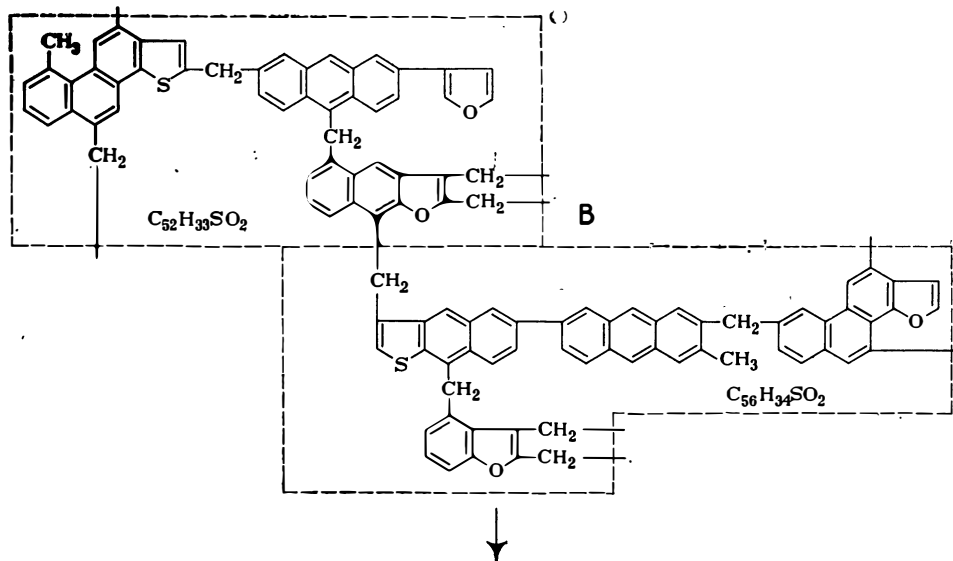


Рис. 34. Изменения в строении карбонидов в результате термической деструкции (B).

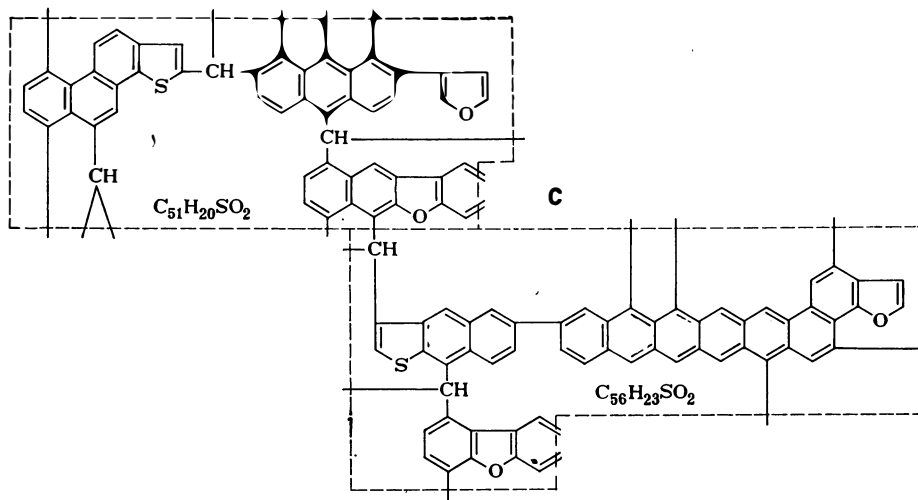


Рис. 35. Изменения в строении карбоидов в результате термической деструкции (С).

лирует различия его свойств, связанные с различием в химическом строении исходных коксообразующих веществ.

Таким образом, строение нефтяного кокса принципиально отлично от строения других видов пироуглерода, что связано непосредственно с различиями механизма образования пироуглерода из жидкой и газовой фаз. Прокаливание кокса вначале нивелирует, а затем устраняет различия в его внутреннем строении по сравнению с другими видами пироуглерода (морфологические различия, конечно, при этом остаются).

ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДА В ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

При переработке нефти могут происходить три типа процессов образования пироуглерода: из жидкой фазы; из газовой фазы; из жидкой и газовой фаз одновременно. Во втором случае образуется пироуглерод (кроме случая очень высоких температур, когда образуется также сажа). Относительно процесса образования пироуглерода установлены следующие закономерности [2]. Скорость образования пироуглерода пропорциональна величине поверхности, на которой он выделяется. Реакция имеет первый порядок по концентрации углеводорода и сильно тормозится водородом. Энергия активации реакции изменяется с изменением температуры, поэтому расчет величины энергии активации по уравнению Аррениуса дает неверный результат. П. А. Теснер предложил рассчитывать активационный барьер разложения до углерода для молекул, соударяющихся с поверхностью, исходя из уравнения:

$$n = Ne^{-E/RT}$$

где n — число разлагающихся до углерода углеводородных молекул, $\text{молекул} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$; N — число ударов молекул о поверхность ($\text{молекул} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$), определяемое по формуле Кнудсена:

$$N = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

где P — давление; m — масса молекулы; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

В интервале температур 850—925 °С активационный барьер разложения до углерода ряда углеводородов (табл. 26) составляет $36,5 \pm 3,5$ ккал/моль, и скорости образования пироуглерода из различных углеводородов различаются в относительно малой степени. В табл. 26 приведены данные о кинетике отложения пироуглерода при пиролизе некоторых углеводородов. Пироуглерод

Таблица 26. Данные о кинетике образования пироуглерода

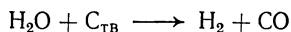
Углеводород	Температура, °С	Средняя концентрация исходного углеводорода, мол. %	Средняя концентрация углерода в реакционной зоне, мг/см ³ газа		Средняя концентрация водорода, мол. %	Скорость образования углерода, мг·см ⁻² ·сек ⁻¹ ·10 ³	Скорость разложения до углерода, молекула·см ⁻² ·сек ⁻¹ ·10 ⁻¹⁴	Активационный барьер по уравнению Теснера, ккал·моль ⁻¹
			в исходном углеводороде	в продуктах его гомогенного распада				
Бензол	850	11,88	0,0916	0,0099	0,77	0,087	3,07	40,0
	875	11,66	0,0882	0,0102	1,26	0,123	10,32	36,8
	900	11,47	0,0896	0,0102	2,15	0,242	20,21	36,0
	925	11,26	0,0812	0,0094	2,59	0,436	36,52	35,2
Толуол	850	11,89	0,0922	0,0075	1,15	0,188	13,50	35,0
	875	11,66	0,0883	0,0079	1,69	0,304	21,75	34,9
	900	11,62	0,0859	0,0077	2,53	0,317	22,71	35,5
	925	11,58	0,0838	0,0092	2,80	0,285	29,43	35,6
Циклогексан	850	11,02	0,0847	0,0144	2,79	0,263	22,62	33,0
	875	10,86	0,0816	0,0140	3,19	0,360	30,11	33,0
	900	10,80	0,0792	0,0140	3,56	0,388	32,48	33,4
	925	10,74	0,0772	0,0140	4,11	0,392	32,76	34,0
н-Гексан	850	10,90	0,0838	0,0160	2,57	0,187	15,61	34,8
	875	10,80	0,0810	0,0155	3,01	0,280	23,42	34,6
	900	10,67	0,0781	0,0148	3,15	0,398	33,32	34,5
	925	10,63	0,0762	0,0145	3,38	0,427	35,67	35,1
Этилен	850	11,26	0,0290	0,0047	0,95	0,028	7,11	37,9
	875	10,94	0,0274	0,0049	1,08	0,082	20,48	36,3
	900	10,75	0,0262	0,0046	1,43	0,143	35,95	35,7
	925	10,62	0,0253	0,0044	1,69	0,193	48,49	35,6

отлагался на поверхности платиновой пластины, размещенной в обогреваемой кварцевой трубке, через которую пропускали смесь углеводорода с гелием при общем атмосферном давлении. Начальная концентрация углеводорода в смеси с гелием во всех случаях составляла 13 мол.%. Скорость газового потока во всех опытах была одинакова, поток был ламинарным. Продолжительность гомогенных реакций до достижения центра реакционного участка составляла $\sim 8,7$ сек.

