

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Гончаров Алексей Викторович

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ И УСЛОВИЙ КРЕКИНГА НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ИХ КОМПОНЕНТОВ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
канд. хим. наук, Кривцов Е.Б.

Томск – 2023

Оглавление

Введение.....	4
1. Состав вакуумных остатков и методы их переработки	7
1.1 Общие сведения об остатках перегонки нефти	7
1.1.1 Гетероатомные соединения нефтяных остатков	10
1.1.2 Высокомолекулярные компоненты	14
1.2.1 Термические процессы переработки тяжелого углеводородного сырья	23
1.2.2 Каталитические процессы переработки тяжелого углеводородного сырья	30
1.3 Промышленно-реализованные процессы переработки вакуумных остатков	34
1.4 Лабораторные методы переработки гудронов	37
1.5 Постановка задач исследования.....	42
2. Объекты и методы исследования	44
2.1 Объекты исследования	44
2.2 Физико-химические методы исследования	47
2.2.1 Крекинг объектов исследования.....	47
2.2.2 Определение вещественного состава остатков и жидких продуктов крекинга....	49
2.2.3 Определение фракционного состава гудронов и жидких продуктов крекинга	50
2.2.4 Определение содержания серы в продуктах крекинга гудрона методом рентгенофлуоресцентного анализа	51
2.2.5 Определение группового состава сернистых соединений масел	51
2.2.6 Структурно-групповой анализ.....	53
2.2.7 Метод ПМР - спектроскопии.....	54
2.2.8 Определение молекулярной массы смол и асфальтенов методом криоскопии....	55
2.2.9 Анализ газообразных продуктов крекинга.....	56

3.1 Влияние температуры и продолжительности крекинга на превращения компонентов высокосернистых нефтяных остатков	58
3.2 Крекинг нефтяных остатков в присутствии твердофазных добавок	61
3.3 Крекинг нефтяных остатков в присутствии радикалообразующих добавок	66
3.4 Кинетические закономерности крекинга высокосернистых нефтяных остатков	69
4. Изменения химического состава и структуры высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в процессе термического и инициированного крекинга	75
4.1 Изменение структурно-групповых параметров молекул смол и асфальтенов в процессе термического крекинга	75
4.2 Влияние твердофазных добавок на изменение структуры молекул смол и асфальтенов	83
4.3 Влияние радикалообразующих добавок на изменение структуры молекул смол и асфальтенов	95
5. Трансформация серосодержащих компонентов высокосернистых нефтяных остатков	109
5.1 Влияние твердофазных добавок на трансформацию серосодержащих соединений	114
5.2 Влияние радикалообразующих добавок на трансформацию серосодержащих соединений	120
Выводы	127
Список сокращений	129
Список литературы	130

Введение

Стремительный рост энергопотребления, высокий спрос на моторное топливо, а также снижение запасов легких нефтей приводит к необходимости вовлечения в нефтепереработку тяжелых высоковязких нефтей и тяжелых нефтяных остатков, в частности гудронов, на долю которых приходится до 40 – 50 % от общего объема переработки сырой нефти [1, 2] и прогнозируется, что это количество будет постепенно увеличиваться.

Вовлечение нефтяных остатков в нефтепереработку позволит увеличить глубину переработки нефтяного сырья и получить дополнительные количества дистиллятных фракций (бензиновая и дизельная). Однако переработка нефтяных остатков сопряжена с рядом трудностей, обусловленных их сложным химическим составом, который характеризуется высоким содержанием смолисто – асфальтовых компонентов и сернистых соединений [3–9]. Наличие данных компонентов в составе сырья оказывает отрицательное влияние на активность катализаторов в процессах переработки вследствие образования большого количества твердого коксоподобного продукта, а также отравления соединениями серы, что, в свою очередь, приводит к дезактивации применяемых катализаторов, снижает выход и качество дистиллятных фракций [10]. Кроме того, недостаток информации о природе, составе и структурных параметрах высокомолекулярных компонентов гудронов является главной причиной невысокой глубины переработки тяжелого углеводородного сырья по типовым схемам, внедренным на нефтеперерабатывающих заводах [3, 4]. Таким образом, разработка методов переработки гудронов, изучение маршрутов трансформации высокомолекулярных и серосодержащих соединений, а также поиск методов воздействия на них является актуальной задачей.

Перспективным методом переработки тяжелого высокосернистого углеводородного сырья является термический крекинг в присутствии различных гетерогенных твердофазных добавок или углеводородрастворимых радикал-образующих добавок. Введение таких добавок инициирует реакции деструкции углеводородов и смолисто-асфальтовых компонентов и способствует снижению содержания сернистых соединений в получаемой «синтетической нефти». Использование комбинированных процессов для переработки тяжелых высокосернистых нефтяных остатков, предположительно, позволит увеличить выход дистиллятных фракций и эффективно удалять сернистые соединения. Для разработки таких технических решений важное значение имеет информация о составе и структуре высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелых высокосернистых остатков и направленности превращений их

серосодержащих фрагментов в процессах термкрекинга в присутствии иницирующих добавок.

Целью работы является исследование состава и выявление основных закономерностей деструкции серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов высокосернистых нефтяных остатков в процессе инициированного крекинга.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить закономерности термических превращений компонентов высокосернистых нефтяных остатков в различных условиях (температура, продолжительность процесса, природа и количество добавки);

2. Установить характерные изменения компонентного состава продуктов крекинга нефтяных остатков в присутствии гетерогенных твердофазных добавок (карбонат и ацетат кальция) и углеводородрастворимых радикалообразующих добавок (дикумилпероксид, дидодеканоил пероксид),

3. Выявить закономерности трансформации серосодержащих фрагментов смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных остатков, пути накопления производных тиофена в составе жидких продуктов крекинга;

4. Рассчитать константы скоростей образования и расходования производных тиофена в жидких продуктах крекинга тяжелых высокосернистых нефтяных остатков в различных условиях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние условий термической обработки и природы добавок на состав продуктов крекинга тяжелых высокосернистых нефтяных остатков.

2. Закономерности изменения состава и структуры молекул смол и асфальтенов тяжелых высокосернистых нефтяных остатков в инициированных термических процессах.

3. Маршруты и кинетические параметры образования производных тиофена в процессе термической обработки тяжелых высокосернистых нефтяных остатков.

Научная новизна работы:

1. Получены новые данные о термической стабильности и реакционной способности компонентов высокосернистых нефтяных остатков в процессах термического и инициированного крекинга.

2. Впервые установлены кинетические закономерности накопления и расходования гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена в процессе термической обработки высокосернистых нефтяных остатков, а также в присутствии иницирующих добавок различной природы.

3. Установлена взаимосвязь между составом серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов и новообразованными сернистыми соединениями в продуктах крекинга высокосернистых нефтяных остатков.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные о влиянии гетерогенных твердофазных и радикалообразующих добавок на деструкцию компонентов высокосернистых вакуумных остатков могут использоваться как научные основы для оптимизации существующих процессов и разработки новых способов переработки такого сырья в дистиллятные фракции с низким содержанием сернистых соединений, что позволит расширить сырьевые возможности отечественной нефтеперерабатывающей отрасли и повысить качество получаемых нефтепродуктов.

Практическая значимость результатов диссертационной работы подтверждается патентом на изобретение № 2773319 от 01.06.2022 «Способ переработки гудронов» (Заявка № 2021122439 от 26.07.2021.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 24 работы, в том числе 1 патент, 6 статей в российских журналах, включенных в перечень ВАК, 4 статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных, 13 материалов докладов в трудах международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, списка сокращений, выводов и списка литературы из 193 наименований. Работа изложена на 145 страницах, содержит 35 таблиц и 44 рисунка.

1. Состав вакуумных остатков и методы их переработки

1.1 Общие сведения об остатках перегонки нефти

Тяжелые нефтяные остатки являются продуктами процесса перегонки нефти на нефтеперерабатывающих заводах. Атмосферный остаток представляет собой продукт со дна колонны атмосферной перегонки, температура начала кипения которого равна 340 °С. Вакуумный остаток (гудрон) – продукт перегонки, проводимой под вакуумом. Температура начала кипения при атмосферном эквиваленте составляет более 540 °С [11].

Тяжелые нефтяные остатки являются смесью высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений, включающих в себя серу, азот, кислород и металлы (Fe, Ni, Mo, V) [12].

Мазут – это жидкий продукт тёмно-коричневого цвета, получаемый после ректификации бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350 – 360 °С, плотность 0,96 – 1,02 г/см³. Мазут состоит из: смеси углеводородов; нефтяных смол; асфальтенов; карбенов; карбоидов; гетероатомных соединений; органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca) [13].

Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона низкокипящих дистиллятных фракций и характеризуются следующими данными: вязкость 8 – 80 мм²/с (при 100 °С), плотность 0,89 – 1,0 г/см³ (при 20 °С), температура застывания 10 – 40 °С, содержание серы 0,5 – 3,5 %, золы до 0,3 %.

В настоящее время мазут применяют как жидкое котельное топливо или используют как сырьё для дальнейшей переработки – вакуумной перегонки. Тяжелые фракции невозможно перегнать при атмосферном давлении, т.к. начинается разрушение молекул. В условиях вакуума перегонку можно осуществлять при пониженной температуре – около 400 °С. В результате получают продукцию, которая подходит для переработки в моторное топливо, масла, парафины и церезины, и тяжелый остаток – гудрон. Продувая гудрон горячим воздухом, получают битум. Из остатков перегонки и крекинга также производят кокс.

Мазут, применяемый для получения тепловой энергии при сжигании в топках котлов, делится на флотский марок Ф5 и Ф12 (легкие виды топлива) и топочный марок М40 (мало- и среднесернистый – средний вид топлива), М100 и М200 (мало-, средне-, высокосернистый - тяжелый вид топлива). Основные показатели для мазутов представлены в таблице 1.

Флотский мазут предназначен для использования в судовых котлах, газотурбинных установках и двигателях. Топочный мазут марки 40 используется в судовых котлах,

промышленных печах, отопительных котельных. Мазуты марок 100 и 200 в основном используются на крупных тепловых электростанциях и теплоэлектроцентралях.

Таблица 1.1 – Основные свойства товарных мазутов.

Показатель	Значение показателей для мазутов разных марок						
	Флотские		Топочные				
	Ф5	Ф12	Малосернистые		Средне- и высокосернистые		
			М40	М100	М40	М100	М200
Вязкость: при t=50°C	5	12	–	–	–	–	–
при t=80°C	–	–	6	10	8	15,5	24
Плотность при 20°C, кг/м ³	–	–	970	990	1005	945	960
Температура вспышки °C, не ниже	80	90	90	110	90	110	140
Температура застывания °C, не выше	–5	–8	10	25	10	25	36

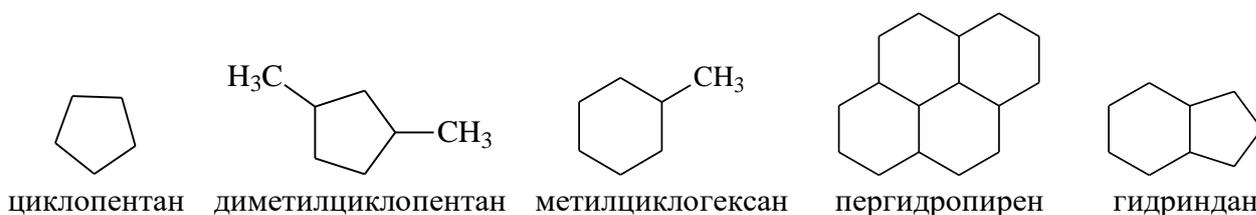
Основная часть мазута подвергается дальнейшей переработке на установке вакуумной перегонки нефти. В результате вакуумной перегонки получают либо широкие фракции (350 – 500 °C) вакуумного газойля, либо узкие дистиллятные масляные фракции. Остатком вакуумной перегонки является гудрон. Его используют для получения остаточных масел или как сырье для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, малозольного кокса, горючих газов, дорожного и строительного битума или в качестве компонента котельного топлива [14].

Вакуумные остатки (гудроны) являются сложной системой, включающей углеводороды (насыщенные, ароматические), гетероатомные высокомолекулярные соединения (смолы и асфальтены). Гудроны – тяжелая нефтяная фракция, которая представляют собой вязкую жидкость или твердый асфальтоподобный продукт черного цвета с блестящим изломом. В среднем значение плотности при температуре 20 °C составляет 0,95 – 1,03 г/см³. Температура кипения составляет около 550 °C, а температура вспышки 290 – 350 °C. Химический состав и свойства гудронов зависят от природы исходной нефти и глубины ее переработки [15].

Состав гудрона весьма сложен, его индивидуальные компоненты не поддаются идентификации. Традиционно компоненты гудрона разделяют на масла, смолы и асфальтены [16]. Высокомолекулярная часть гудрона состоит из углеводородов широкого

спектра, среди которых парафины, моно- и конденсированные нафтенопарафиновые, моно- и бициклические ароматические углеводороды ряда бензола и нафталина. На долю парафино-нафтеновых и ароматических компонентов приходится от 45 до 95 % мас. от всех углеводородов, входящих в состав гудронов. Наиболее тяжелой частью высокомолекулярных компонентов являются смолы и асфальтены [17].

Нормальный алкан с наименьшим числом атомов углерода, входящий в состав вакуумного остатка – пентатриаконтан ($C_{35}H_{72}$), имеющий температуру начала кипения $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18]. Значительную часть в составе гудронов представляют алканы циклического строения – цикланы (до 70 % мас.).



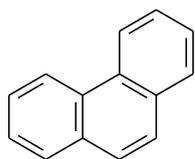
Нафтены благотворно влияют на технологические свойства масляных дистиллятов, так как обладают достаточно высокой температурой затвердевания и практически не изменяют коэффициент вязкости с температурой.

Ароматические углеводороды (арены) –циклические углеводороды, молекулы которых содержат устойчивую циклическую систему (бензольные ядра). В нефтях арены представлены соединениями следующих рядов:

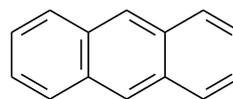
- бензол и его гомологи: C_nH_{2n-6} ;
- нафталин и его гомологи: C_nH_{2n-12} ;
- сложные конденсированные системы, состоящие из 3, 4, 5 и более конденсированных ядер;
- гибридные, или смешанные, углеводороды, состоящие из нафтеновых и ароматических фрагментов.

С увеличением молекулярной массы фракции содержание ароматических углеводородов в них повышается, при этом углеводороды становятся более конденсированными.

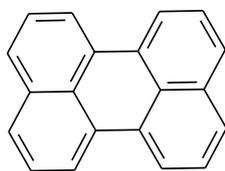
Углеводороды гибридного строения имеют в своем составе различные структурные фрагменты: ароматические кольца, пяти- и шестичленные нафтеновые циклы и алифатические парафиновые заместители. Гибридные углеводороды наиболее распространены среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.



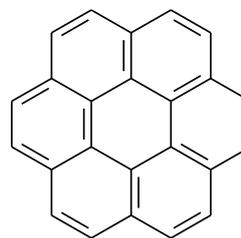
Фенантрен



Антрацен



Перилен

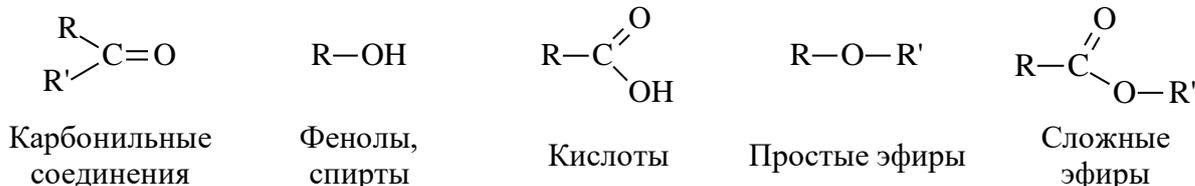


Коронен

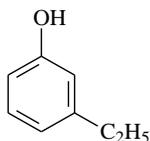
Помимо углеводородов, в нефти и нефтепродуктах присутствуют гетероатомные соединения. К гетероатомным соединениям относят органические соединения, в состав которых, кроме углерода и водорода, входят атомы кислорода, серы и азота.

1.1.1 Гетероатомные соединения нефтяных остатков Кислородсодержащие соединения

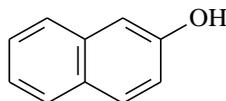
Кислород в нефти встречается в следующих функциональных группах и соединениях: карбонильная группа (в основном кетоны), простые и сложные эфиры, фенолы, спирты, кислоты, смолисто-асфальтеновые вещества [19].



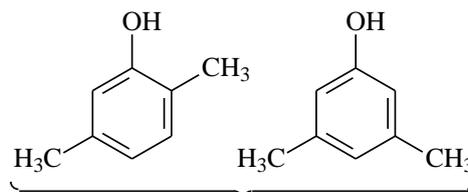
Подавляющее количество кислорода, содержится в нефти в фенолах, нафтеновых и алифатических кислотах.



мета-этилфенол

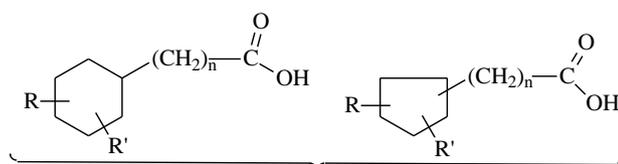


β-нафтенол



ксиленолы

Алифатические кислоты представлены в нефтях кислотами нормального и изомерного, в том числе изопреноидного строения. Нафтеновые кислоты являются производными нафтеновых углеводородов – циклопентана и циклогексана. Ароматические кислоты являются производными бензола и полициклических аренов. Следует отметить, что в нефтях богатых парафиновыми углеводородами, преобладают алифатические кислоты, а в нафтеновых – нафтеновые.



нафтеновые кислоты

В тяжелых нефтяных остатках кислородсодержащие функциональные группы входят в состав высокомолекулярных компонентов преимущественно в виде фурановых циклов, карбонильных соединений и кислот, которые, как правило, расположены на периферии молекулы.

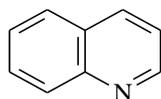
Азотсодержащие соединения

Атомы азота преимущественно сосредоточены в составе смолистых веществ, однако также встречается и в виде аминогрупп ароматического или алифатического характера. Азотистые соединения нефтей подразделяют на две основные группы: азотистые основания и «нейтральные» (слабоосновные) соединения [20].

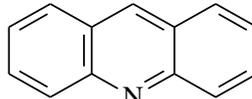
Азотистые основания равномерно распределены по фракциям нефти и составляют от 20 до 40 % мас. от общего количества азотистых соединений. В высококипящих фракциях сосредоточены аминогруппы алкильного характера, содержащие несколько конденсированных бензольных или нафтеновых циклов.



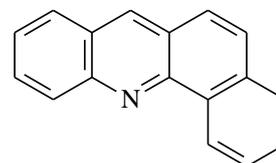
Пиридин



Хинолин

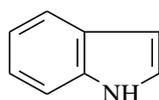


Акридин

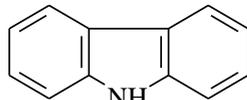


1,2-бензакридин

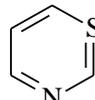
К «нейтральным» азотистым соединениям относят производные индола и карбазола, циклические амиды и порфирины. Кроме того, в нефтях обнаружены также гетероциклические соединения, содержащие, кроме азота, серу (тиазолы).



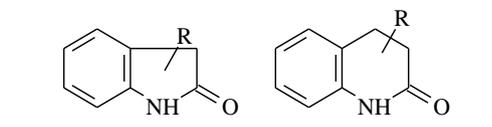
Индол



Карбазол



Тиазол



Циклические амиды

Серосодержащие соединения

Серосодержащие соединения относятся к наиболее представительной группе гетероатомных компонентов, присутствующих в исходных нефтях, а также в продуктах их переработки. Содержание сернистых соединений в нефтях, добываемых на месторождениях в России и мире, обычно находится в пределах от 0,02 до 6 % мас., иногда превышая эти показатели [21]. Сернистые соединения являются нежелательными

компонентами углеводородного сырья, о чем свидетельствуют вводимые требования на остаточное содержание серы до 10 ppm.

С XX века многие исследователи классифицировали нефти по количественному содержанию серы и структурно-групповому составу серосодержащих компонентов, что позволило разделить нефти на три типа (тиофеновые, меркаптановые и сульфидные) [22].

В настоящее время, согласно ГОСТ 31378-2009, по содержанию серы нефти разделяют на четыре класса [23]:

класс I – малосернистые, содержащие не более 0,60 % мас. серы;

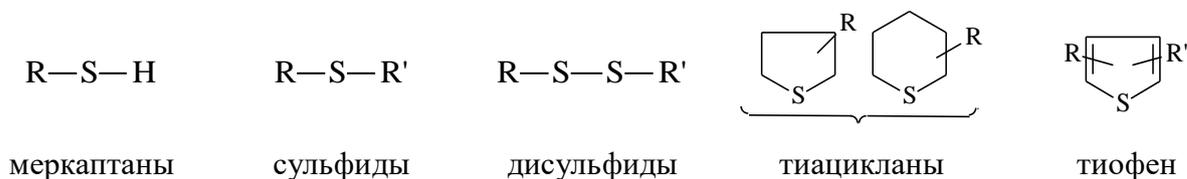
класс II – сернистые, содержащие от 0,61 до 1,80 % мас.;

класс III – высокосернистые, содержащие от 1,80 до 3,50 % мас.;

класс IV – особо высокосернистые, содержание более 3,51 % мас.

Сернистые соединения в нефтяных фракциях имеют неравномерное распределение, с увеличением температуры кипения дистиллятов их доля повышается. Основная часть серосодержащих соединений (более 50 %), обладающих большой молекулярной массой и значительной термостабильностью, концентрируются в мазуте и гудроне [24].

Основными содержащими серу соединениями в нефтяных фракциях являются: меркаптаны (общая структурная формула R-SH); сульфиды (R₁-S-R₂) линейного и циклического строения (тиацикланы), которые во многих нефтях являются основной частью сульфидов; дисульфиды (R₁-S-S-R₂), а также тиофен и его производные (концентрируются преимущественно в остаточных продуктах – мазуте и гудроне).



Меркаптаны концентрируются преимущественно в легких фракциях нефти, в которых их содержание может составлять от 40 до 75 % от всех серосодержащих соединений фракции. При увеличении температуры кипения фракции содержание меркаптанов резко снижается, а во фракциях, выкипающих при температуре выше 300 °С, они практически отсутствуют.

Сульфиды (тиоэфиры), имеющие в своем строении насыщенные и ароматические циклы, обладают большей термостабильностью, чем сульфиды линейного строения. Они разлагаются при нагревании до 400 – 450 °С.

Тиофен и его производные представляют собой термостабильные серосодержащие ароматические соединения, которые концентрируются преимущественно в

высококипящих фракциях нефти, где их содержание может достигать до 90 % от суммы всех присутствующих сернистых соединений [25].

Необходимость получения подробной информации о сернистых соединениях, присутствующих в тяжелых дистиллятных фракциях, выкипающих при температуре выше 350 °С, хорошо известна и является актуальной в настоящее время. Известно, что сернистые соединения, присутствующие в тяжелых нефтяных дистиллятах, могут быть разными, и каждое соединение может проявлять различную относительную реакционную способность. Однако, несмотря на множество исследований, посвященных определению строения серосодержащих соединений, полученных данных недостаточно для идентификации серосодержащих компонентов в высококипящих фракциях.

С повышением температуры кипения дистиллятов (450 – 500, 500 – 540 °С) увеличивается степень цикличности и количества высококонденсированных тиофеновых структур, степень водородной ненасыщенности которых достигает 30 % [26]. Таким образом, тяжелые и остаточные фракции нефти могут содержать в своем составе соединения, включающие тиофеновое кольцо, а также четыре – пять нафтовых или ароматических циклов. Однако, не смотря на множество исследований, пока ни одно высокомолекулярное серосодержащее соединение не установлено, поэтому имеются только гипотетические структурные формулы. Так в высококипящих фракциях усинской нефти (республика Коми) обнаружены серосодержащие соединения с пери-конденсацией колец, которые являются аналогами пирена, антантрена [24]. В остатке нефти усинского месторождения, выкипающем при температуре выше 540 °С, содержатся те же группы соединений, что и в высококипящих дистиллятах. Однако структура молекул становится более сложной, вследствие увеличения доли многофункциональных и многоядерных структур, которые не испаряются в источнике ионов масс-спектрометра, и о которых можно судить лишь по продуктам их разложения [24].

Авторами [27], с помощью газовой хроматографии с хемилюминесцентным детектором серы, проанализирована фракция с температурой кипения до 555 °С. Согласно данным времен удерживания сернистых соединений были идентифицированы дибензотиофен, бензонафтоотиофен и их алкилпроизводные (самые высокомолекулярные – С₃-бензонафтоотиофены).

В работе [28], авторы установили молекулярную характеристику соединений серы в вакуумном остатке с помощью APPI (фотоионизация положительными ионами при атмосферном давлении) и ESI FT-ICR MS (ионизация электрораспылением в сочетании с масс-спектрометрией ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье). Они отмечают, что содержание серы в соединениях увеличивается с увеличением содержания

ароматических соединений. Соединения с одним атомом серы были доминирующим классом в вакуумном остатке – 38.35 %, обнаруженным с помощью АРРІ, соединения, содержащие два атома серы, составляли 12.58 %. А бензонафтотиофен и его производные были наиболее распространенными сернистыми соединениями.

1.1.2 Высокомолекулярные компоненты

Как известно, из литературных источников [29, 30 – 33], смолы и асфальтены являются наиболее высокомолекулярными ароматическими компонентами, которые входят в состав как нефтей, так и нефтяных остатков (мазутов и гудронов). Содержание асфальтенов в гудроне может варьироваться от 3 до 17 %, а нефтяных смол от 2 до 38 % мас. Кроме того, гудроны концентрируют все основные металлы, присутствующие в исходной нефти.

Нефтяные смолы – высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефти, растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах. Представляют собой твердые или высоковязкие аморфные вещества черного или бурого цвета; Смолы существенно различаются по средней молекулярной массе – от 450 до 1500 а.е.м. Содержание углерода и водорода в смолах (нефтей различного происхождения) колеблется в сравнительно узких пределах С – 78 – 87 %, Н – 9 – 12 % мас.; $T_{\text{размягч}}$ в инертной среде составляет 35 – 90 °С; плотность приблизительно равна 1,0 г/см³ [34 –35].

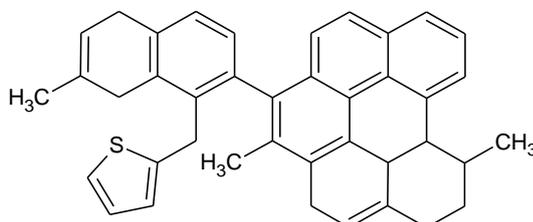


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение молекулы смол

Впервые термин «асфальтены» был предложен в 1837 г. Жаном Батистом Буссенго, который охарактеризовал их как остаток от перегонки битума, нерастворимый в спирте, но растворимый в скипидаре [36]. Асфальтены – твердые и хрупкие вещества черного цвета с низким соотношением Н/С, которое указывает на их высокую ароматичность [35]. Установить молекулярную массу средней молекулы асфальтенов достаточно сложно, вследствие их самоассоциации [7]. Молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов может варьироваться в диапазоне от 1600 до 6000 а.е.м. [37]. При этом смолисто-асфальтеновые компоненты, выделенные из мазутов и гудронов, отличаются от нативных смол и асфальтенов тем, что имеют более низкие молекулярные массы и более низкое отношение Н/С, вследствие того, что исходные асфальтены при

высокотемпературной обработке претерпевают процессы крекинга и дегидроконденсации [38].

Элементный состав асфальтенов изменяется в узком диапазоне, содержание углерода варьируется в интервалах 82 ± 3 %, а водорода $8,1 \pm 0,7$ % мас. Данные значения соответствуют атомному соотношению Н/С равному $1,15 \pm 0,5$ [39, 40]. Авторами [41] установлено, что для асфальтенов из нестабильных нефтей характерен дефицит водорода в их структуре, более высокое значение фактора ароматичности и числа ароматических структур. Содержание гетероатомов в асфальтенах имеет высокое значение: кислорода от 0,3 до 4,9 %, азота от 0,6 до 3,3 % и серы от 0,3 до 10,3 % мас.

В работе [42] проведено изучение состава асфальтенов с помощью рентгеновской спектроскопии ближних тонких структур (международный термин - XANES, X-ray absorption near edge structure). Авторами было установлено, что азот в нефтяных асфальтенах входит в состав различных гетероциклических типов, преимущественно в ароматических и пиррольных структурах, реже в насыщенных аминовых и пиридиновых. В низкомолекулярных асфальтенах азот, в основном, присутствует в алкилированных бензокарбазолах.

Кислород в асфальтенах идентифицирован в карбоксильных, фенольных, карбонильных группах, а также в гетероатомных кольцевых системах. Также кислород может присутствовать в составе кислотных гидроксильных групп [43 – 45].

Сера встречается в виде бензотиофеновых, дибензотиофеновых и бензонафтотиофеновых фрагментов, более высоко конденсированные тиофеновые соединения могут также существовать, однако их идентификация осложнена из-за низкой летучести [46 – 49]. В работе Гринько А.А. [50] подробно описаны серусодержащие структурные фрагменты высокомолекулярных компонентов, полученные после термического воздействия на исходные смолы и асфальтены. Автором показано, что после термоллиза при температуре 450 – 650 °С в составе масел присутствует широкий набор полициклоароматических серусодержащих соединений.

Кроме нафтеновых и ароматических циклов с алифатическими цепями и гетероатомами N, S, O в состав молекул асфальтенов входят металлы V, Ni, Fe. Соединения ванадия, никеля, железа, церия, меди, цинка и др., содержащиеся в исходных сырых нефтях, при атмосферно-вакуумной перегонке концентрируются в гудрон. Металлы в вакуумных остатках в основном представлены металлоорганическими соединениями непорфиринового типа (более 70 %). Содержание металлов в тяжелых вакуумных остатках может быть выше практически в 4 раза, чем в исходной нефти. При

выделении из гудрона высокомолекулярных компонентов более 80 % металлов выделяется вместе с ними [51, 52].