Пироуглерод образуется по механизму, совершенно отличному от механизма образования нефтяного кокса. На этот механизм имеются самые различные взгляды. Наиболее обоснована теория П. А. Теснера, согласно которой пироуглерод образуется в результате прямого разложения углеводородных молекул на реакционной поверхности до элементов. Из закономерностей образования пироуглерода следует, что снизить его выход на пропущенное сырье при пиролизе можно следующими способами (осуществимыми, разумеется, в границах, определяемых технологией процесса).

1. Уменьшением отношения поверхности реакционно-го пространства к его объему (S/V). Так как количество пропускаемого через реакционный объем сырья при заданной продолжительности реакции пропорционально ему, а количество образующегося пироуглерода пропорционально поверхности, на которой он отлагается, доля сырья, превращаемого в пироуглерод, при прочих равных условиях пропорциональна отношению S/V реактора или, для цилиндрического реактора, обратно пропорциональна его диаметру.

2. Снижением общего давления и парциального давления углеводородов. Возможности понижения общего давления обычно ограничены технологическими причинами. Легче снизить парциальное давление углеводородов смешением их с инертным разбавителем. Наиболее эффективно и одновременно удобно технологически разбавлять сырье водяным паром. Последний не только снижает парциальное давление углеводородов, но и газифицирует отлагающийся пироуглерод в результате протекания реакции:



Первый и третий случаи требуют специального рассмотрения. Когда крекинг жидкого сырья проводится под высоким давлением, фазовое состояние продуктов, из которых выделяется пироуглерод, определить весьма трудно. Хирш и Фишер иллюстрируют трудности определения фазового состояния сырья при крекинге под давлением диаграммой, приведенной на рис. 36 [104]. При нагревании нефтяной фракции при постоянном давлении (прямая $ABCD$) ее состояние изменяется от жидкого (отрезок AB), смеси жидкости и паров (отрезок BC) до парообразного (отрезок CD).

Если давление выше критического (точка E), то при повышении температуры до точки F и затем при снижении давления до точки D продукт переходит из жидкого состояния в парообразное без границы раздела между этими двумя состояниями. Если в нефтяной фракции растворено нелетучее вещество, то в результате нагревания при постоянном давлении (путь $ABCD$) это вещество с переходом фракции в парообразное состояние полностью выпадает в виде осадка на стенки реакционного сосуда. Если же процесс осуществляется по пути $A E F D$, то выделения нелетучего вещества не происходит. Так как при крекинге изменяются не только температура и давление, но и состав продуктов, то двух координат для описания фазового состояния недостаточно — зависимость фазового состояния от температуры, давления и состава описывается поверхностью. Необходимо также учитывать растворение относительно тяжелых фракций в газообразных (в условиях процесса) продуктах при давлениях, превышающих критические для этих продуктов, возрастающее с увеличением давления [105—109].

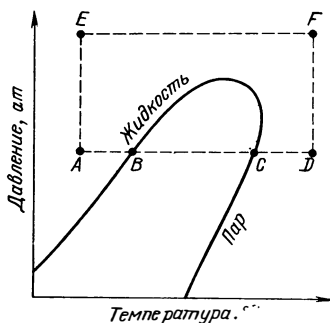


Рис. 36. Диаграмма фазового состояния нефтяной фракции при крекинге под давлением.

Наиболее просты в этом отношении проводящиеся под невысоким давлением процессы коксования, в которых испаряющиеся в условиях процесса продукты раз-

ложения исходного сырья покидают реакционную зону, а жидкие продукты обогащаются асфальтенами до момента начала коксообразования. В этом случае углерод выделяется только из жидкой фазы, т. е. образуется кокс, так как выделение пироуглерода из газовой фазы несущественно ввиду относительно низких температур. В некоторых случаях наблюдается образование углерода (кокса) на пути потока газообразных продуктов коксования [110—111]. Происходит это тогда, когда температура процесса относительно высока и газовый поток постепенно охлаждается вследствие протекания эндотермических реакций крекинга. При этом на стенке конденсируются наиболее высококипящие фракции и затем (так как температура еще достаточно высока) разлагаются до кокса. Такое явление можно устранить предотвратив конденсацию высококипящих фракций (повышением температуры в газовом тракте до той точки, где продукты резко охлаждаются), понизив парциальное давление нефтепродуктов (вводом водяного пара) или быстро снизив температуру газового потока до уровня, когда коксование конденсирующихся фракций несущественно.

Образование кокса в процессах коксования происходит после накопления в жидком остатке разложения исходного сырья значительного количества асфальтенов. В табл. 27 приведены результаты опытов П. Г. Игонина по коксованию в коксовой печи 35%-ного остатка вакуумной перегонки крекинг-остатка, содержащего 12,5% асфальтенов и 3,5 вес.% карбоидов [112].

Автор пришел к выводу, что коксообразование начинается независимо от температуры при достижении концентрации асфальтенов в остатке около 20—21 вес.% (повышение содержания кокса в первый период связано с уменьшением количества остатка). Близкие результаты были получены А. Ф. Красюковым [26] при коксовании в лабораторных условиях крекинг-остатка смеси грозненских нефтей (табл. 28).

Интенсивное коксообразование в этом случае начинается также при накоплении в остатке около 20 вес.% асфальтенов, до достижения этой (пороговой) концентрации асфальтенов кокс в пределах точности эксперимента почти не образуется или образуется в очень малых количествах.

Таблица 27. Содержание асфальтенов и кокса* в остатке коксования (в вес. %))

Время отбора пробы от начала коксования, мин	Содержание асфальтенов и кокса при температуре в обогревающих простенках камеры			
	1290 °С		1150 °С	
	асфальтенов	кокса	асфальтенов	кокса
0	12,5	3,5	12,5	3,5
10	13,5	4,4	13,0	4,0
20	15,3	7,2	—	—
25	17,5	11,0	17,0	7,0
30	21,0	13,0	—	—
35	16,0	30,0	21,0	15,0
40	6,0	81,5	12,0	32,5
50	—	—	2,5	87,0

* У автора — карбонидов. В большинстве работ «карбониды» определяли как нерастворимые в бензоле, хотя в действительности это не карбониды, а карбены + карбониды (кокс). Ошибка, связанная с этим допущением, невелика, так как обычно содержание карбенов в коксе очень мало.

Таблица 28. Состав остатка при коксовании в лабораторном кубе

Время от начала выделения дистиллята, мин	Температура в кубе, °С	Содержание в остатке, вес. %			
		асфальтенов		кокса (нерастворимых в бензоле)	
		на остаток	на загрузку	на остаток	на загрузку
0	100	5,6	5,6	0,7	0,7
0	365*	—	—	—	—
30	385	6,1	5,4	0,9	0,8
45	392	7,5	6,2	1,1	0,9
60	400	8,8	6,5	2,7	2,0
75	408	11,5	7,0	3,5	2,1
90	410	12,0	6,7	3,5	1,9
105	412	12,5	6,6	3,6	1,9
120	413	12,9	6,5	3,7	1,9
135	415	16,1	7,5	4,5	2,1
150	418	19,8	7,9	8,0	4,4
165	424	23,3	8,2	19,5	5,9
180**	430	—	—	80,0	25,0

* Начало выделения дистиллята.