Исследованию асфальтовых компонентов нефтяных дисперсных систем посвящено много публикаций [37–78]. Однако, вопреки огромному объему работ, посвященных исследованию асфальтенов, химическая природа этих компонентов изучена недостаточно. Трудность установления структуры асфальтенов обуславливается их чрезвычайно сложным строением, т.к. асфальтены являются смесью соединений с различной молекулярной массой, полярностью и растворимостью [34, 57 – 64]. Однако, изучение строения и структуры молекул асфальтенов необходимо для моделирования поведения нефтяных систем в различных условиях. Наибольший интерес у исследователей вызывает изучение модели асфальтенов. Предложено огромное разнообразие типов усредненной молекулы асфальтенов, которые различались соотношением, расположением ароматических, нафтеновых и алифатических фрагментов. Во всех описанных моделях общим являлось то, что асфальтены были представлены крупными полимерными молекулами с многочисленными обособленными фрагментами из полициклических ароматических углеводородов. На рис. 1.2 представлены гипотетические модели асфальтовых молекул описанные Сергиенко С.Р., которые рассчитаны с использованием молекулярной массы, элементного анализа и структурно - групповых характеристик [65].

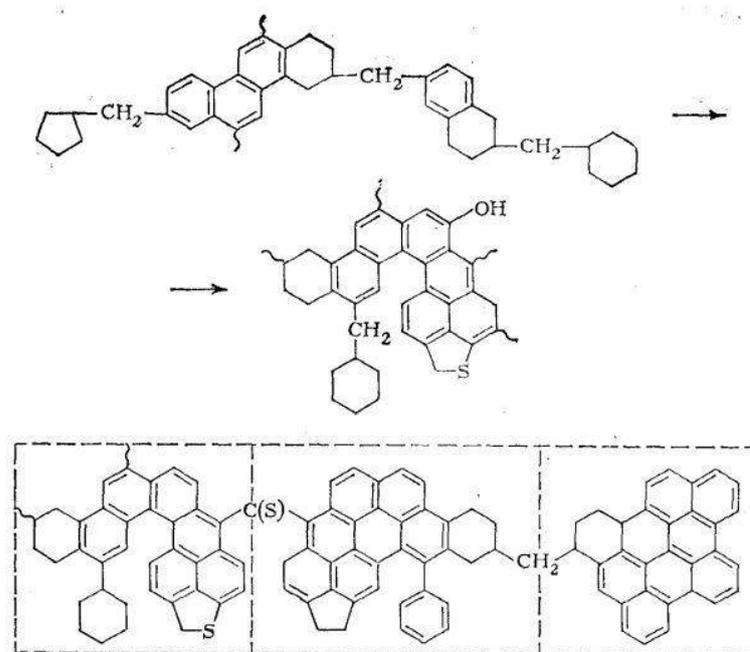


Рисунок 1.2 – Гипотетическая модель строения молекул асфальтенов Сергиенко С.Р. [65]

С развитием физико-химических методов анализа существенно расширяются представления о строении молекул асфальтенов. Однако, вопрос о числе и соотношении ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец остается до сих пор открытым. Так, Виннифордом [66] и Магарилом [67] представлены модели асфальтенов состоящие преимущественно из ароматических циклов (рис. 1.3).

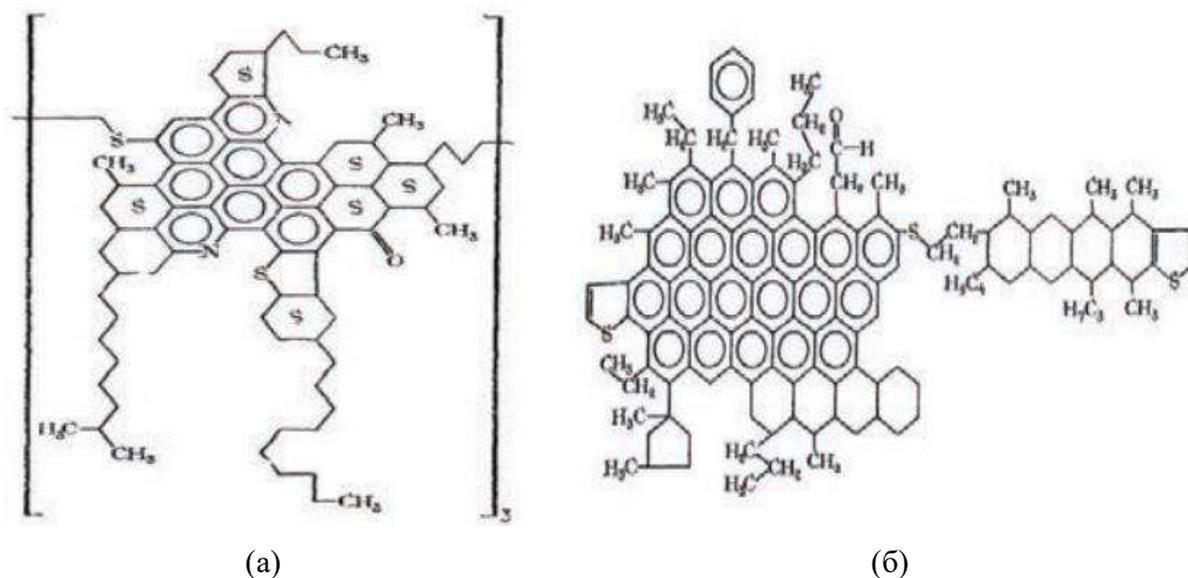


Рисунок 1.3 – Гипотетическая модель строения молекул асфальтенов Виннифорда (а) и Магарила (б)

Модель молекулы асфальтенов по Феррису (рис. 1.4) представлена общей компактной поликонденсированной структурой с равной степенью конденсации нафтеновых и ароматических циклов [68].

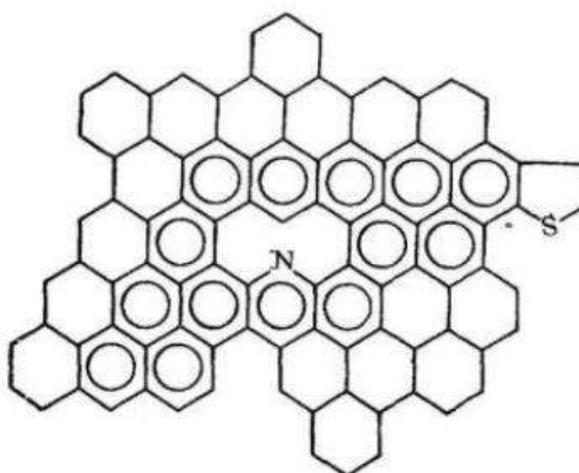


Рисунок 1.4 – Гипотетическая модель строения молекул асфальтенов Ферриса

Тип модели асфальтенов Слейта (рис. 1.5(a)) состоит из компактной поликонденсированной структуры. Основное отличие этой модели заключается в конденсированных ароматических фрагментах, располагающихся по периферии.

Модель Альтгельда (рис. 1.5(б)) состоит из отдельных конденсированных гетероциклических фрагментов, соединенных метиленовыми цепочками [69].

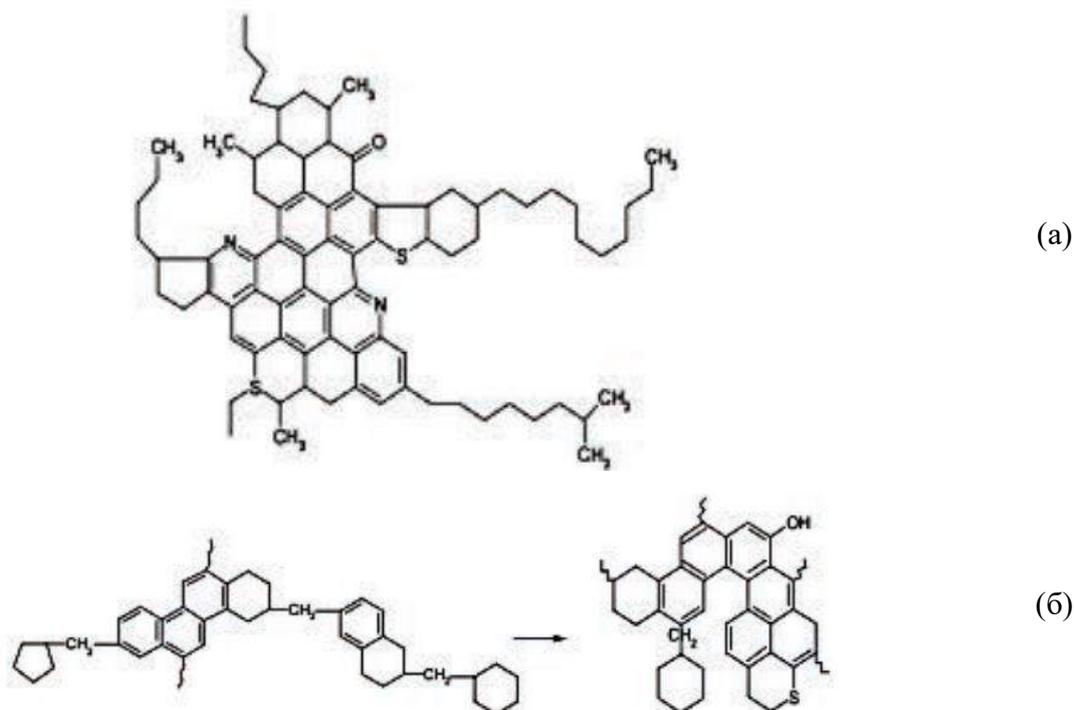


Рисунок 1.5 – Модель строения молекул асфальтенов Спейта (а) и Альтгельда (б)

В настоящее время предложены две основные модели строения молекул асфальтенов. На рис.1.6 изображена модель молекулы асфальтенов типа «континент», которая представлена конденсированной системой, включающей 10 и более ароматических, нафтеновых и гетероциклов, с боковыми цепочками по периферии [70, 71].

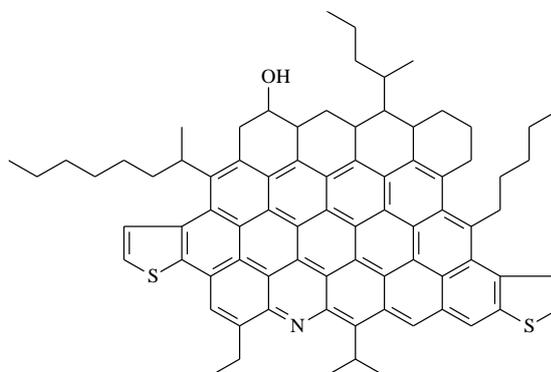


Рисунок 1.6 – Модель строения молекул асфальтенов типа «континент»

В работе профессора О. Страуса [72] и его последователей поддерживается концепция модели асфальтеновой молекулы типа «архипелаг». Согласно данной концепции, асфальтеновая молекула состоит из небольших кластеров (конденсированных

3 – 4 ароматических и нафтеновых колец), которые соединяются алифатическими, сульфидными, эфирными и сложноэфирными мостиками (рис. 1.7) [71, 72].

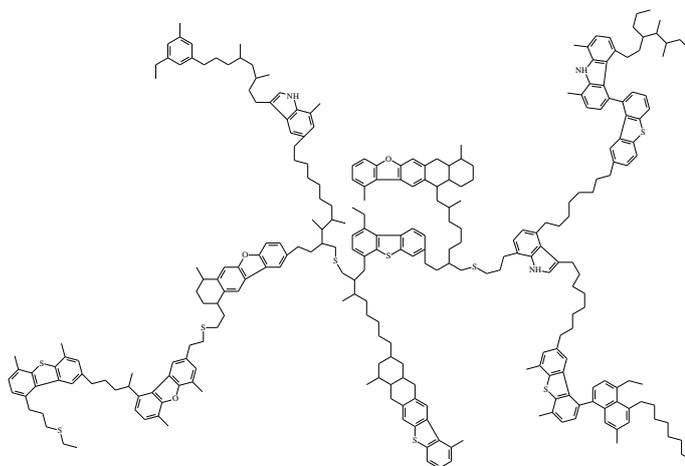


Рисунок 1.7 – Модель строения молекул асфальтенов типа «архипелаг»

Одной из моделей асфальтенов, применяемых по настоящее время является пачечная модель «plate to plate» (рис. 1.8), предложенная Т. Йеном в 1961 г. В основу данной модели входит принцип плоскопараллельной ориентации полиароматических фрагментов молекул асфальтенов, которые как показали результаты расчета структурно-групповых параметров, основанные на рентгеновской дифракции, имеют кристаллическую пачечную структуры диаметром (L_a) 0,9 - 1,7 нм из 4 - 5 слоев, отстоящих друг от друга на расстоянии (d_m) 0,35 – 0,37 нм, а расстояние (d_γ) между звеньями в насыщенных структурах составляет от 0,55 до 0,6 нм. Основываясь на этих данных сделаны выводы, что асфальтены представляют собой кристаллоподобные структуры, имеющие несовершенную гексагонально - плоскостную упаковку атомов углерода. В данной модели прямые линии – полиароматические части молекул асфальтенов (небольшие тетрациклические ядра, чаще всего меньше), а ломанные отрезки – насыщенные фрагменты [73].

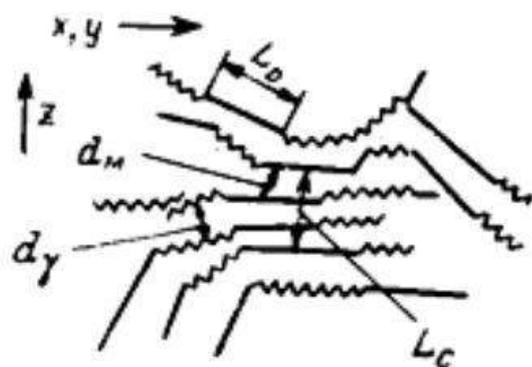


Рисунок 1.8 – Пачечная модель Йена

Благодаря своим структуре и составу асфальтеновые молекулы склонны к взаимодействию за счет множественных межмолекулярных сил – водородных связей, кислотно-основных, донорно-акцепторных, диполь-дипольных, π -комплексных, обменных и других с образованием агрегатов различных уровней и различной степени упорядоченности. Поэтому в зависимости от концентрации в нефтяной системе асфальтены могут находиться в молекулярном состоянии, в виде наноагрегатов, кластеров или флоккул [74, 75].

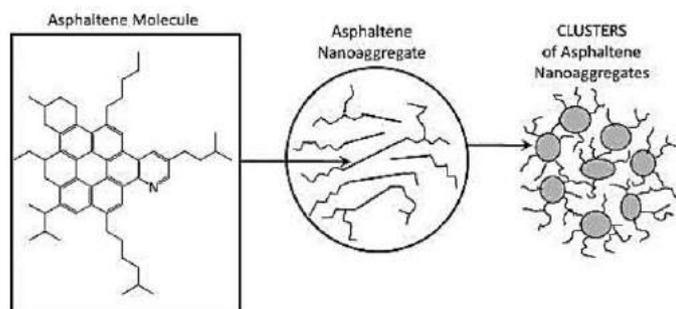


Рисунок 1.9 – Модель Йена-Маллинса

С учетом полидисперсного состава асфальтенов и межмолекулярных взаимодействий различного типа была представлена усовершенствованная модель Йена–Маллинса (рис. 1.9) [76]. Авторы [77, 78] характеризуют кластеры фрактальной структурой, состоящей 8 – 10 наноагрегатов размером от 6 до 100 нм.

Кроме структуры высокомолекулярных компонентов, немаловажным является исследование их поведения в различных процессах переработки. Более того, изучение состава продуктов, получаемых при деструкции асфальтенов, является важной задачей, так как получаемые компоненты входят в состав дистиллятных фракций.

Авторами работы [79] с помощью хроматомасс-спектрометрии был исследован групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах термической обработки асфальтенов нефти Усинского месторождения, которую проводили при температурах 120, 230, 370, 500 и 750 °С. В работе установлено, что основными продуктами термолиза асфальтенов являются алкилбензолы и насыщенные алифатические углеводороды. При этом, продукты, полученные при 370 °С, содержат производные бензо- и дибензотиофенов. Также показано, что с увеличением температуры процесса доля алкилбензолов и нафталинов в продуктах термообработки увеличивается.

В работе [80] проводилось гидрирование асфальтенов различных нефтей с использованием тетралина в качестве растворителя-донора водорода, также применялся катализатор на основе железа. Авторы отмечают, что количество дистиллятов (фракция <538 °С) составило приблизительно 50-60% мас., а выход кокса был ниже 10 % мас. В

составе продуктов были определены насыщенные соединения, компоненты, содержащие от 1 до 4 и более ароматических циклов, а также азот- и серосодержащие структуры. Азотсодержащие молекулы включали в основном алкилкарбазолы, а сульфиды относились к циклическим соединениям, содержащим алифатическую серу. Также в дистиллятах были обнаружены производные тиафена, бензо- и дибензотиафена.

В работе [81] авторы проводили термолитический анализ высокомолекулярных соединений при температуре 160, 200, 250, 300, 450, 650 °С в среде аргона, продолжительность процесса составляла 1 час. Авторами установлено, что в маслах термолитического разложения смол и асфальтенов присутствует один и тот же набор серосодержащих фрагментов, большую часть составляют три- и тетрациклические ароматические сернистые соединения, в составе которых преобладают дибензотиафен и бензо[b]нафто[2,1-d]тиафен. Авторами отмечено, что присутствие данных соединений в составе масел может свидетельствовать о том, что дибензотиафеновые фрагменты находятся как в ядре молекул смолисто-асфальтеновых веществ, так и в его окружении.

Авторами [82] проведено сравнение продуктов термической деструкции асфальтенов каменноугольного пека и асфальтенов нефти с применением методов термического анализа и хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что продукты термолитического разложения асфальтенов каменноугольного пека содержат ароматические поликонденсированные соединения с числом ароматических ядер от 3 до 7, среди которых также обнаружены N- и S-содержащие соединения (производные бензо- и дибензотиафена). В процессе термического разложения асфальтенов нефти происходит образование алканов, алкенов и O-содержащих соединений с длиной цепи от C₁₁ до C₃₀. При этом содержание аренов и полиароматических углеводородов в продуктах термолитического разложения нефтяных асфальтенов значительно ниже, чем содержание алифатических углеводородов.

В работе [83] были исследованы газообразные продукты термолитического разложения асфальтенов, проводимого при температуре от 200 до 600 °С. Авторами показано, что термообработка асфальтенов приводит к образованию газообразных алканов и алкенов (C₁–C₄), водорода, CO, CO₂, а также сероводорода. При этом с увеличением температуры процессом основную долю газообразных продуктов занимает метан и этан. Как отмечают авторы, образование газообразных продуктов при низкой температуре термолитического разложения может быть обусловлено наличием карбоксильных функциональных групп (в случае углекислого газа) и термолабильных алкильных фрагментов (в случае углеводородных газов) на периферии молекулы асфальтенов.

В работе [84] с использованием методов пиролитического анализа в варианте "Rock-Eval", а также флэш-пиролитического (650 °С, 20 с) с хроматомасс-спектрометрическим

анализом летучих продуктов в режиме “on-line” охарактеризованы фракции смол и асфальтенов нефти Усинского месторождения (Россия). Авторами отмечают, что в летучих продуктах флэш-пиролиза фракций смол и асфальтенов идентифицированы: нормальные и изопреноидные алканы, α -олефины, алкилциклогексаны, хейлантаны и гопаны, гопены, прегнаны и стераны, алкилбензолы, нафталины, фенантрены и антрацены, бензо- и дибензотиофены, что свидетельствует о их наличии (за исключением α -олефинов и гопенов) в составе структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов усинской нефти.

1.2 Актуальное состояние процессов переработки гудронов

Полученные при перегонке с помощью физических процессов нефтепродукты отправляются на установки вторичной переработки, тяжелые нефтяные остатки подвергают специальной переработке на установках, которые позволяют уменьшить молекулярную массу, увеличить атомное отношения Н/С, а также получить из тяжелых фракций смесь углеводородов, по химическому составу и температурам кипения аналогичных светлым нефтепродуктам. На данном этапе переработки нефтепродуктов, целью которой является увеличение атомного отношения Н/С и получение низкомолекулярных дистиллятных фракций, применяются два основных метода: 1) снижение доли атомов углерода; 2) увеличение доли водорода.

В процессах удаления углерода сырье нагревается при атмосферном давлении, чтобы разрушить сырье на низкомолекулярные компоненты. Водород, связанный с углеродом перераспределяется между различными компонентами таким образом, что в некоторых фракциях увеличивается атомное отношение Н/С. В этих процессах образуется углеродный кокс. Также, введение в реакционную зону источников водорода в присутствии подходящих катализаторов способствует увеличению атомного отношения Н/С в сырье.

Вторичные процессы нефтепереработки используют для: увеличения отбора светлых нефтепродуктов, выкипающих до 350 °С при атмосферном давлении (каталитический крекинг, гидрокрекинг); производства высокооктановых бензинов (риформинг); производства нефтехимического сырья (парафинов, церезинов, ароматических УВ, сажи и т.д.).

Химические превращения углеводородов, проводимые под действием повышенных температур, имеют достаточно сложный характер. Их скорость и направление определяется природой и строением соединений, параметрами процесса, а также наличием или отсутствием катализатора.

Вторичные процессы переработки разделяют на термические и каталитические [85]. К термическим процессам относятся висбрекинг, термический крекинг, коксование, пиролиз, к каталитическим – гидрокрекинг, каталитический крекинг и гидрообессеривание. Из вторичных методов нефтепереработки первым появился термический крекинг – нагревание тяжелых фракций нефтей до 450 – 500 °С без доступа воздуха при повышенном давлении. Его используют для получения котельного топлива из гудрона (висбрекинг), некоторых видов сырья, содержащего повышенные количества ароматических соединений и т.п.

1.2.1 Термические процессы переработки тяжелого углеводородного сырья

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья – совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, то есть без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов – качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза.

Термический крекинг

Сырьем для установок термического крекинга является мазуты, гудроны, асфальты, экстракты, тяжелые газойли каталитического крекинга, нефтяные остатки с очистных сооружений. Термический крекинг проводят с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов, термогазойля (сырья для производства технического углерода) и дистиллятного крекинг-остатка (сырья для производства высококачественного, анизотропного игольчатого кокса) [86].

Процесс термического крекинга проводят при 470 – 540 °С и давлении 2 – 7 МПа. Крекинг компонентов исходного сырья происходит в результате последовательно-параллельных реакций, протекающих по радикально-цепному механизму. В результате получают: углеводородный газ, крекинг-бензин, керосино-газойлевую фракцию, термогазойль, крекинг-остаток [87].

Схема установки термического крекинга зависит от назначения процесса и от используемого сырья. Для получения котельного топлива с более низкой вязкостью применяется процесс с нагревом в печи до необходимой температуры и дальнейшим продолжением реакций термокрекинга, начавшихся в печи, в сокинг-камере. Время пребывания сырья в сокинг-камере составляет 15 – 30 минут.

Висбрекинг

С начала XX века данный процесс приобрел широкое распространение в качестве «мягкого» жидкофазного термического крекинга. Процесс представляет собой неглубокое

разложения нефтяных остатков, основной целью которого является снижение вязкости остатков для получения товарного котельного топлива, а также увеличение выхода легких продуктов, т.е. увеличение глубины переработки сырья. Необходимость повышения глубины переработки нефтяного сырья обусловлена как утяжелением добываемой сырой нефти, так и смещением рыночного спроса с мазута на более легкие дистилляты.

При проведении процесса висбрекинга температуры крекинга, используемые в установках, должны тщательно контролироваться для предотвращения отделения асфальтенов от основной массы продуктов облагораживания. Асфальтены удерживаются в коллоидной суспензии пептизаторами – нативными поверхностно-активными веществами, которые встречаются в сырой нефти. В условиях проведения процесса крекинга эти структуры разрушаются, что приводит к осаждению асфальтенов. В результате этого явления продукты становятся непригодными для продажи в качестве мазута. Данную проблему обычно называют нестабильностью продуктов облагораживания [88]. Конверсия сырья пропорциональна температуре крекинга и времени пребывания в горячей зоне; однако, ограничивается увеличением нестабильности в остатке с последующей дестабилизацией асфальтенов, что в конечном итоге приводит к образованию кокса [89]. Нестабильное сырье и образующийся кокс приводит к засорению технологических узлов и нагревательных труб печи, что приводит к преждевременному отключению установок.

Температура проведения процесса висбрекинга варьируется в диапазоне 430 – 510 °С, время пребывания сырья в реакционной зоне составляет от 2 до 30 минут. Короткое время пребывания в процессе висбрекинга обуславливает концепцию «мягкого» термического крекинга, в отличие, например, от процесса замедленного коксования, где время пребывания намного больше, что позволяет реакциям крекинга протекать до конца. В этих условиях жидкофазный крекинг приводит к образованию нефти, а также продуктов в диапазоне кипения керосина и газойля. Полученный газойль может быть использован в качестве сырья для установок каталитического крекинга.

В промышленности реализованы два основных технологических метода проведения процесса висбрекинга: в трубчатых печах (высокая температура и малое время контакта) и в реакционной камере (низкая температура и длительное пребывание в горячей зоне). При проведении термической обработки в трубчатых печах тяжелое нефтяное сырье пропускают через печь, температура внутри которой составляет порядка 480 °С, а давление около 7 атм. Затем продукты крекинга поступают в камеру быстрой перегонки. Газообразные продукты из этой камеры фракционируют с целью получения нефти и легкого газойля, а жидкие продукты охлаждают потоком газойля, после

направляют на вакуумную разгонку, где из них выделяют тяжелый газойль и маловязкий вакуумный остаток [90].

Другим вариантом данного метода является проведение процесса в реакционной зоне. Этот вариант висбрекинга проводят при более низких температурах внутри печи и более длительном времени контакта, которое достигается путем установки реакционной зоны между печью и фракционирующим устройством. Недостатком этого варианта висбрекинга является необходимость удаления коксоподобного продукта из реакционной камеры. Мягкие условия крекинга способствуют высокому выходу нефти при малом образовании газообразного и коксоподобного продукта. Однако, конверсия более высококипящих остатков с каждым проходом через термическую зону снижается. Для увеличения выхода легких фракций высококипящие остатки могут подвергаться коксованию или перерабатываться с помощью гидропроцессов. Цель данного метода заключается в снижении вязкости остатка без необходимости значительной конверсии сырья в дистиллятные фракции.

На протяжении многих лет, процесс висбрекинга модернизировали как физическими, так и химическими методами. Одним из примеров, может служить технология НПЦ «Термокат», которая позволяет перерабатывать тяжелое нефтяное сырье в светлые дистиллятные топлива с получением неокисленных битумов, пеков, либо низкозастывающих топлив. Ее суть – использование кавитационно-акустического воздействия, позволяющего осуществлять селективное воздействие на отдельные группы углеводородов и стадии термолиза. Основное преимущество – простота и надежность технологии, увеличение количества светлых фракций на 15 – 20 % путем реконструкции существующих на НПЗ производств [91].

Одним из направлений интенсификации процесса висбрекинга – термоокислительный крекинг. В качестве инициатора выступает кислород воздуха. Суть процесса заключается в подаче предварительно нагретого кислорода воздуха в реакционную камеру висбрекинга. Процесс термоокислительного крекинга не требует значительных капитальных затрат, но при этом позволяет при относительно низких температурах получать до 55 % дистиллятных продуктов. Однако качество получаемых продуктов требует их обязательного гидрооблагораживания. Также проведение процесса крекинга в присутствии кислорода при температурах более высоких, чем при получении окисленных битумов, требует строго соблюдения правил взрывобезопасности. Для осуществления процесса плазмохимического крекинга в промышленных масштабах требуется создание достаточно сложных и капиталоемких установок. Кроме того, данный способ не прошел опытную проверку [92].

Коксование

Коксование – длительный процесс термоллиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температуре 470 – 540 °С. Основное целевое назначение коксования - производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья [93]. Нефтяные коксы применяются в производстве анодной массы, обожженных анодов для алюминиевой промышленности, графитированных электродов, при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов. В качестве сырья процесса коксования выступают: мазуты, гудроны, остатки производства масел (асфальты, экстракты), остатки термokatалитических процессов и т.д. Побочные продукты процесса – малоценный газ, бензины низкого качества и газойли [94].

Замедленное коксование

Процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах предназначен для получения крупнокускового нефтяного кокса как основного целевого продукта, а также легкого и тяжелого газойлей, бензина и газа. Первая коммерческая установка была построена в 1930 году на нефтеперерабатывающем заводе Whiting компании Standard Oil Co. (США) [95]. Замедленное коксование является полунепрерывным процессом, при проведении которого нагретая шихта переносится в большие барабаны коксования, в которых сырье находится до завершения реакции крекинга.

Сырьем для коксования служат малосернистые атмосферные и вакуумные нефтяные остатки, сланцевая смола, тяжелые нефти из битуминозных песков, каменноугольный деготь и гильсонит. Из этого сырья производят губчатый кокс. Для получения высококачественного игольчатого кокса используют более термически стойкое ароматизированное сырье, например, смолу пиролиза, крекинг-остатки и каталитические газойли. Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону и содержание серы.

Главным потребителем кокса является алюминиевая промышленность, где кокс служит восстановителем (анодная масса) при выплавке алюминия из алюминиевых руд. Кроме того, кокс используют в качестве сырья при изготовлении графитированных электродов для сталеплавильных печей, для получения карбидов (кальция, кремния) и сероуглерода [96, 97].

Основными показателями качества кокса являются истинная плотность, содержание серы, зольность и микроструктура. Для игольчатого кокса истинная плотность должна быть не ниже 2,09 г/см³, для кокса марки КНПС (кокс нефтяной

пиролизный специальный), используемого в качестве конструкционного материала, она находится в пределах 2,04 – 2,08 г/см³. Содержание серы в коксе почти всегда больше, чем в остаточном сырье коксования. Из остатков малосернистых нефтей получают малосернистый кокс, содержащий, как правило, до 1,5 % серы; кокс из сернистых остатков содержит обычно 2,0 – 4,5 % серы, а из высокосернистых – более 4,0% (мас.). Содержание золы в коксе в значительной мере зависит от глубины обессоливания нефти перед ее перегонкой [98, 99].

Коксование в псевдоожигенном слое (Fluid Coking)

Коксование в псевдоожигенном слое (Fluid Coking) является непрерывным процессом, в котором в качестве теплоносителя используется порошок из твердых частиц округлой формы. Данный процесс применяют для преобразования тяжелого сырья, включая тяжелые вакуумные остатки и крекинг-остатки, в более ценные продукты [100].

Процесс основан на разложении тяжелого нефтяного сырья путем распыления в псевдоожигенный слой горячих мелких частиц кокса, что позволяет проводить реакции коксования при более высоких температурах и более коротких временах контакта, которые можно использовать при замедленном коксовании. Более того, эти условия приводят к снижению выхода кокса; в процессе жидкого коксования извлекается большее количество более ценных жидких продуктов [101].