** Средняя проба остатка. Образовался коксовый пирог с небольшим слоем жидкости сверху.

Аналогичные результаты были получены при коксообразовании крекинг-остатка термического крекинга мазута туймазинской нефти [113]. В условиях этих опытов температура коксующегося продукта изменяется, а результаты анализов не очень точны, так как анализировали средние пробы, возможность корректного отбора которых довольно проблематична. Тем не менее начало коксообразования в основном только при достижении пороговой концентрации асфальтенов в остатке не вызывает сомнений. Этот случай соответствует образованию кокса при разложении асфальтенов в растворе «хорошего» растворителя. Образование очень небольших количеств кокса до достижения пороговой концентрации асфальтенов, по-видимому, объясняется выделением из раствора микрокапель наиболее ароматизованных, плохо растворяющихся фракций асфальтенов и карбонизацией этих капель. В условиях промышленного процесса замедленного коксования период, в течение которого происходит накопление асфальтенов до пороговой концентрации в реакторе, составляет для различных видов сырья 5—9 ч. С уменьшением содержания асфальтенов в исходном сырье продолжительность этого периода возрастает.

В процессе замедленного коксования при повышенной температуре в реакционной камере (примерно 500 °С) наблюдается образование шарообразных гранул кокса диаметром 3—6 мм и более. С возрастанием температуры интенсивность образования гранул возрастает. Это явление связано также с тем, что при высокой температуре масла и смолы, в которых растворены асфальтены, становятся «плохим» растворителем для наиболее ароматизованных асфальтенов и последние выделяются из раствора в виде капель второй жидкой фазы — раствора масел и смол в асфальтенах. При выделении асфальтенов в каплях происходит конденсация их до кокса.

Для проведения коксования на теплоносителе нет необходимых экспериментальных данных, однако можно предполагать, что образование кокса при умеренных температурах протекает также: в пленке продуктов разложения исходного сырья на теплоносителе происходит накопление асфальтенов до пороговой концентрации, затем образуется коксовая масса. Выход кокса из заданного сырья зависит от условий испарения про-

дуктов его деструкции. При повышении температуры, снижении давления и увеличении площади испарения утяжеляются продукты, переходящие в газовую фазу, снижается доля сырья, подвергающегося крекингу в жидкой фазе с образованием продуктов конденсации, и в результате снижается выход кокса. Это можно иллюстрировать данными, приводимыми А. Ф. Красюковым (табл. 29).

Таблица 29. Выход продуктов (в вес. %) коксования остатков перегонки гуймазинской девонской нефти [26]

Продукты	Коксование в кубах (380—440 °С)			Замедленное коксование (450—470 °С)		
	**	***	****	**	***	****
Газ + (C ₅ —200 °С)	12,0	19,3	26,5	13,5	23,5	29,5
Фракция 200—350 °С	48,0	30,0	16,5	47,0	30,0	18,5
Фракция 350—500 °С	22,5	20,7	16,0	24,0	20,0	16,0
Кокс	14,5	27,0	38,0	12,5	23,5	33,5

Продолжение

Продукты	Контактное коксование на коксовом теплоносителе (525 °С)*					
	гранулированном			порошкообразном		
	**	***	****	**	***	****
Газ + (C ₅ —200 °С)	14,5	20,0	25,0	16,0	22,5	28,0
Фракция 200—350 °С	32,0	26,0	17,0	30,0	25,0	17,0
Фракция 350—500 °С	41,0	33,0	28,5	42,5	32,0	26,0
Кокс	9,5	18,5	26,5	9,0	17,5	26,0

* Коэффициент рециркуляции 1,3.

** Плотность сырья $d_4^{20} = 0,95$; коксуемость 8 вес. %.

*** Плотность сырья $d_4^{20} = 1,00$; коксуемость 16 вес. %.

**** Плотность сырья $d_4^{20} = 1,05$; коксуемость 24 вес. %.

Крекинг в газовой фазе дает значительно меньший выход продуктов конденсации, чем в жидкой, так как реакции образования продуктов конденсации имеют второй порядок. Концентрация в газовой фазе при атмосферном давлении приблизительно на два порядка ниже,

чем в жидкой, поэтому при прочих равных условиях соотношение скоростей реакции конденсации и распада (протекающего по реакции первого порядка) при переходе из жидкой фазы в газовую снижается также на

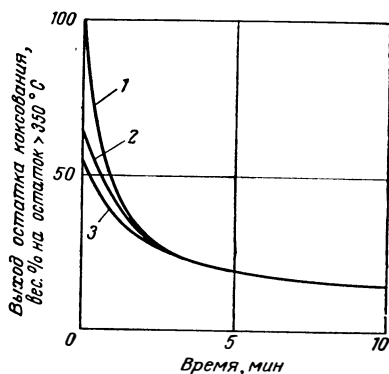


Рис. 37. Выход остатка при коксовании остатков перегонки нефти, выкипающих:

1 — выше 350 °C; 2 — выше 450 °C; 3 — выше 500 °C.

два порядка. Поэтому концентрирование сырья коксования отгонкой фракций, испаряющихся в условиях процесса, не влияет на выход кокса, отнесенный к исходному сырью (табл. 30, рис. 37).

Таблица 30. Выход остатков коксования сырья различного фракционного состава из сернистой нефти [114]

Продолжительность коксования, мин	Выход остатков (в вес. % от остатка выше 350 °C)		
	выше 350 °C	выше 450 °C	выше 500 °C
0	100,0	63,0	53,0
1	45,0	43,5	39,0
2	32,0	31,0	30,0
3	25,5	25,0	25,0
5	20,0	20,5	20,0
10	15,5	15,5	15,0

При высоких температурах коксования в условиях термоконтактного крекинга при повышении температуры выход кокса увеличивается (табл. 31).

Таблица 31. Результаты термоконтактного крекинга мазута ромашкинской нефти [115] в кипящем слое порошкообразного кокса

Продукты	Выход, вес. %				
	540 °С	565 °С	575 °С	600 °С	625 °С
Газ (по C ₄)	11,3	15,4	19,0	35,3	40,5
Фракция C ₅ —160 °С . . .	8,8	15,0	17,7	} 30,1	} 25,2
Фракция 160—350 °С . . .	23,0	18,8	20,2		
Фракция >350 °С	45,0	38,8	30,6		
Кокс	10,9	11,0	11,5	14,0	15,0

В этом случае, по-видимому, после коксования высокомолекулярной неиспаряющейся части сырья на поверхности теплоносителя в жидкой фазе на поверхности образовавшегося кокса происходит разложение газообразных молекул, т. е. получается пироуглерод. То, что значительная часть образующегося углерода представляет собой пироуглерод, подтверждается снижением его выхода с уменьшением продолжительности пребывания сырья в реакторе и парциального давления паров сырья (табл. 32).