Кокс является одним из продуктов процесса, и его необходимо выводить из системы, чтобы не допустить увеличения количества твердых веществ. Полученный чистый кокс удаляется из слоя горелки через барабан гашения отстойника, куда добавляется вода для охлаждения, а охлажденный кокс отводится и отправляется на хранение. В ходе реакции коксования частицы имеют тенденцию увеличиваться в размерах. Размер частиц кокса, остающихся в системе, контролируется системой измельчения внутри реактора.

При коксовании в псевдоожигенном слое выход продуктов определяется свойствами сырья, температурой и временем пребывания в реакционной зоне. Применение этого процесса позволяет сократить время пребывания продуктов паровой фазы (по сравнению с замедленным коксованием), что, в свою очередь, приводит к замедлению реакций крекинга, что позволяет снизить выход твердых продуктов и повысить жидких продуктов крекинга – газойля и олефинов. Увеличение рабочей температуры реакционной зоны на 5 °С позволяет повысить выход легких компонентов таких как, газ и нефть примерно на 1 %.

Недостатком сжигания кокса для получения технологического тепла является то, что сера из кокса выделяется в виде диоксида серы (SO₂). Газовый пар из коксовой

горелки состоит из смеси газообразных продуктов, таких как оксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂) и азот (N₂). При использовании газогенератора кокса, углеродсодержащие твердые вещества преобразуются в смесь оксида углерода, диоксида углерода и водорода (H₂).

Замедленное коксование и коксование в псевдооживленном слое являются предпочтительными процессами конверсии битума Атабаски в жидкие продукты. Эти процессы являются первичными для заводов по переработке битуминозного песка в Форт-Мак-Мюррей (Канада). Перед объединением в синтетическую сырую нефть потоки нестабильных жидких продуктов подвергаются гидроочистке [102].

Флексикокинг (Flexicoking)

Флексикокинг (Flexicoking) – промышленно отработанный, экономически эффективный, непрерывный процесс компании Exxon Mobil Research & Engineering, который является модификацией процесса коксования в псевдооживленном слое (Fluid Coking) и использует реактор коксования той же конструкции, но включает дополнительную секцию газификации, в которой избыток кокса подвергается парокислородной конверсии с получением низкокалорийного топливного газа. Флексикокинг позволяет значительно улучшить характеристики и показатели вторичной переработки. Данный процесс объединяет в себе термический крекинг гудрона в кипящем слое циркулирующего кокса и последующую газификацию коксоподобных частиц с образованием топливного газа на основе CO и H₂. Сырьем для флексикокинга может выступать гудрон с высокой коксумостью по Конрадсону, остаток с установки гидроконверсии в кипящем слое, пек после сольвентной деасфальтизации и т.д. Сырье перерабатывается в высокоценные жидкие продукты широкой номенклатуры. Технологическое тепло для этапов термической конверсии и газификации обеспечивается за счет частичного окисления углеродистого кокса, образующегося в реакторе коксования. В процессе газификации содержащаяся в коксе сера преобразуется в H₂S, который удаляется с помощью абсорбции в блоках установки. Газовый продукт, полученный после удаления сероводорода содержит: оксид углерода (CO) – 18 %, диоксид углерода (CO₂) – 10 %, водород (H₂) – 15 %, азот (N₂) – 51 %, воду (H₂O) – 5 % и метан (CH₄) – 1 %. Таким образом, технология флексикокинга является экологически безопасным решением для переработки всех видов тяжелых остатков в жидкие продукты и для конверсии кокса в сгорающее топливо с целью оптимизации энергетической интеграции НПЗ. При проведении перспективного процесса «Флексикокинг» получается большое количество топливных дистиллятов, которые становятся высококачественными компонентами моторного топлива, которые пригодны к сероочистке [101, 103, 104].

Пекование

Пекование – процесс термоллиза тяжелого дистиллятного или остаточного сырья. Данный процесс проводят при пониженном давлении, температура процесса составляет 360 – 420 °С и большой продолжительности. Продуктами пекования являются – пек, а также газы и керосино – газойлевые фракции. Пек – битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим изломом, при нормальных условиях – твердое вещество. В качестве сырья для получения нефтяного пека используются остатки прямой перегонки (мазуты, полугудроны, гудроны), термического крекинга, пиролиза (смолы) и высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов. Наибольший практический интерес для организации крупнотоннажного производства нефтяного пека представляют методы, основанные на термодеструктивных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков. Так, в процессе, разработанном в Японии для оформления промышленных технологий производства нефтяных пеков, предлагают использовать принцип замедленного коксования. При этом получают соответственно высокоплавкий нефтяной пек или полукокк, которые могут быть применены в качестве компонентов угольной шихты [104].

Пиролиз

Пиролиз – это наиболее жесткая форма термического крекинга – применяется для получения углеводородного газа с высоким содержанием непредельных углеводородов.

Сырьем для процесса пиролиза являются углеводородные газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсат, рафинаты каталитического риформинга, керосиновые и газойлевые фракции, нефти и нефтяные остатки.

Процесс пиролиза заключается в деструктивном превращении (термическом разложении) органических соединений на углеводороды с меньшей молекулярной массой при воздействии высокой температуры, ограниченном доступе кислорода и присутствии водяного пара. Конечный результат зависит от выбранного направления проведения процесса. Условно можно выделить два направления осуществления пиролиза: сырьевое и обезвреживание отходов. Наибольшее развитие и широкое применение в промышленности получило сырьевое направление. Оно ориентировано на переработку исходного органического сырья с целью получения полезных продуктов в виде твердого углеродистого остатка (кокс) в совокупности с жидкими продуктами (смолистый остаток) и пиролизным газом, которые в свою очередь служат материалом для дальнейшего органического и нефтехимического синтеза. Целевой продукт процесса это пиролизный газ, богатый непредельными углеводородами, такими как этилен, пропилен, бутилен. Помимо целевых продуктов также представляют интерес и побочные продукты процесса,

содержащиеся в смолистых остатках, такие как ароматические соединения (бензол, толуол и др.). Второй путь ориентирован на обезвреживание промышленных отходов, содержащих органические соединения. При проведении пиролиза по данной схеме выделяются твердые, жидкие и газообразные продукты, представляющие ценность для промышленности. Выход и состав продуктов пиролиза зависит от свойств исходного сырья и температурного режима процесса. [105].

Гидропиролиз

Данный процесс проводится, как и термический пиролиз, при повышенных температуре больше 500 °С и давлении свыше 10 МПа и продолжительностью от нескольких секунд до одной минуты, но в присутствии водорода. Одним из вариантов гидропиролиза является процесс, разработанный «Хайдрокарбон рисерч» – Дина-крекинг, позволяющий перерабатывать тяжелое остаточное сырье с высокой коксуемостью и высоким содержанием гетероатомов и металлов. Условия процесса: температура около 540 °С, давлении примерно 2,8 МПа. Процесс проводится в трехсекционном реакторе с псевдоожиженным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента.

Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, значительным гидрообессериванием дистиллятов и гидрированием диенов [106, 107].

1.2.2 Каталитические процессы переработки тяжелого углеводородного сырья

В настоящее время каталитические процессы занимают неотъемлемую часть современной нефтепереработки и нефтехимии. Каталитические процессы позволяют обеспечить потребности мирового общества на моторное топливо, т.к. содержание легкокипящих дистиллятов в нефти составляет около 5 – 20 %. В настоящее время свыше 80 % нефти перерабатывается каталитическим крекингом, риформингом, гидрогенолизом сернистых соединений, гидрокрекингом и другими каталитическими процессами, что позволяет повысить выход высокооктановых бензинов до 75 % от массы нефти.

Каталитический крекинг

При каталитическом крекинге протекает большое количество реакций, основными из которых являются: реакции разрыва С–С связи, перераспределение водорода, ароматизации, изомеризации, разрыва и перегруппировки углеводородных колец, конденсации, полимеризации и коксообразования.

В настоящее время основным сырьем каталитического крекинга служит прямогонный тяжелый газойль, а также фракция с температурой кипения 500 – 590 °С. Также у ряда компаний (UOP, IFP) имеется ряд разработанных процессов каталитического

крекинга тяжелых фракций – например, мазута (с коксуемостью до 6 – 8 %). Также в качестве сырья используют остаток гидрокрекинга. В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются более легкие прямогонные фракции, керосиногазойлевые фракции термических процессов и коксования, экстракты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов. Важными характеристиками сырья является плотность, содержание парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов. Кроме того, для всех каталитических процессов немаловажным показателем сырья является содержание в них высокомолекулярных компонентов (смола и асфальтенов), гетероатомных соединений, которые часто приводят к дезактивации катализаторов [108].

Каталитический крекинг проводят при температурах 450 – 550 °С и давлениях 0,1 – 0,3 МПа в присутствии катализаторов. Выбор катализатора процесса играет немаловажную роль, так как от выбранного катализатора зависят выход и качество целевых продуктов, скорость протекания процесса. В основном в процессах превращения углеводородов в качестве катализаторов используются цеолиты [109]. В настоящее время преимущественно используется цеолитсодержащий микросферический катализатор (размер частиц 35 – 150 мкм), площадь поверхности которого составляет 300 – 400 м²/г [110]. Катализатор состоит из цеолита (до 30 %), нанесенного на аморфную алюмосиликатную матрицу. В качестве цеолитного компонента используются несколько типов цеолита, основным из которых является ультрастабильный цеолит Y, иногда с добавками цеолита ZSM-5, что позволяет увеличить выход и октановое число получаемых бензинов. Ряд компаний при изготовлении катализаторов дополнительно вводят в цеолит редкоземельные металлы. Кроме того, в катализаторах крекинга также содержатся добавки, которые уменьшают истирание катализатора [111, 112].

Компания «BASF» производит цеолитсодержащий катализатор RD-DMS-PM [113], который имеет следующие показатели: насыпная плотность 0,97 г/см³, удельная поверхность 91 м²/г, средний диаметр пор 10,1 нм, гранулометрический состав (мкм) 20 – 149. В качестве добавок авторы отмечают применение цеолитов ЦВМ (ОАО «АЗКиОС», г. Ангарск) и добавок для увеличения выхода олефинов фирмы «BASF».

В работе [114] авторами предложена технология изготовления микросферического катализатора «Октифайн». Предлагаемый катализатор содержит цеолит Y, представленный в различной катиондекатинированной форме, в частности HY, ReHY и ReY, и матрицу, состоящую из оксида алюминия, каолина и диоксида кремния.

В статье [115] сообщается о разработке гранулированного катализатора крекинга «Адамант», представленного двумя основными марками: «Адамант Супер» и «Адамант Экстра». «Адамант Супер» предназначен для переработки вакуумных газойлей с

максимальным выходом бензина и светлых продуктов. Цеолит ReHY, имеющий специально подобранный химический состав и микро-, мезопористую структуру, является основой катализатора. Цеолит устойчив к воздействию высоких температур, имеет низкую селективность по коксу и сухому газу и высокую селективность по бензину.

Одной из основных причин снижения активности (деактивации) катализатора является образование твердого коксоподобного продукта. Кокс является нежелательным продуктом процесса крекинга. Однако, его присутствие в некоторых количествах требуется для поддержания теплового баланса в реакционной системе, который достигается благодаря окислению кокса в регенераторе, протекающему с образованием тепловой энергии.

Металлы, гетероатомные соединения, содержащие серу и азот, которые присутствуют в сырье, также негативно влияют на активность и селективность используемых в процессе катализаторов. Переработка сырья с содержанием металлов превышающем 1 – 2 мг/кг приводит к снижению технологических показателей процесса крекинга. Для использования такого сырья необходимо применение специально разработанных каталитических систем, а также совершенствование процесса. Однако, максимально допустимое содержание металлов в сырье крекинга не должно превышать 10 мг/кг.

Наличие серы в сырье крекинга не только оказывает отрицательное влияние на катализатор, но и частично сера попадает (до 40 – 60 % отн. от исходного содержания) в получаемые продукты, тем самым существенно снижает их качество [116].

Глубокий каталитический крекинг

Процесс глубокого каталитического крекинга (Deep Catalytic Cracking – DCC) является продуктом групп компаний Stone & Webster, Научно-исследовательского института переработки нефти (Research Institute of Petroleum Processing – RIPP) и Sinopec International. DCC – процесс каталитического крекинга в псевдооживленном слое для избирательного крекинга различного сырья с целью получения легких олефинов [117].

В качестве сырья для производства пропилена и изоолефинов в процессе DCC используются различные виды сырья: бензиновые фракции, газойли термического крекинга, вакуумные газойли и кубовые остатки. Катализаторами для получения олефинов являются несколько видов патентованных катализаторов, в которых применяются различные типы цеолитов. Для максимального выхода пропилена RIPP разработала катализатор CRP-1, который имеет низкую активность, селективен по олефинам и замедляет реакции переноса водорода, а также обладает высокой гидротермической устойчивостью. Для получения изобутилена, изоамилена и пропилена RIPP разработала

катализаторы CS-1 и CZ-1, которые так же, как и CRP-1 замедляют перенос водорода и имеют низкую селективность по коксу.

Процесс проводят при высокой температуре в реакторе 550 – 565 °С, температура в регенераторе составляет 670 – 700 °С и давление составляет 0,07 – 0,1 МПа.

Продуктами данного процесса являются легкие олефины, высокооктановый бензин, легкий газойль, сухой газ ($C_1 - C_2$) и кокс [118].

Гидрокрекинг

Гидрокрекинг занимает ведущую роль в процессах производства топлив с высокой теплотой сгорания, сырья для нефтехимических производств и качественных смазочных материалов. Основным назначением процесса гидрокрекинга является производство гидроочищенных бензиновых фракций, товарных керосинов и дизельных топлив, а также сжиженных газов из более тяжелого нефтяного сырья, чем получаемые целевые продукты. Кроме того, если непрореагировавший остаток не возвращается в сырье гидрокрекинга, то он может использоваться в качестве высококачественного сырья или компонента сырья каталитического крекинга, коксования, пиролиза [119].

Процесс гидрокрекинга проводят при температуре 330 – 450 °С, давлении 5 – 30 МПа в присутствии водорода и катализаторов. Большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением 15 – 17 МПа. При гидрокрекинге протекают следующие основные процессы: гидроочистка, крекинг на катализаторе и гидрирование непредельных углеводородов.

В качестве катализаторов гидрокрекинга применяется цеолиты, щелочные металлы. Катализаторы гидрокрекинга сочетают активность крекинга и гидрогенизации в различных пропорциях для достижения необходимой глубины переработки конкретного сырья в желаемый продукт. Активность гидрогенизации достигается за счет использования металлических промоторов, нанесенных на носитель катализатора. Промоторами могут быть металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активации катализаторов гидрокрекинга используют также различные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные металлы [120].

Активность катализатора для процесса гидрокрекинга достигается подбором кислотности носителя катализатора. В качестве носителя применяются комбинации аморфного и кристаллического оксида алюминия, кремния или цеолит (молекулярное сито).

При выборе типа катализатора особое значение имеет возможность восстанавливать активность при регенерации.

Для процесса гидрокрекинга пригодны любое углеводородное сырье, в том числе бензиновые фракции первичных и вторичных процессов, прямогонные газойли, вакуумные газойли, каталитические газойли, газойли коксования, газойль висбрекинга, деасфальтизат. Кроме того, существуют установки для гидрокрекинга прямогонного и вакуумного остатков. Задачей данного процесса является удаление серосодержащих соединений, путем взаимодействия сернистых соединений с водородом, что приводит к образованию сероводорода. При этом получают около 90 % котельного топлива с содержанием менее 0,3 % мас. серы.