Таблица 32. Выход продуктов термоконтактного крекинга мазута [115] (в вес. % на мазут)

Продукты	540 °С			600 °С		
	20 сек, 6% вод. пара*	15 сек, 16% вод. пара*	3 сек, 40% вод. пара*	13 сек, 8% вод. пара*	4 сек, 6% вод. пара*	2,6 сек, 15,6% вод. пара*
Пироуглерод	11,0	7,3	5,4	8,8	6,8	6,2
Газ	10,5	5,4	4,6	26,0	10,1	—
Фракция до 350 °С	32,1	25,7	14,8	34,2	31,1	—
Остаток выше 350 °С . . .	45,4	60,6	73,0	30,0	51,0	—

* Вес. % на мазут.

Действительно, если продолжительность крекинга больше времени завершения коксообразования, сокращение ее не влияет на выход кокса. Если же продолжительность крекинга меньше времени завершения коксообразования, то кокс должен содержать значительные

количества неразложившихся асфальтенов и смол, нелетучих при любом расходе пара. Количество образующегося пироуглерода прямо пропорционально парциальному давлению паров нефтепродуктов. Образование пироуглерода в данном случае связано не только с повышенной температурой процесса, но и с тем, что в случае термодиффузионного крекинга в кипящем слое порошкообразного кокса разложение сырья идет на сильно развитой поверхности.

Исключая случай высоких температур при термодиффузионном крекинге, в процессах коксования осуществляется вариант образования кокса из асфальтенов, растворенных в «хорошем» растворителе. Кокс при не очень высоких температурах образуется в основном по достижении пороговой концентрации асфальтенов, при которой раствор асфальтенов застывает. Пороговая концентрация асфальтенов в растворе тяжелых масел и смол достигается тем быстрее, чем больше содержится асфальтенов в исходном сырье и выше температура. При невысоких давлениях, применяемых в процессах коксования, повышение давления приводит к переходу в жидкую фазу только наиболее тяжелых фракций сырья и продуктов его разложения, растворимость асфальтенов в результате снижается мало. Так как жидкофазные реакции, в отличие от проходящих в газовой фазе, приводят к образованию, наряду с продуктами распада, асфальтенов, то выход кокса при прочих равных условиях при этом возрастает. Повышением давления при коксовании в определенной степени можно компенсировать снижение выхода кокса при повышении температуры. Повышение температуры выше некоторого уровня для данного сырья приводит к тому, что для наиболее высокоароматизированных асфальтенов растворитель становится «плохим». Это вызывает выделение второй жидкой фазы и образование в результате сферических гранул кокса.

Значительно сложнее случай термического крекинга под давлением. При проведении этого процесса изотермически при постоянном объеме (в условиях автоклава, применявшихся в большинстве исследований) происходят следующие изменения.

1. Образуются асфальтены, растворенные в жидких в условиях крекинга продуктах.

2. Повышается давление в результате образования газообразных продуктов крекинга. В рассматриваемых условиях давление, развивающееся при крекинге, выше критического для углеводородов, могущих находиться в газовой фазе, и, следовательно, определяется количеством продуктов в единице объема газовой фазы и температурой.

3. Изменяются состав и количество жидкой и газовой фаз. Эти изменения связаны как с протеканием химических реакций, так и с растворением и жидких продуктов в газообразных, находящихся в закритическом состоянии, и газообразных продуктов в жидких. Знания в отношении закономерностей растворения газов в жидкости и жидкостей в газе для этих условий настолько ограничены, что возможны только более или менее правдоподобные предположения о составе фаз в условиях крекинга. Количество продуктов, находящихся в газовой фазе, непрерывно растет по мере углубления крекинга. К моменту полного разложения исходного сырья на газ и кокс, газ, по-видимому, имеет минимальный средний молекулярный вес. Однако в процессе крекинга изменение состава газовой фазы может происходить весьма сложным образом, так как растворимость тяжелых углеводородов в газе увеличивается с повышением давления и с утяжелением газовой фазы. С изменением давления и состава газовой фазы изменяется количество и состав газообразных углеводородов, растворяющихся в жидкой фазе. В результате можно только в общем виде утверждать, что в процессе крекинга при наличии двух фаз может осуществляться растворение асфальтенов как в «хорошем» растворителе, так и в «плохом», определяемое свойствами исходного сырья и условиями крекинга.

В промышленных процессах термического крекинга под давлением, происходящих в потоке, давление с возрастанием глубины крекинга при движении продукта по реакционному змеевику снижается, что сильно отличает условия этих процессов от автоклавных условий, применяемых в исследовательской практике. Поэтому перенос результатов лабораторных исследований на промышленные условия далеко не всегда оправдан. Кокс при крекинге может образовываться в виде микросферических частиц, взвешенных в жидких продуктах, или в виде пленки на стенке. К сожалению, во многих опубликован-

ных работах не сообщается о виде образующегося кокса, но в ряде случаев о нем можно судить по описанию методики эксперимента. Совершенно очевидно, что образование кокса на стенке и в объеме не может описываться одними и теми же закономерностями. На необходимость различать эти два вида кокса указывал еще С. Н. Обрядчиков [116].

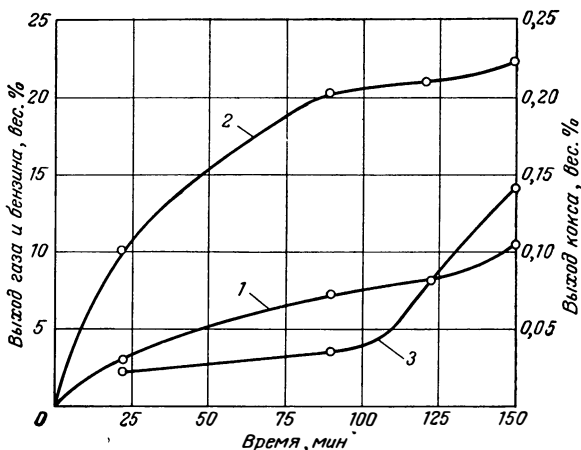


Рис. 38. Зависимость выхода продуктов от продолжительности крекинга фракции 320—450 °С:
1 — газ; 2 — бензин; 3 — кокс.

В табл. 33 и на рис. 38 приведены результаты Я. А. Ботникова и З. В. Герасичевой [117] по крекингу в автоклаве при 420 °С фракции 320—450 °С сернистой нефти (плотность 0,8983 г/см³, содержание серы 1,68%).

Из данных рис. 35 видно, что скорость коксообразования при продолжительности крекинга около 120 мин резко увеличивается. Кинетика газо- и бензинообразования при этом не изменяется, поэтому зависимость выхода кокса, газа и бензина имеет очень резкий перегиб (рис. 39). Такую зависимость выхода кокса от выхода бензина и газа при крекинге нефтяных дистиллятов установил ранее С. Н. Обрядчиков [116]. Резкое увеличение скорости образования кокса при некоторой глубине крекинга может вызываться достижением в жидких условиях крекинга продуктах пороговой концентрации ас-

Таблица 33. Результаты крекинга фракций 320—450 °С при 420 °С

Показатели	Продолжительность крекинга, мин				
	22	—	90	120,5	150
Выход, вес. %					
газа	3,1	6,0	7,4	8,2	10,7
бензина	10,2	17,0	20,5	21,2	22,7
остатка >205 °С	86,5	76,4	71,6	70,1	65,6
кокса*	0,024	0,030	0,038	0,083	0,144
Содержание кокса в остатке, вес. %	0,028	0,047	0,053	0,118	0,221

* Выход кокса = (содержание кокса в остатке) · (выход остатка). У авторов — содержание карбонидов.

фальтенов или переходом раствора асфальтенов из состояния «раствор в хорошем растворителе» в состояние «раствор в плохом растворителе».