1.3 Промышленно-реализованные процессы переработки вакуумных остатков

С развитием нефтеперерабатывающей промышленности встает задача увеличения глубины переработки тяжелых нефтяных остатков, в которых сконцентрированы основные количества гетероатомных соединений и минеральных компонентов нефти. В связи с этим, роль вторичных процессов переработки нефтяных и газоконденсатных остатков атмосферной перегонки постоянно возрастает.

Процессы вторичной переработки нефтяных остатков можно условно разделить на два направления: преимущественное облагораживание (гидроочистка) без значительной деструкции углеводородных компонентов, либо глубокое разложение (гидрокрекинг) сырья с одновременным протеканием гидрогенолиза гетеросоединений.

Разрабатываемые вторичные процессы переработки углеводородного сырья имеют свои технологические особенности: типы катализаторов, способы ввода сырья, направления потоков, конструктивные составляющие блоков, обуславливающие выбор той или иной технологии для нефтеперерабатывающих заводов.

Процесс HУCAR

Гидровисбрекинг HУCAR представляет собой процесс переработки тяжелого углеводородного сырья. Условия термообработки аналогичны висбрекингу (температура 440 – 500 °С, давление 5 – 30 атм, продолжительность пребывания сырья в зоне реакции от 2 до 30 минут), и в присутствии водорода. Применение гидровисбрекинга позволяет увеличить глубину конверсии тяжелого сырья, получить маловязкий продукт.

Процесс проводят в трех реакторах: висбрекинга, гидродеметаллизации и гидрокрекинга. В первом реакторе – висбрекинга тяжелое сырье подвергается мягкому термическому крекингу в присутствии водорода, что позволяет получить продукты стабильнее, чем при обычном висбрекинге. Далее поток направляется в реактор деметаллизации, содержащий пористый катализатор, где удаляются примеси, металлы. После поток поступает в третий реактор гидрокрекинга, в котором, наряду с гидрокрекингом, претерпевает обессеривание и деазотирование [121].

Гидрокрекинг компании GHU™/ГОУ

Данный процесс направлен на повышение выходов светлых фракций на 25 % и снижение коксообразования, а также на облагораживание тяжелых нефтяных остатков [122]. Снижение рабочих температуры и давления достигается в результате оптимизации смешения водорода с остатком в различных точках. Так, при облагораживании тяжелой нефти при давлении 120 – 128 атм, и температуре 377 – 430 °С степень обессеривания составила 97 %, деазотирования – 53 %, деметаллизации – 98 %. Снижение коксообразования достигало 87 %, и степень деструкции смол до 88 % [123].

Процесс HCAT

Процесс компании Headwaters Technology Innovation Group (HTIG), основан на использовании «молекулярноразмерного» твердого нефтерастворимого катализатора на основе двух и более переходных металлов на алюмооксидном носителе, устойчивого к дезактивации [123]. HCAT имеет несколько преимуществ перед процессами с использованием катализаторов на носителе, таких как не дезактивирующий молекулярный катализатор, постоянное качество продукта, гибкость сырья, гибкая конверсия, более высокая пропускная способность реактора, простой двухфазный газожидкостный реактор [124].

Процесс LC-Fining

Процесс LC-Fining (компания Chevron Lummus Global) представляет собой процесс гидрирования, позволяющий обессеривать, деметаллизировать тяжелое нефтяное сырье, такое как атмосферные и вакуумные остатки, битуминозный песок. Катализатор в реакторе ведет себя подобно жидкости, что позволяет вводить и выводить его из реактора во время работы. Условия внутри реактора близки к изотермическим.

В процессе исходное сырье и водород нагреваются отдельно, а затем проходят через слой катализатора. Продукты из реактора поступают в высокотемпературный сепаратор высокого давления. Выходящий из сепаратора пар переходит в теплообменник, а затем в секцию для удаления конденсируемых продуктов и очистки. В данном процессе, конверсия сырья может достигать до 67 %, а степень обессеривания до 65 %. Хотя с помощью данного процесса не может быть достигнуто прямое превращение тяжелых остатков в «синтетическую нефть», но процесс может выступать в качестве первичной переработки [125, 126].

«Висбрекинг – ТЕРМАКАТ»

Эта современная технология позволяет получить из тяжелых нефтяных остатков от 88 до 93 % топливных дистиллятных фракций (бензиновая, дизельная).

При разработке технологии «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ» удалось выйти на управление сразу двумя параллельно происходящими процессами: термодеструкцией и термополиконденсацией. При этом конверсия происходит в пролонгированном режиме, а термополиконденсация – в отложенном режиме, благодаря этому достигается максимальный выход бензиново-дизельных фракций, а в качестве остатков получают дорожные битумы высокого качества и с заданными свойствами.

В зависимости от того, насколько велико содержание асфальтовых веществ и исходной нефти, выход битумов варьируется от 3 – 5 до 20 – 30 %. Если потребности в битумах нет, из остатков можно произвести либо вторичное котельное топливо, либо использовать их в качестве сырья для процессов гидрокрекинга и газификации [127,128].

Гидровисбрекинг

Процесс схож как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом, о чем свидетельствует название процесса. Процесс осуществляется без катализатора с рециркуляцией водорода при примерно тех же температурах и времени контакта, что и гидрокрекинг. Процесс протекает без большого коксообразования только при высоком давлении, поскольку при этом увеличивается растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакций гидровисбрекинга. Так, процесс гидровисбрекинга фирмы «Лурги» проводится при температуре 380 – 420 °С и давлении 12 – 15 МПа. Степень конверсии гудрона составляет 60 – 66 % мас. Процесс испытан в масштабе пилотной установки. Данных по их материальному балансу и качеству продуктов не сообщается [129,130].

Процесс гидрокрекинга CANMET

Процесс Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET) является методом первичной переработки тяжелого нефтяного сырья без использования катализатора. В ходе процесса сырье смешивается с циркулирующим водородом и гетерогенной добавкой, данная добавка представляет собой $Fe_2(SO_4)_3$, которая используется для промотирования процесса гидрирования и для снижения коксообразования в реакторе [131, 132].

Процесс MRH

Процесс Mild hydrocracking of residues (MRH) представляет собой процесс гидрокрекинга, предназначенный для облагораживания тяжелого сырья, содержащего большое количество металлов и асфальтенов, таких как вакуумные остатки и битум, и для получения преимущественно керосиновой и дизельной фракций. Реактор рассчитан для поддержания смешанной трехфазной суспензии: исходное сырье, порошковый катализатор и водород.

В процессе суспензию, состоящую из тяжелого нефтяного сырья и мелкодисперсного катализатора, предварительно нагревают в печи и подают в реакционную емкость, водород вводится со дна реактора и поднимается вверх через реакционную смесь, поддерживая суспензию катализатора в реакционной смеси. В верхней части реактора пары удаляются из суспензии, а водород и другие газы удаляются в сепараторе высокого давления. Жидкость, сконденсированная из пара, перегоняется, а затем направляется на вторичные очистные сооружения. Из нижней части реактора отводится суспензия, которая содержит катализатор с небольшим количеством фракции вакуумного газойля. Вакуумный газойль извлекают в секции разделения суспензии, а оставшийся катализатор и кокс подают в регенератор [133].

Процесс «EUREKA»

Процесс «EUREKA» представляет собой промышленно-реализованный процесс термического крекинга в системе реакторов полупериодического действия. Цель данного процесса заключается в получении ценных дистиллятных фракций и нефтяного пека из тяжелой нефти и вакуумных остатков. Технологические условия процесса: температура 430 °С, продолжительность составляет 50 минут. Первая установка была построена на нефтеперерабатывающем заводе Содегаура японской компании Fuji Oil в 1975 году.

Процесс проводят при пониженном парциальном давлении углеводородов, достигаемого за счет подачи пара в реакционную камеру, что позволяет поддерживать нефтяной пек в однородном жидком состоянии. Фракции, полученные при переработке процессом «EUREKA» используются в качестве сырья для каталитического крекинга Fluid Catalytic Cracking (FCC) или гидрокрекинга, а также сырья для производства олефинов и малосернистого мазута. Фракции с низкой температурой кипения смешиваются с легким газойлем и направляется на установку гидрообессериванию, где из смеси получают дизельное топливо.

Основными достоинствами данного термического процесса являются простота, надежность и малая стоимость аппаратных решений. При этом наблюдается увеличение глубины конверсии тяжелых вакуумных дистиллятов и повышение выхода средних дистиллятных фракций ($T_{\text{кип}} < 370$ °С) на 40 – 60 % [134, 135].

1.4 Лабораторные методы переработки гудронов

Разработка новых методов переработки тяжелых нефтяных остатков, нацеленных на увеличение выхода светлых фракций, а также снижение содержания гетероатомов в составе получаемых продуктов, является актуальной задачей в настоящее время. Известно значительное число работ, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья, в

которых предлагается использование различных каталитических добавок, отходов переработки пластика и биосырья и других методов подготовки и обработки сырья.

В работе [136] авторы в качестве донора водорода для процесса гидрообработки тяжелой нефтяного остатка использовали пластиковые отходы. В этом исследовании проведен термический крекинг вакуумных остатков с пластиковыми отходами при температуре 420 – 450 °С, давление водорода составляло 6 МПа. Показано, что при совместной обработке гудрона с пластиком при 420 °С выход средних дистиллятов повысился до 47 % мас., вследствие замедления реакций полимеризации, протекающих в процессе. Кроме того, применение пластиковых отходов при переработке вакуумного остатка помогает снизить коксообразование и повысить эффективность удаления металлов и асфальтенов.

Авторами работы [137] представлены результаты исследований по переработке гудрона в виде суспензии с измельченным прибалтийским горючим сланцем. Термическая обработка сырья проводилась в мягких условиях (5 МПа, 425 – 435 °С, объемная скорость подачи сырья составляла 1 – 2 ч⁻¹), при этом выход дистиллятных фракций составил: бензиновой (н.к. – 180 °С) – 12 % и дизельной (180 – 360 °С) – 44 % мас. Кроме того, содержащиеся в исходном гудроне V и Ni попадают в образующийся твердый коксообразный продукт на минеральной части сланца и выводятся из реакционной зоны.

В работе [138] исследован процесс термической обработки тяжелого нефтяного остатка в присутствии активирующей добавки (ферросфер зол ТЭЦ) и подсолнечного масла. Термолиз исходного сырья в присутствии добавок проводился при температуре 435 °С, продолжительность термообработки составляла 1 час. Авторы отмечают, что применение ферросфер и подсолнечного масла позволяет увеличить выходы дистиллятных фракций, так при термолизе смеси нефтяной остаток/ подсолнечное масло/ ферросферы в соотношении 82,8/7,2/10,0 % мас. выход фракции н.к. – 360 °С повышается с 27,5 до 60,4 % мас. При этом наблюдается снижение смол (в 3 раза ниже по сравнению с исходным сырьем).

Авторы [139] проводили крекинг вакуумного остатка в среде сверхкритической воды в присутствии различных оксидов металлов. В качестве таких добавок использовались наночастицы CeO₂, Co₃O₄ и MnO₂. Эксперименты по крекингу вакуумного остатка проводились в реакторе периодического действия, при температуре 450 °С и продолжительности процесса 60 минут. В работе было установлено, что эффективность нанокатализаторов при крекинге гудрона снижается в ряду CeO₂ > Co₃O₄ > MnO₂. Результаты экспериментов показали, что только применение CeO₂ позволило снизить содержание асфальтенов в составе жидких продуктов практически в 4 раза (по

сравнению с исходным содержанием асфальтенов) и замедлить коксообразование в 3 – 4 раза (в сравнении с термическим крекингом).

В работе [140] описывается термический крекинг вакуумного остатка в присутствии в реакционной зоне активирующего газа (азот). Как отмечают авторы, применение азота при проведении термического крекинга позволяет увеличить глубину переработки гудрона, а также проводить термообработку сырья при более низких температурах (428 – 435 °С), нежели которые используются в процессе висбрекинга.

Авторами работы [141] представлен паровой каталитический крекинг вакуумного остатка в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов. Показано, что использование дисперсного катализатора на основе молибдена приводит к увеличению атомного соотношения Н/С, также наблюдается снижение содержания сернистых соединений в составе жидких продуктов. Применение Fe – содержащего дисперсного катализатора позволяет повысить выход дистиллятных фракций, за счет высокой каталитической активности в процессах окислительного крекинга. Кроме того, применение дисперсных катализаторов позволяет снизить вязкость продуктов облагораживания в десятки раз (по сравнению с исходным гудроном).

Авторами [142] исследовалась гидрогенизационная переработка смеси гудрона и биомассы. В результате проведенных экспериментов установлено, что при содержании водорослей в смеси равном 10 % мас., выход дистиллятных фракций (н.к. –360 °С) составляет порядка 53 % мас.

В работе [143] проведены исследования термической деструкции смеси вакуумного остатка и первичной каменноугольной смолы без и в присутствии каталитических добавок Fe₃O₄ и β-FeOOH. Авторы отмечают, что применение одноразовых, относительно дешевых каталитических добавок в процессах термической деструкции, является эффективным решением.

Авторами [144] представлен процесс коксования вакуумного остатка с использованием адсорбентов на основе цеолита, модифицированного ксерогелем оксида ванадия. Целью данного процесса является снижение содержания металлов, серы, а также увеличение выхода кокса. В результате процесса коксования выход кокса составил порядка 36 % мас.

В работе [145] авторы проводили термокаталитическую обработку вакуумного остатка в реакторе закрытого типа. В качестве катализаторов использовались полученные *in situ* и коммерческий Al₂O₃, а также буровой шлам. В этом исследовании сообщается о высокой степени конверсии вакуумного остатка в жидкий продукт. Наночастицы, особенно полученные *in situ*, вносили вклад в высокое газообразование и не позволяли

ингибировать образование кокса. Однако, при оптимальной концентрации бурового шлама (10 мас. %) устанавливался баланс между скоростью образования прекурсора коксоподобного твердого продукта и его адсорбцией на шламе.

Авторы исследования [146] проводили совместную обработку масла ятрофы, вакуумного остатка и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) при атмосферном давлении, температуре 450 ± 5 °С и продолжительности процесса 30 минут. При совместном крекинге вакуумного остатка и ПЭВП в присутствии катализатора ZSM-5, приводит к образованию 33 % олефинов, которые отсутствовали в жидких продуктах термического крекинга. В случае совместного крекинга масла ятрофы и вакуумного остатка в присутствии катализатора ZSM-5 удается увеличить выход жидкости, а также приводит к образованию углеводородов бензиновой (37 %) и дизельной (35 % мас.) фракции. Также авторами было отмечено, что использование катализатора оказывает положительное влияние на рН в жидких продуктах каталитического крекинга.

Авторами [147] представлен окислительный крекинг вакуумного остатка с водяным паром на катализаторах NiK/CeZr–Al. В работе показано, что тяжелые компоненты гудрона эффективно разлагаются на более легкие углеводороды путем окислительного крекинга на фазе $\text{Ce}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$ в катализаторах NiK/CeZr–Al. Наибольший выход жидких продуктов был получен на катализаторе, содержащем 10 % мас. $\text{Ce}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$.