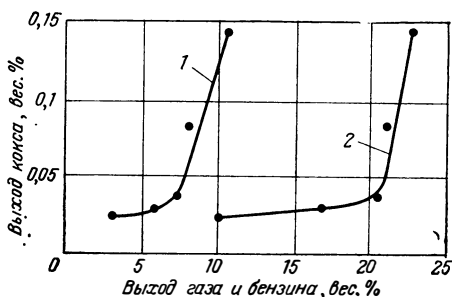


Рис. 39. Зависимость выхода кокса от выхода: 1 — газа; 2 — бензина.

Критическая температура для нефтепродуктов с достаточной для ориентировочных расчетов точностью может быть определена по формуле [118]:

$$t_{кр} = 1,05t_{ср} + 160$$

где $t_{кр}$ — критическая температура нефтепродукта, °С; $t_{ср}$ — средняя температура кипения нефтепродукта, °С.

При температуре 420 °С в закритическом состоянии находятся фракции со средней температурой кипения около 250 °С, следовательно, при продолжительности кре-

кинга 90 мин в газовой фазе находятся газ, бензин и часть остатка. Считая, что в газовой фазе находится не более половины фракций, выкипающих выше 205 °С, находим, что в жидкой фазе находится 35—40% (от исходного сырья) продуктов, и для достижения пороговой концентрации асфальтенов в остатке крекинга их выход должен быть не менее 7—8% от исходного сырья. Такой высокий выход асфальтенов при крекинге фракции 320—450 °С для рассматриваемых условий невероятен. По-видимому, ускорение коксообразования связано в этом случае с достижением раствором асфальтенов в жидких в условиях крекинга (в результате растворения в них легких фракций крекинга) продукта состояния, когда растворитель является «плохим». Асфальтены при этом выделяются из раствора в виде капель второй жидкой фазы, и происходит образование сферических микрочастиц кокса.

Дистилляты, если только они не очень ароматизованы, относительно плохо растворяют асфальтены при высоких температурах. Поэтому растворение в них при высоких давлениях легких продуктов крекинга приводит к выделению из раствора второй жидкой фазы асфальтенов, и осуществляется образование микросферических частиц кокса, взвешенных в жидких продуктах крекинга. При достижении в ходе крекинга состава жидкой фазы, являющейся плохим растворителем асфальтенов, скорость коксообразования определяется скоростью образования асфальтенов. С повышением предела выкипания фракций данной нефти или при некотором повышении ароматизованности дистиллята, выкипающего в заданных пределах, скорости образования асфальтенов и, в результате, коксообразования возрастают. При относительно малой глубине крекинга образующиеся асфальтены растворены в жидких в условиях крекинга продуктах, которые еще являются «хорошим» растворителем асфальтенов, так как давление газообразных продуктов относительно невелико и растворение их в жидкой фазе поэтому незначительно.

Альтернативой рассмотренному объяснению самоускорения коксообразования при крекинге дистиллятов в условиях, когда имеются жидкая и газовая фазы, является следующая причина. По мере углубления крекинга в результате увеличения отношения количества продук-

тов в газовой фазе к количеству жидкой фазы и давления растворимость жидких продуктов в газообразных возрастает, что ведет к утяжелению жидкой фазы (повышению ее среднего молекулярного веса и ароматизованности). В результате возрастает скорость образования асфальтенов и, если жидкая фаза все время является «плохим» растворителем асфальтенов, растет скорость коксообразования. Однако при такой интерпретации нельзя, по-видимому, объяснить резкое увеличение скорости образования кокса при некоторой глубине крекинга. Изменение скорости коксообразования должно происходить в этом случае плавно.

Если температура при крекинге дистиллятного сырья выше критической для него, то реакции идут в газовой фазе. Образование пироуглерода в этом случае возможно по двум механизмам. Пироуглерод может получаться в результате прямого разложения газообразных молекул при их соударении со стенкой. В этом случае скорость образования пироуглерода должна быть пропорциональна величине поверхности и давлению, зависеть от сырья и повышаться с ростом температуры. Если в результате крекинга образуются продукты, жидкие при его условиях, то при пересыщении паров выделяется жидкая фаза, из которой затем образуется кокс.

В изотермических условиях второй случай, как правило, маловероятен по следующим причинам. При давлениях крекинга ниже критических для находящихся в реакционной зоне продуктов по мере деструкции сырья резко снижаются парциальные давления образующихся высококипящих веществ в результате образования значительно большего (в молях) количества легких продуктов. При осуществлении реакции в потоке одновременно со снижением парциального давления высококипящих продуктов за счет гидравлических потерь снижается и общее давление. Если же давление выше критического, то газовая фаза является «хорошим» растворителем высококипящих углеводородов и выделение жидкой фазы возможно в том случае, когда количество образовавшихся высококипящих углеводородов больше могущего раствориться в газовой фазе. Возможность выделения жидкой фазы, по-видимому, может возникнуть в обоих случаях только при очень большой продолжительности крекинга.

Выделение жидкой фазы происходит при охлаждении продуктов крекинга. Если при этом жидкая фаза выделяется при еще достаточно высокой температуре, наблюдается быстрое коксообразование. Для предотвращения этого явления необходимо быстро охлаждать продукты крекинга до температуры, при которой термические реакции несущественны.

С повышением давления при крекинге в газовой фазе скорость образования пироуглерода увеличивается (табл. 34).

Таблица 34. Выход пироуглерода при крекинге при 482 °С
крекинг-дистиллята 133—323 °С
(плотность 0,920 г/см³, растворимость в серной кислоте 43%) [118]*

Время, мин	Давление, кг/см ²	Выход пироугле- рода, вес. % на сырье	Время, мин	Давление, кг/см ²	Выход пироугле- рода, вес. % на сырье
30	42	0,5	60	143	3,3
30	84	0,5	90	68	3,0
30	329	3,2	90	140	6,5
60	49	0,5			

* Температура крекинга выше критической для сырья—крекинг идет в газовой азе.

При повышении давления и продолжительности реакции выход пироуглерода возрастает в результате не только увеличения числа столкновений молекул со стенкой, часть которых эффективна, но и в результате увеличения образования при гомогенных реакциях продуктов с повышенной реакционной способностью относительно распада до углерода. Одновременно при этом повышается парциальное давление водорода, что тормозит образование пироуглерода. Поэтому зависимость количества образующегося пироуглерода от давления и времени может быть сложной.

При крекинге под давлением остаточных видов сырья всегда имеется жидкая фаза, являющаяся хорошим растворителем асфальтенов. Интенсивное коксообразование в этом случае начинается после достижения пороговой концентрации асфальтенов в жидкой фазе. Если крекингу подвергается менее концентрированный остаток перегонки нефти, отношение количества газовой фазы к жидкой выше и давление больше критического для газовой

фазы, то в ней растворяется больше тяжелых углеводородов из жидкой фазы. В результате достижение пороговой концентрации асфальтенов в жидких продуктах для более легкого сырья может происходить быстрее, чем для тяжелого. Ниже приведены данные С. Р. Сергиенко с сотрудниками [119] о результатах крекинга при 450°С в течение 10 ч в автоклаве остатков ромашкинской нефти, выкипающих выше 200°С (отбензиненная нефть) и выше 325°С (откеросиненная нефть):

	Отбензиненная нефть	Откеросиненная нефть
d_4^{20}	0,8931	0,9574
Содержание, вес. % на исходное сырье		
смола	14,4	19,7
асфальтенов	5,4	8,4
Выход жидких и твердых продуктов, вес. %	55,0	76,7
Содержание, вес. % на жидкие и твердые продукты		
смола	5,2	13,4
асфальтенов	11,5	15,7
кокса	12,0	1,8
Выход кокса, вес. % на исходное сырье	6,6	1,4

Утяжеление остаточного сырья при термическом крекинге в результате повышения растворимости асфальтенов в жидких (в условиях крекинга) продуктах приводит в увеличению пороговой концентрации асфальтенов. Поэтому, хотя скорость образования асфальтенов увеличивается, выход кокса в определенных условиях при утяжелении сырья снижается.

Остатки высокопарафинистых нефтей являются плохими растворителями асфальтенов, что чрезвычайно усложняет их термическую переработку из-за интенсивного коксообразования. Так, гудрон мангышлакской нефти содержит 15—18% твердых парафинов и менее 2% асфальтенов. При переработке этого сырья на установке замедленного коксования наблюдалось быстрое закоксовывание печных труб. Влияние добавок парафина, резко снижающих растворимость асфальтенов, на скорость коксообразования видно из данных табл. 35.

Для обеспечения приемлемого межремонтного пробега установки при переработке мангышлакского гудрона потребовалось повысить коэффициент рециркуляции,

Таблица 35. Выход кокса при крекинге остатка термического крекинга ($d_1^2 = 1,05$; содержание асфальтенов 15%) в смеси с парафином при 410 °С в течение 60 мин

Содержание парафина в смеси с крекинг-остатком, вес. %	Выход кокса, вес. %		
	на асфальтены, содержащиеся в исходном сырье	на крекинг-остаток	на исходное сырье
0	29,6	4,45	4,45
10	35,8	5,4	4,35
20	46,1	6,9	5,5
40	57,6	8,6	5,2

увеличить загрузку печей и расход турбулизатора. При коксовании крекинг-остатка термического крекинга сырья из мангышлакской нефти полное закоксовывание печных труб происходит примерно через двое суток. Добавление к крекинг-остатку 20—25% высокоароматизованного экстракта дуосол-очистки, повышая растворимость асфальтенов, весьма эффективно подавляет коксообразование в трубах печей. Увеличение расхода турбулизатора, повышение коэффициента рециркуляции, затрудняя выделение асфальтенов из раствора в виде фазы, также предупреждает закоксовывание труб [120, 123, 124].

Уменьшение содержания в сырье коксования минеральных солей снижает коксообразование в трубах печи [120]. Кристаллы солей и другие механические примеси могут служить зародышевыми центрами выделения асфальтенов из раствора. В случае, когда растворитель асфальтенов является «плохим», наличие центров выделения новой фазы ускоряет выделение асфальтенов из раствора и, в результате, ускоряет образование кокса. Повышение рециркуляции при коксовании повышает ароматизованность сырья, поступающего в печь, и в том случае, когда сырье содержит много парафина и является поэтому «плохим» растворителем асфальтенов, повышает растворимость асфальтенов, в результате закоксовывание труб печей снижается. Так, в работе [122] указывается, что повышение коэффициента рециркуляции с 1,5 до 2,2 значительно увеличивает межремонтный пробег установки коксования; в результате снижения закоксовывания реакционных змеевиков печей межремонтный пробег достигает 150—170 дней.

Подавление коксообразования добавками высокоароматизированных продуктов пытались объяснить по-разному. Высказывалось предположение [49], что алкилароматические углеводороды обрывают цепную реакцию образования кокса в результате образования при реакциях радикалов с их молекулами малоактивных радикалов бензильного типа. Однако в нефтепродуктах всегда имеется много связей типа $\text{ArCH}_2\text{—H}$, и добавление к сырью алкилароматических углеводородов в этом отношении ничего не меняет. Предполагалось [121], что ароматические углеводороды, прочно адсорбируясь на поверхности печных труб и вследствие термической устойчивости не разлагаясь, препятствуют распаду коксообразующих веществ.

Эффект добавления к сырью высокоароматизированных добавок может быть различным в связи с различиями их физических и химических свойств. Уменьшение размера молекул растворителя приводит к увеличению пороговой концентрации асфальтенов. Термическое разложение добавляемых ароматизированных продуктов может приводить к увеличению выхода асфальтенов при крекинге относительно сырья без добавок. Поэтому эффект добавления ароматизированных продуктов связан и с их термической стабильностью. Результатом действия этих факторов объясняется бóльший эффект в случае использования в качестве добавки, снижающей коксообразование, относительно низкомолекулярного, весьма термостабильного продукта — зеленого масла пиролиза, чем в случае использования в качестве такой добавки экстрактов селективной очистки масел [121].

Рассмотрим данные об эксплуатации промышленных установок двухпечного термического крекинга с реакционной камерой. При работе на полугудроне из сернистых нефтей (d_4^{20} около 0,985) средний межремонтный пробег составляет 40 дней. Сырье печи глубокого крекинга имеет примерно следующий фракционный состав: н. к. — 100°C ; до 205°C выкипает 25%; 50% выкипает при 250°C ; до 300°C выкипает 85%; до 350°C — 95%. Для такого сырья критическая температура приблизительно равна 425°C .

Кокс в печи глубокого крекинга отлагается на стенках последних (по ходу сырья) 12—14 труб, температура продуктов в которых значительно выше критической

для исходного сырья. Образующиеся в результате крекинга продукты конденсации, для которых температура ниже критической, по-видимому, находятся в газовой фазе вследствие растворения в ней (давление в последних трубах печи несколько выше критического для большей части продуктов). Следовательно, образование углерода в печи глубокого крекинга происходит из газовой фазы—образуется пироуглерод. Толщина слоя пироуглерода на стенках труб после пробега не превышает, как правило, 4 мм. При диаметре труб 102×10 мм, длине 12,1 м за пробег образуется около 350 кг пироуглерода плотностью 1,7. При загрузке печи около 50 м³/ч это составляет приблизительно 0,001 вес.% на пропущенное сырье.

В печи тяжелого сырья углерод отлагается, как правило, в последних 6—7 трубах двух потоков печи слоем от 2 до 8 мм. При толщине слоя в трубах 8 мм углерода за пробег образуется примерно 900 кг, что составляет приблизительно 0,0006% на пропущенное за пробег сырье, т. е. выход углерода на сырье в этом случае приблизительно в 2 раза меньше, чем в печи глубокого крекинга. В трубах печи легкого крекинга имеются и жидкая, и паровая фазы.

Содержание асфальтенов в растворе смол и тяжелых масел, находящихся в условиях крекинга в жидкой фазе, очевидно, значительно ниже пороговой концентрации, так как даже в крекинг-остатке асфальтенов содержится примерно 15%. Образование углерода и в этом случае, по-видимому, происходит по механизму образования пироуглерода вследствие прямого разложения наименее термостабильных молекул на стенках труб.

Более высокий, чем в печи тяжелого сырья, выход пироуглерода в печи глубокого крекинга при отсутствии в проходящих через печь продуктах асфальтенов и низком содержании в них смол объясняется более высокой температурой стенок труб и тем, что образование пироуглерода на этих стенках в обеих печах происходит не через стадию образования асфальтенов, а в результате прямого распада молекул сырья на их поверхности.

Интенсивное коксообразование, приводящее к аварийной остановке, на установках термического крекинга может вызываться следующими причинами.

1. Попаданием в легкую флегму — сырье печи глубокого крекинга — тяжелых фракций сырья в результате

нарушения режима ректификационной колонны или других причин. В этом случае в трубах печи имеется небольшое количество жидкой фазы, быстро достигающей (в результате крекинга и перехода в газовую фазу относительно легких продуктов) состояния, при котором концентрация асфальтенов становится пороговой.