В работе [148] для снижения содержания асфальтенов в составе гудрона авторы проводили обработку ультразвуком при разной продолжительности (от 15 до 90 минут). Ультразвуковая кавитация представляет собой новый метод интенсификации крекинга асфальтенов, присутствующих в тяжелых вакуумных остатках. Обработку гудрона проводили с низкочастотным (24 кГц) высокоинтенсивным ультразвуком при атмосферном давлении и температуре окружающей среды в реакторе периодического действия. В результате работы показано, что содержание асфальтенов в гудроне снизилось на 48 % отн. (по сравнению с исходным содержанием).

В работе [149] авторами проводилась обработка вакуумного остатка в среде сверхкритической воды без добавления кислорода с целью получения максимального количества легкой нефти. Для снижения коксообразования, термообработка проводилась при температуре 420 °С, продолжительность процесса составляла 60 минут. Результаты эксперимента показали, что увеличение атомного отношения Н/С в жидком продукте, являются следствием образования водорода в результате реакций конденсации, а не из воды, поскольку кислородсодержащая группа (-ОН) не обнаружена.

Авторами [150] проведены эксперименты термического крекинга нефтяного гудрона в смеси с 20 мас. % растворителем – донором водорода (дигидрофенантрен).

Температура процесса варьировалась в интервале 390 – 450 °С, продолжительность составляла около 4 ч. При сравнении полученных результатов с соответствующими данными термического крекинга без добавления растворителя, было установлено, что присутствие растворителя позволяет увеличить максимальный выход дистиллятных фракций примерно на 10 – 15 мас. %, а также проводить термообработку в более жестких условиях, сохраняя при этом вязкость остаточной фракции нефти (гудрона).

В работе [151] авторы применяют кислородсодержащие отходы производств биотоплив, таких как ацетон, глицерин, метанол и их смеси. Каталитический крекинг проводился при температуре 500 °С, в качестве катализаторов применялись микросферические цеолитсодержащие катализаторы в количестве до 10 мас. % на сырье. Авторами отмечается, что в присутствии глицерина и ацетона наблюдалось увеличение выхода бензина на 3,1 и 4,5 % соответственно относительно выхода бензина крекинга без добавок. Кроме того, использование отходов производств биотоплив в качестве добавок к сырью каталитического крекинга позволит решить проблему утилизации отходов, но и получить дополнительные количества пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, которые являются ценным сырьем для нефтехимического синтеза.

В работе [152] авторами предлагается использовать смесь гудрона и соединения с двойной связью (касторовое масло) в качестве сырья для производства активированного угля, поскольку соединение образует стабильную мезофазу при высокой температуре, что позволяет полимеризовать ароматические соединения в гудроне. В результате полимеризации образуется смола с различной степенью ароматизации, дальнейший пиролиз которой позволял получать активированный уголь.

В работах [153, 154] авторами проведены исследования по совместной термической обработке гудрона в присутствии рапсового масла, а также их смеси с водой. Было показано, что висбрекинг смеси вакуумного остатка и рапсового масла позволяет снизить кинематическую вязкость остаточного продукта. При этом изменение стабильности и плотности продукта не наблюдалось. Добавление воды в реакционную зону позволило получить дополнительные количества дистиллятных фракций, их содержание увеличилось на 15 % мас. по сравнению с термообработкой гудрона без добавок.

Авторами [155] представлена совместная гидроконверсия смеси гудрона и резиновой крошки (соотношение 1:1) в присутствии ультрадисперсных катализаторов, полученных *in situ*. Прекурсорами катализатора являлись водные растворы парамолибдата аммония, нитрата никеля и нитрата кобальта, а также смеси этих растворов. Авторы отмечают, что при гидроконверсии смеси резины и гудрона при использовании ультрадисперсных катализаторов выход дистиллятных продуктов увеличивается, при этом

замедляется образование побочных продуктов (газы, продукты уплотнения). Максимальный выход светлых фракций (н.к. – 350 °С) достигался при использовании двухкомпонентного катализатора (Mo + Ni) и составлял 43,1 % мас.

1.5 Постановка задач исследования

Обобщая данные литературного обзора, следует отметить, что в связи с существующей тенденцией по утяжелению сырья и высоким спросом на моторное топливо возникает потребность в вовлечении в нефтепереработку тяжелых нефтяных остатков, количество которых постепенно увеличивается. Однако, переработка вакуумных остатков основными промышленными процессами (висбрекинг, коксование, получение нефтяных битумов и т.д.) сопряжена с рядом проблем, связанных с высоким содержанием высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены). Асфальтены, являясь одним из самых сложных компонентов тяжелых нефтяных фракций, имеют большую молекулярную массу и состоят из ароматических углеводов с высоким содержанием гетероциклических и гетероатомных соединений. Кроме того, асфальтены, содержащиеся в значительных количествах в гудронах, являются причиной образования кокса и дезактивации дорогостоящих каталитических систем, применяемых в переработке. Коксоподобный продукт откладывается в змеевиках печи, колонне фракционирования и для удаления его из оборудования часто требуется химическая или механическая обработка, что значительно повышает эксплуатационные расходы. При этом, сернистые соединения, образованные при деструкции асфальтенов накапливаются в составе дистиллятов, что приводит к дополнительным затратам на облагораживания данных фракций, а также дезактивации катализаторов. Таким образом, возникает необходимость в проведении исследований состава, структуры и свойств смол, асфальтенов, сернистых соединений, поиск методов воздействия на них, а также разработки дополнительных методов облагораживания гудронов, которые позволят получать дополнительные количества легких и средних фракций.

Одними из таких методов, могут быть термические процессы преобразования вакуумных остатков – варианты висбрекинга, коксования. Эффективность данных процессов можно повышать, используя разные добавки, которые могут быть как прекурсорами катализаторов, так и изменять физические и химические свойства компонентов гудронов. Наиболее перспективными являются углеводородрастворимые добавки (дикумилпероксид, дидодеканоил пероксид), способные ускорять радикально-цепные реакции крекинга нефтяного сырья. С другой стороны, в качестве добавок можно использовать относительно дешевые соли металлов и широко распространенные в природе минералы. В качестве подобных могут рассматриваться соли кальция, как одного

из самых распространенных металлов, соли которого (ацетаты, формиаты) имеют относительно невысокую стоимость, кальцийсодержащие минералы (карбонаты) повсеместно распространены. Подобные добавки могут применяться в качестве реагентов, продукты термического распада которых, вступая в реакции взаимодействия с продуктами деструкции гудронов значительно изменяют баланс протекающих реакций, а с другой стороны выступать в качестве поверхности, на которой протекает накопление продуктов конденсации смолисто-асфальтовых компонентов, что приводит к увеличению атомного отношения Н/С в продуктах крекинга и способствует увеличению выхода светлых фракций.

Таким образом, для разработки ресурсоэффективных процессов важное значение имеет информация о составе и структуре высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелых высокосернистых остатков и направленности превращений их серосодержащих фрагментов в процессах термокрекинга в присутствии иницирующих добавок. В связи с этим, целью работы являлось исследование состава и выявление основных закономерностей трансформации серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтовых высокосернистых нефтяных остатков в процессе иницированного крекинга.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить закономерности термических превращений компонентов высокосернистых нефтяных остатков в различных условиях (температура, продолжительность процесса, природа и количество добавки);
2. Установить характерные изменения компонентного состава продуктов крекинга нефтяных остатков в присутствии углеводородрастворимых радикалообразующих добавок (дикумилпероксид, дидодеканоил пероксид), гетерогенных твердофазных добавок (карбонат и ацетат кальция);
3. Выявить закономерности трансформации серосодержащих фрагментов смолисто-асфальтовых компонентов нефтяных остатков, пути накопления производных тиофена в составе жидких продуктов крекинга;
4. Рассчитать константы скоростей образования и деструкции производных тиофена в жидких продуктах крекинга высокосернистых нефтяных остатков в различных условиях.

2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись гудрон Омского НПЗ (ОГ), мазут Новокуйбышевского НПЗ (НМ), а также гудрон, полученный из нефти Зюзеевского месторождения (ЗГ).

Гудрон Омского НПЗ является сернистым гудроном, содержание серы составляет 1,80 % мас. Достаточно низкое значение $H/C = 1,54$ указывает на то, что в составе данного гудрона содержится значительное количество циклических и ароматических структур. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ составляет 34,2 % мас.

Мазут Новокуйбышевского НПЗ является высокосернистым ($S_{\text{общ}} - 3,04$ % мас.). Содержание высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены) в данном объекте исследования составляет 39,3 % мас. Количество дизельной фракции (200-360 °С) не превышает 1,4 % мас.

В составе гудрона, полученного из нефти Зюзеевского месторождения, содержится асфальтенов 20,5 % мас., что является одной из отличительных характеристик данного объекта исследования. Содержание гетероатомов составляет более 8,86 %, при этом основное количество приходится на серу – 6,43 % мас. Низкое атомное отношение H/C (1,41) свидетельствует о высокой доле ароматических структур в составе молекул основных компонентов (масла, смолы и асфальтены) гудрона.

Различное содержание асфальтенов в гудронах обусловлено природой и химическом составом товарных нефтей, перерабатываемых на НПЗ. Различная коксуемость по Конрадсону связана с исходным содержанием асфальтенов в гудроне (чем больше содержание асфальтенов, тем больше образуется углеродистого остатка). Основные физико-химические характеристики гудронов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатель	ОГ	НМ	ЗГ
Элементный состав, мас. %			
Углерод	85,49	82,28	81,56
Водород	10,99	10,73	9,58
Сера	1,80	3,04	6,43
Азот	0,56	0,19	0,84
Кислород	1,16	3,76	1,59
H/C	1,54	1,56	1,41
Фракционный состав, мас. %			
$T_{н.к.}$	500,0	343,0	474,0
200-360	0,0	1,4	0,0
360-500	0,0	77,9	0,0
>500	100,0	207	100,0

Вещественный состав, мас. %			
Масла	65,8	60,7	41,7
Смолы	33,1	33,6	37,8
Асфальтены	1,1	5,7	20,5
Молекулярная масса, а.е.м.			
Смолы	639	600	655
Асфальтены	2142	718	1552
Коксуемость	14,02	13,59	24,15
T _{пл}	68,3	58,9	107,2

Определение физико-химических характеристик исходных гудронов выполнены в аккредитованной испытательной лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН. Для установления физико-химических параметров исходных гудронов проводились следующие анализы:

- содержание смол и асфальтенов, СТО 1246–2011, ИХН СО РАН;
- содержание серы по ГОСТ Р 51859-2002;
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99;
- коксуемость по Конрадсону по ГОСТ 19932-99.

Радикалообразующие добавки

В работе проводились исследования влияния радикалообразующих добавок на состав продуктов крекинга гудронов. В качестве таких добавок применялись органические пероксиды с различным строением, составом и физико-химическими свойствами.

Органические пероксиды являются производными пероксида водорода, в которых один или оба водородных атома замещены органическими радикалами. Данная группа соединений является нестабильной: органические пероксиды способны подвергаться термическому разложению при высоких или низких температурах в зависимости от их структуры, это обусловлено наличием слабой пероксидной группы –O–O–, которую содержат эти вещества. Невысокая температура разложения органических пероксидов позволяет использовать их в качестве инициаторов в широком диапазоне температур. В мягких условиях пероксиды могут реагировать аналогично соответствующим кислородсодержащим соединениям, причем пероксидная группа остается незатронутой. В более жестких условиях, при повышенной температуре, в присутствии концентрированной серной кислоты или катализаторов пероксидная связь разрывается, и молекула расщепляется на несколько свободных радикалов или ионов. Разложение органических пероксидов обычно сопровождается выделением теплоты, при большой концентрации может протекать со взрывной скоростью [156].

Применение радикалообразующих добавок при крекинге гудронов обусловлено их способностью генерировать свободные радикалы при невысоких температурах, тем самым

способствуя облегчению инициирования радикально-цепных реакций крекинга углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. Таким образом, введение радикалообразующих добавок в реакционный объем позволит увеличить глубину переработки тяжелого углеводородного сырья и повысить выход ценных дистиллятных фракций [157 – 162].

В данной работе в качестве радикалообразующей добавки применялся дикумилпероксид (ДКП) фирмы *Acros Organics*, *CAS number* 80-43-3, концентрация основного вещества составляла 99 % мас.

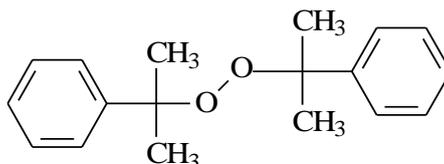


Рис. 2.1 – Структурная формула дикумилпероксида

Физико-химические свойства: брутто-формула – $C_{18}H_{22}O_2$; молекулярная масса дикумилпероксида составляет 270,37 а.е.м.; плотность 1020 – 1190 кг/м. В воде дикумилпероксид практически не растворим, однако данное вещество хорошо растворимо в углеводородах, что позволяет использовать его в качестве инициирующей добавки при крекинге гудронов.

Второй радикалообразующей добавкой являлся дидодеканоил пероксид (ДДП) (*Acros Organics*, *CAS number* 105-74-8, концентрация 99 % мас.).

Дидодеканоил пероксид является органическим пероксидом линейного строения, который представлен брутто-формулой $C_{24}H_{46}O_4$. Структурная формула представлена ниже.

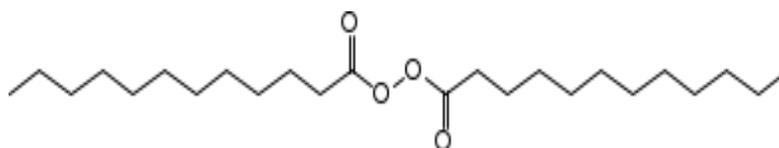


Рис. 2.2 – Структурная формула дидодеканоил пероксида

Основные физико-химические характеристики и свойства дидодеканоил пероксида: молекулярная масса ДДП составляет 398,63 а.е.м.; кажущаяся плотность 400 кг/м³. Данный пероксид имеет низкую температуру плавления 54 °С. Дидодеканоил пероксид является термически неустойчивым веществом, температура начала заметного экзотермического разложения 56 °С.

Твердофазные добавки

В данной работе в качестве гетерогенных твердофазных добавок использовали карбонат и ацетат кальция. Карбонат кальция применяется в таких процессах, как паровая

газификация и пиролиз углей, опилок, рисовой шелухи; отжиг сухих осадков сточных вод и т.д. [163–165]. Кроме того, результаты экспериментов с применением окислов, гидроокисей и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов показали отличные результаты при обессеривании нефтяного кокса [166]. Автор отмечает, что наличие солей кальция при коксовании нефтяных остатков способствует переходу серы в твердые продукты в виде сульфида кальция. Известно, что при совместной термической обработке углеводородного сырья и CaCO_3 последний распадается с образованием углекислого газа и оксида кальция [167]. Оксид кальция может взаимодействовать с сероводородом и диоксидом серы, образующимися при крекинге сернистых соединений, присутствующих в сырье. В результате образуются сульфид и сульфат кальция, снижается общее содержание серы в газообразных и жидких продуктах крекинга. CO_2 замедляет образование газообразных продуктов и при растворении в жидких продуктах крекинга снижает их вязкость, что позволяет уменьшить скорость конденсации смолисто-асфальтеновых компонентов в кокс [168]. При термическом разложении ацетата кальция ($> 160\text{ }^\circ\text{C}$) образуется карбонат кальция и ацетон. Известно, что присутствие ацетона в реакционной среде позволяет снизить вязкость жидких продуктов крекинга при термической переработке нефтяных остатков [169] и иных видов органического сырья [170]. Взаимодействие высокомолекулярных компонентов сырья с группой CO , входящей в состав ацетона, замедляет развитие реакций их конденсации и препятствует процессам структурирования образовавшегося кокса.