2. Чрезмерной глубиной крекинга в печи тяжелого сырья. В этом случае также достигается пороговая концентрация асфальтенов в жидких в условиях крекинга продуктах.

3. Отсутствием закалки продуктов реакции после реакционной камеры. Давление в этой части ниже критического для жидких продуктов крекинга, и растворяющая способность газовой фазы резко снижается. Медленное охлаждение продуктов крекинга вследствие протекания эндотермических реакций приводит к конденсации фракций, плохо растворяющих асфальтены, что вызывает выделение асфальтенов из раствора и последующее быстрое коксообразование, так как температура продуктов реакции еще достаточно высока.

Все причины быстрого закоксовывания были эмпирически установлены трудом многих инженеров и ученых в течение длительного периода освоения и развития процесса термического крекинга под давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркуссон И., Асфальт, М. Изд. Совета нефтяной промышл., 1926.
2. Теснер П. А., Образование углерода из углеводов газовой фазы, М. «Химия», 1972.
3. Саханов А. Н., Тиличев М. Д., Крекинг в жидкой фазе, М. — Л. Нефтяное издательство НТУ ВСНХ СССР, 1928. См. с. 145.
4. Медорский С., Термическое разложение органических полимеров, М. «Мир», 1967.
5. Тиличев М. Д., Химия крекинга, М. Гостоптехиздат, 1941.
6. Магарил Р. З., Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов, М. «Химия», 1970.
7. Шварц М., Бинкс Д., Теоретическая органическая химия, М. Издатинлит, 1963. См. с. 327.
8. Базилевский М. В., Радиоспектроскопические и квантовомеханические методы в структурных исследованиях, М. «Наука», 1967. См. с. 50.
9. Lewis I. C., Edstrom T., Proc. 5th Carbon Conf. m. v. 2, Pergamon Press, 1963, p. 413.
10. Корзун Н. В., Магарил Р. З., Нефть и газ, № 6, 48 (1970).
11. Venson S. W., Naugen G. R., J. Am. Chem. Soc., **89**, 5351 (1967).
12. Маркевич И. Н., Бейлин С. И., Тетерина М. П., Карпачева Г. П., Долгопосок Б. А., ДАН СССР, **191**, 362 (1970).
13. Ruland W., Carbon, **2**, 365 (1965).
14. Madison J. J., Roberts R. M., Ind. Eng. Chem., **50**, 237 (1958).
15. Берлин А. А. и др., ДАН СССР, **156**, 1371 (1964).
16. Берлин А. А. и др., Высокомолекул. соед., **9**, 423 (1967).
17. То же, **A9**, 45 (1967).
18. То же, **A10**, 2310 (1968).
19. То же, **A12**, 1497 (1970).
20. То же, **A12**, 2351 (1970).
21. То же, **A12**, 2514 (1970).

22. Берлин А. А. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 55 (1967).
23. То же, 2568 (1969).
24. Асеева Р. М., Смуткина З. С., Берлин А. А., Касаточкин В. И., Сб. «Структурная химия углерода и углей», под ред. В. А. Касаточкина, М. «Наука», 1969. См. с. 161.
25. Сб. «Органические полупроводники», под ред. В. А. Каргина, М. «Наука», 1968. См. с. 412.
26. Красюков А. Ф., Нефтяной кокс, М. «Химия», 1966.
27. Онищенко А. С., Дненовый синтез, М. Изд. АН СССР, 1963.
28. Маскау Н. А., Carbon, 8, 517 (1970).
29. Добрянский А. Ф., Канеп Е. К., Кацман С. В., Chem. Zentr., 1, 3251 (1937).
30. Берлин А. А. и др., Высокомогл. соед., А10, 2642 (1968); А12, 2313 (1970).
31. Berlin A. A., Europ. Polymer J., 5, 15 (1969).
32. Берлин А. А. и др., ДАН СССР, 170, 1073 (1966); Изв. АН СССР, сер. хим., 8, 195 (1966).
33. Матвеева Н. Г., Панкова Э. С., Сельская О. Г., ДАН СССР, 173, 364 (1967).
34. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А., Константинов П. П., ДАН СССР, 165, 5 (1965).
35. Кабанов В. А., Сб. «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул», под ред. В. А. Каргина, М. «Наука», 1968. См. с. 26.
36. Платэ Н. А., Там же. См. с. 250.
37. Traхler R. N., Schweyer H. E., Oil and Gas J., 52, 158 (1953).
38. Позднышев Г. Н., Петров А. А., Макаров А. М., Химия и технология топлив и масел, № 1, 18 (1969).
39. Тилупо Г. А., диссертация, МНИ им. И. М. Губкина, 1951.
40. Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефти, М. «Химия», 1964.
41. Красавченко М. И., диссертация, Институт геологии и разработки горючих ископаемых АН СССР, 1962.
42. Сулейманов А. С., Ученые записки Азерб. университета, сер. хим. н., № 3, 95 (1966).
43. Левинтер М. Е. и др., Химия и технология топлив и масел, № 11, 25 (1966).
44. Hgaria H., Meyer D., Krause M., Chem. Techn., 16, 733 (1964).
45. Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Корзун Н. В., Нефть и газ, № 9, 64 (1966).
46. Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Нефть и газ, № 11, 134 (1967).

47. Каганов С. А., Левинтер М. Е., Медведева М. И., Химия и технология топлив и масел, № 7, 38 (1962).
48. Левинтер М. Е., Медведева М. И. и др., Химия и технология топлив и масел, № 9, 31 (1966).
49. Левинтер М. Е., диссертация, МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1967.
50. Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Труды Института нефти АН СССР. Т. X. М. Изд. АН СССР, 1957. См. с. 211.
51. Romberg J. W., Nesmith S. D., Traxler R. N., Chem. and Eng. Data, 4, 159 (1959).
52. Эрдман Д. Г., Органическая геохимия, М. «Недра», 1967. См. с. 81.
53. Ferris S. W., Black E. P., Clelland J. B., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. a. Developm., 6, 127 (1967).
54. Bestougeff M. A., Bull. Soc. Chim. France, № 12, 4773 (1967).
55. Girdler R. B., Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. Techn. Sess., v. 34, Philadelphia, 1965, p. 45.
56. Altgelt K. H., J. Appl. Polymer Science, 9, 3389, (1965).
57. Ray B. R., Witherspoon P. A., Grim R. E., J. Phys. Chem., 61, 1296 (1957).
58. Рамазаева Л. Ф., диссертация, Уральский политехнический институт, 1971.
59. Яценко Э. А., Гуцалюк В. Г., Сдобнов Е. И., Рафиков С. Р., Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 92 (1966).
60. Teh Fu Yen, Erdman J. G., Sagaseno A. J., Analyt. Chem., 34, 694 (1962).
61. Gytowsky H. S., Rayl R., Rutledge R. L., Unterberger R. R., J. Chem. Phys., 28, 4 (1958).
62. Сергиенко С. Р., Пустильникова С. Д., Изв. АН Туркм.ССР, сер. физ.-техн., хим. и геол., 47 (1961).
63. Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Нефть и газ, № 5, 47 (1970).
64. Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Химия и технология топлив и масел, № 7, 22 (1970).
65. Коршак В. В., Сосин С. Л., Чистякова М. В., ДАН СССР, 121, 299 (1958).
66. Кюндратьев В. Н., Константы скорости газофазных реакций. Справочник, М. «Наука», 1970.
67. Бенсон С., Основы химической кинетики, М. «Мир», 1964.
68. Базилевский М. В., Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, М. «Химия», 1969.
69. Хей Д. Г., Теоретическая органическая химия, М. Издательский институт, 1963. См. с. 313.

70. Benson S. W., Refining Petroleum for Chemicals. Advances in Chemistry Series, m. 97, Washington, 1970, p. 1.
71. Frank J., Rabinowich E., Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
72. Бучаченко А. Л., Стабильные радикалы, М. Изд. АН СССР, 1963.
73. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М. Изд. АН СССР, 1958.
74. Никитин Е. Е., Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, М. «Наука», 1964.
75. Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М. «Химия», 1968.
76. Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М. «Химия», 1964.
77. Моравец Г., Макромолекулы в растворе, М. «Мир», 1967.
78. Neimann H. J., Bellstedt F., Erdöl und Kohle, **19**, 729 (1966).
79. Allen C., Baker C. H., Polymer, **6**, 181 (1965).
80. Магарил Р. З., Рамазаева Л. Ф., Нефть и газ, № 1, 61 (1969).
81. Taylor G. H., Fuel (London), **40**, 465 (1961).
82. Brooks J. D., Taylor G. H., Nature, **206**, 697 (1965).
83. Brooks J. D., Taylor G. H., Carbon, **3**, 185 (1965).
84. Магарил Р. З., Рамазаева Л. Ф., Аксенова Э. И., Химия и технология топлив и масел, № 3, 15 (1970).
85. Онусайтис Б. А., Образование и структура каменноугольного кокса, М. Изд. АН СССР, 1960. См. с. 305.
86. Сюняев З. И., Облагораживание и применение нефтяного кокса, М. «Химия», 1966.
87. Thornton D. P., Petrol. Proc., **10**, 840 (1955).
88. Спектор Г. С., Ботников Я. А., Брусина В. А., Химия и технология топлив и масел, № 9, 10 (1967).
89. Судовиков А. Д., Сюняев З. И., Ахметов С. А., Химия и технология топлив и масел, № 1, 42 (1967).
90. Магарил Р. З., Аксенова Э. И., Рамазаева Л. Ф., Мартынов В. И., Химия твердого топлива, № 5, 129 (1970).
91. Скрипченко Г. Б., Касаточкин В. И., Сб. «Структурная химия углерода и углей», под ред. В. И. Касаточкина, М. «Наука», 1969. См. с. 67.
92. Касаточкин В. И., Там же. См. с. 7.
93. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л., Химия твердых горючих ископаемых. Харьков. Изд. Харьковского университета, 1960. См. с. 162.
94. Van Krevelen, Brennstoff-Chem., **35**, 257 (1954).
95. Fuchs W., Sandoff A., Fuel, **19**, 45 (1940).
96. Given P. H., Fuel, **39**, 147 (1960).

97. К а с а т о ч к и н В. И., К у х а р е н к о Т. А., З о л о т а р е в с к а я Э. Ю., Р а з у м о в а Л. Л., ДАН СССР, **74**, 77 (1950).
98. К а с а т о ч к и н В. И., З о л о т а р е в с к а я Э. Ю., Р а з у м о в а Л. Л., ДАН СССР, **79**, 305 (1951).
99. К а с а т о ч к и н В. И., Изв. АН СССР, сер. техн., **10**, 1401 (1953).
100. F r a n k l i n R. E., Acta crystallogr., **3**, 107 (1950).
101. Т о ж е, **4**, 253 (1951).
102. F r a n k l i n R. E., Proc. Roy. Soc., **A209**, 196 (1951).
103. H i g c h R. V., Proc. Roy. Soc., **A226**, 143 (1954).
104. Б р у к с Б. Т., Б у р д С. Э., К у р т ц С. С., Ш м е р л и н г Л., Химия углеводородов нефти, Т. 2. Л. Гостоптехиздат, 1958. См. с. 29.
105. Ж у з е Т. П., Труды Института нефти АН СССР. Т. 1. М. Изд. АН СССР, 1954.
106. Ж у з е Т. П., Итоги науки. Т. 2, М. Изд. АН СССР, 1958. См. с. 450.
107. Ж у з е Т. П., Ю ш к е в и ч Г. Н., Изв. АН СССР, сер. техн., **11**, 12 (1959).
108. Ж у з е Т. П., Ю ш к е в и ч Г. Н., Труды Института нефти АН СССР. Т. XIII. М. Изд. АН СССР, 1959.
109. Ж у з е Т. П., Химия и технология топлив и масел, № 9, 25 (1966).
110. М а к д о н а л ь д Дж., Р а й с С. Д., V международный нефтяной конгресс, Т. III. М. Гостоптехиздат, 1961. См. с. 139.
111. Oil and Gas J., **68**, 74 (1970).
112. И г о н н и П. Г., Химия и технология топлив и масел, № 6, 63 (1957).
113. К р а с ю к о в А. Ф., А к и м о в В. С., С ю н я е в З. И., Ш е п ш е л е в и ч М. И., Труды БашНИИ НП. Вып. 3. М. Гостоптехиздат, 1960.
114. А м е р и к Б. К., Б о т н и к о в Я. А., Л а в р о в с к и й К. П., С к о б л о А. И., А л и е в В. С. и др., V международный нефтяной конгресс. Т. III. М. Гостоптехиздат, 1961. См. с. 145.
115. Б о т н и к о в Я. А., Пути интенсификации основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности в связи с перспективами ее развития (материалы совещания в г. Уфе). М. ЦНИИТЭНефтегаз, 1964. См. с. 60.
116. О б р я д ч и к о в С. Н. Технология нефти. Ч. II. М. — Л. Гостоптехиздат, 1947.
117. Б о т н и к о в Я. А., Г е р а с и ч е в а З. В., Химия и технология топлив и масел, № 2, 40 (1957).
118. С а х а н о в А. Н., Переработка нефти, М. — Л. Гостоптехиздат, 1947.

119. Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Пустильникова С. Д., Труды Института нефти АН СССР. Т. X. М. Изд. АН СССР, 1957. См. с. 188.
120. Змиевский П. К., Тимофеев А. А. и др., Нефтепереработка и нефтехимия, № 1, 5 (1970).
121. Сабадаш Ю. С., Абдазякова А. П., Труды БашНИИ НП. Вып. VIII. М. «Химия», 1968. См. с. 135.
122. Акимов В. С., Четверкин А. Л., Панасенко П. А., Опыт работы установки замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков в необогреваемых камерах с повышенным коэффициентом рециркуляции. М. ЦНИИТЭНефтехим, 1970.
123. Сюняев З. И., Фрязинов В. В., Тимофеев А. А. и др., Химия и технология топлив и масел, № 10, 1 (1968).
124. Тимофеев А. А., Змиевский П. К. и др., Химия и технология топлив и масел, № 9, 14 (1970).

РОМЕН ЗЕЛИКОВИЧ МАГАРИЛ

**Образование углерода при термических превращениях
индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов**

Редактор Г. И. Коледова
Технический редактор В. М. Скитина
Художник М. Ф. Ольшевский
Корректоры Н. К. Базыкина, Т. С. Васина

Т 06544. Сдано в наб. 11/1 1973 г. Подп. в печ. 12/VI 1973 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 7,56.
Уч.-изд. л. 7,38. Тираж 1800 экз. Заказ № 1451. Изд. № 138.
Цена 75 коп.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромьнка, 23.

Московская типография № 11 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

75 коп.