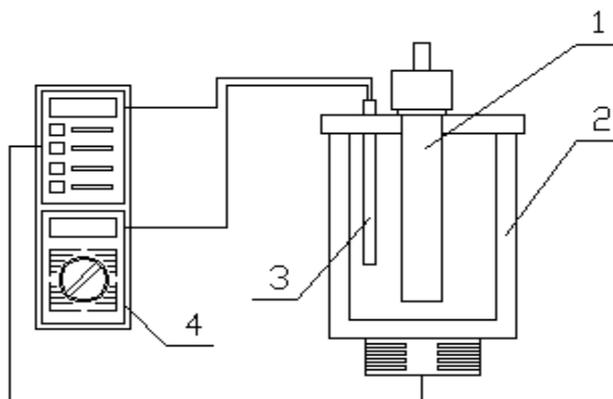
2.2 Физико-химические методы исследования

2.2.1 Крекинг объектов исследования

Термический крекинг нефтяных остатков проводили в реакторах-автоклавах с внутренним объемом 12 см^3 . Масса навески объектов исследования составляла 7 г. Температура при проведении крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ составляла 400, 450, 500°C , продолжительность 15, 30, 45, 60, 90 и 120 минут. Термическую обработку гудрона Омского НПЗ и гудрона, полученного из нефти Зюлеевского месторождения, проводили при температуре 500°C , продолжительность крекинга составляла 15, 30, 45 и 60 минут. Схема лабораторной установки представлена ниже (схема 2.3).

Перед началом проведения термической обработки объектов исследования на аналитических весах регистрировалась масса реактора-автоклава без образца и масса реактора с навеской гудрона, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона по потере массы реактора после дегазации продуктов крекинга устанавливали выход газообразных продуктов крекинга. Далее отбирали жидкие продукты крекинга, реактор промывали трихлорметаном (хлороформом). Полученная

разность масс реактора до крекинга и после удаления газообразных и жидких продуктов крекинга являлась массой твердого продукта крекинга (кокса).



1 – реактор, 2 – печь, 3 – термопара, 4 - блок управления

Рис 2.3 – Схема лабораторной установки для крекинга

Крекинг гудронов в присутствии дикумилпероксида (ДКП) и дидодеканоил пероксида (ДДП) проводили в реакторах, объем которых составлял 12 см^3 . Масса навески гудронов, загруженных в реактор составляла 7 г. Количество применяемой добавки составляло 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,5 % мас. от массы навески объекта исследования. Крекинг проводили при оптимальных условиях, которые были установлены в работе [171]. Температура процесса крекинга для остатков составляла $500 \text{ }^\circ\text{C}$, а продолжительность для мазута Новокуйбышевского НПЗ – 30 минут, для гудрона Омского НПЗ – 45 минут, а для гудрона Зюлеевской нефти – 15 минут.

Эксперименты по термической обработке нефтяных остатков в присутствии твердофазных добавок: карбоната кальция (CaCO_3) и ацетата кальция ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$), также проводили в реакторах-автоклавах, объем которых составлял 12 см^3 . Навеска, подготовленная к крекингу, равнялась 7 г. Процесс термообработки проводили в таких же условиях, что и эксперименты в присутствии радикалообразующих добавок.

Количество добавки карбоната кальция для каждого образца определялось согласно молярному отношению кальция к сере: 1:50, 1:40, 1:30, 1:10 и 1:1. Так для мазута Новокуйбышевского НПЗ навеска карбоната кальция составляла 0,19; 0,24; 0,33; 0,95; 9,50 % мас. от массы навески объекта исследования. Для гудрона Омского НПЗ навеска карбоната кальция составляла 0,11; 0,14; 0,19; 0,56; 5,61 % мас. от массы навески объекта исследования.

Количество добавки ацетата кальция для каждого образца определялось также согласно молярному отношению кальция к сере: 1:50, 1:40, 1:30, 1:10 и 1:1. Так для мазутаа Новокуйбышевского НПЗ навеска ацетата кальция составляла 0,33; 0,42; 0,56; 1,67; 16,70 % мас. от массы навески объекта исследования. Для гудрона Омского НПЗ

навеска ацетата кальция составляла 0,19; 0,25; 0,32; 0,97; 9,75 % мас. от массы навески объекта исследования. При крекинге гудрона, полученного из нефти Зюзеевского месторождения навеска ацетата кальция составляла 0,56; 0,71; 0,88; 1,18 % мас. от массы навески объекта исследования.

Экспериментальная работа по термическому крекингу нефтяных остатков с применением добавок и при их отсутствии, а также анализ продуктов проводился согласно схеме, представленной ниже (рис. 2.4).

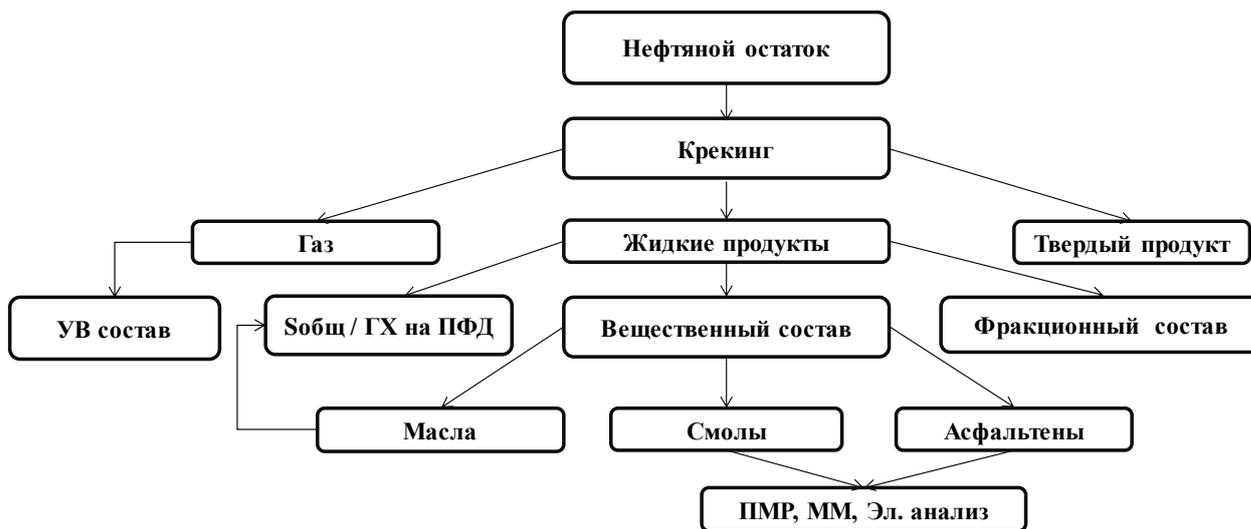


Рис 2.4 – Схема эксперимента

2.2.2 Определение вещественного состава остатков и жидких продуктов крекинга

Навеску 3 г мазута, гудрона или жидких продуктов крекинга разбавляли 40 – кратным по массе количеством гексана и тщательно перемешивали. Для количественного осаждения асфальтенов смесь оставляли стоять в темном месте в течение 24 часов. Далее, в коническую воронку ($V = 150$ мл) помещали фильтр «синяя лента», раствор пробы в гексане фильтровали через бумажный фильтр.

Затем осадок при помощи гексана промывали до тех пор, пока растворитель не будет стекать совершенно прозрачным и после испарения на фильтровальной бумаге не останется масляного пятна. Полученный фильтрат, содержащий смолы и масла, называют мальтенами.

После этого фильтр сворачивали, помещали в аппарат Сокслета для удаления соосажденных смол и масел. В колбу экстракционного аппарата наливали гексан и промывали фильтр до тех пор, пока растворитель не будет стекать бесцветным. Полученные мальтены объединяли с фильтратом, получившемся при фильтровании раствора через бумажный фильтр. Для извлечения асфальтенов с бумажного фильтра проводили их экстрагирование хлороформом. Для этого предыдущую колбу заменяли новой колбой, заполняя ее хлороформом и, наблюдали пока не растворятся все

асфальтены и растворитель не будет стекать в колбу бесцветным. Получившийся раствор асфальтенов отгоняли на роторном испарителе. После этого переносили асфальтены в бюкс и сушили при комнатной температуре. Полученные асфальтены должны быть хрупкими и блестящими и черно-коричневого цвета. После чего их взвешивали и рассчитывали выход асфальтенов.

Раствор мальтенов, полученный после фильтрации и промывания гексаном, отгоняли на роторном испарителе. Полученные мальтены оставляли для отделения масел и смол. Для этого в аппарат Сокслета помещали ватный диск и активированный силикагель. Верхний слой силикагеля смачивали гексаном и наносили на силикагель концентрат мальтенов. В круглодонную колбу вместимостью 500 см³ наливали гексан объемом 200 см³. Помещали аппарат на песчаную баню и экстрагировали масла до тех пор, пока из аппарата Сокслета в колбу не будет стекать чистый растворитель гексан. Затем заменили колбу с экстрактом гексана на чистую круглодонную колбу 500 см³ и заливали в нее спирт-бензольную смесь 1:1. Спирт-бензольный экстракт, содержащий смолы, отгоняли на роторном испарителе. Полученный остаток раствора, содержащий смолы, переносили во взвешенный бюкс и сушили до полного удаления остатков растворителя при комнатной температуре и взвешивали полученный продукт.

2.2.3 Определение фракционного состава гудронов и жидких продуктов крекинга

Фракционный состав жидких продуктов крекинга проводили методом газожидкостной хроматографии. Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с кварцевой капиллярной колонкой 30 м×0,22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Прибор оснащен пламенно-ионизационным детектором (ПИД), линейное повышение температуры составляло от 45 до 290 °С, скорость нагрева термостата колонки – 15 град/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограмм на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200 – 360 °С) фракцию проводили по временам удерживания н-алканов: ундекана (C₁₁, температура кипения 196 °С) и генэйкозана (C₂₁, температура кипения 356 °С), пристана и фитана, которые по времени удерживания выходят в виде пика-наездника для алканов C₁₇ и C₁₈, соответственно. Сумма площадей пиков до ундекана включительно рассчитывалась как бензиновая фракция, а сумма пиков после ундекана до C₂₁ включительно – дизельная фракция.

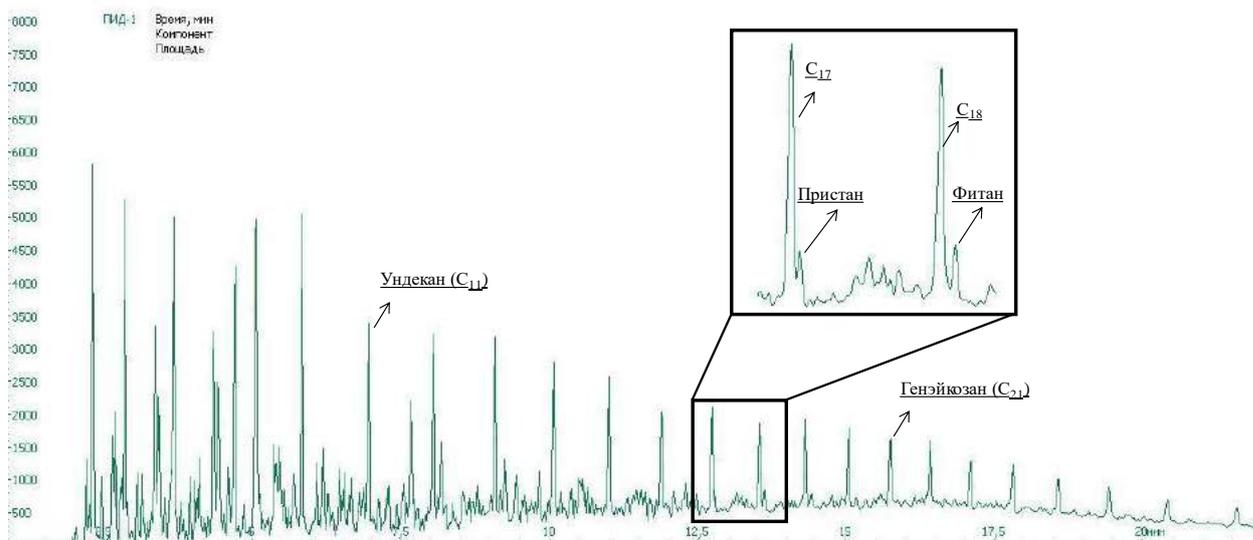


Рисунок 2.5 – Хроматограмма жидких продуктов крекинга НГ в присутствии карбоната кальция

2.2.4 Определение содержания серы в продуктах крекинга гудрона методом рентгенофлуоресцентного анализа

Определение содержания серы в продуктах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,0002 % до 5 %.

Анализатор предназначен для количественного определения серы в углеводородах, таких как дизельное топливо, нефть, бензин, керосин, смазочные масла, мазут, гидравлические масла, реактивное топливо и любые дистиллятные нефтепродукты.

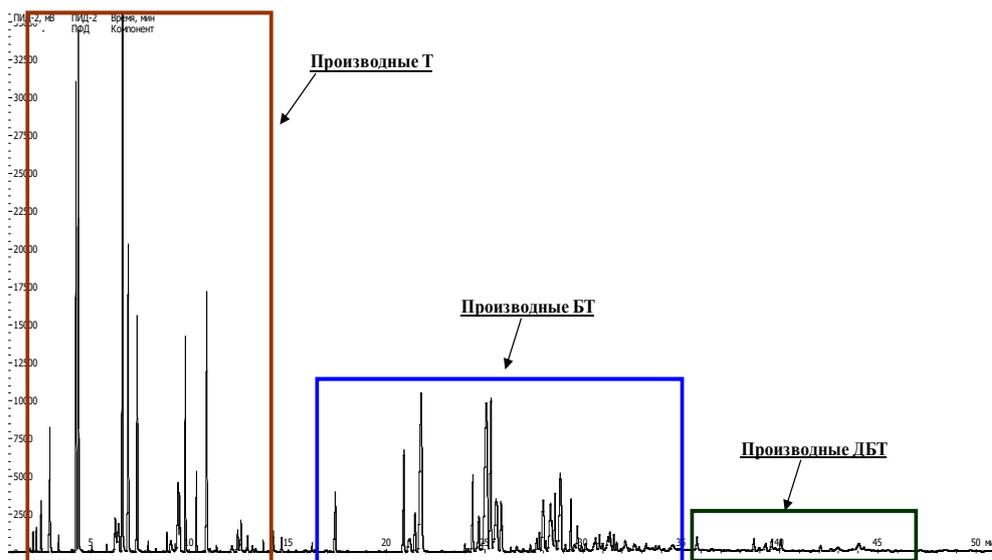
Предел повторяемости единичных измерений (допускаемое расхождение результатов двух последовательных измерений при доверительной вероятности $P=0,95$) должен определяться формулой $0,02894 (C + 0,06544)$, % в диапазоне измерений от 0,01 % до 5 %, и формулой $(0,0004 + 0,03 C + 14 C^2)$, % в диапазоне измерений от 0 до 0,01 %, где C – массовая доля серы, %. Пределы допускаемой погрешности от 0,03–0,15 %.

Сущность данного метода заключается в измерении интенсивности флуоресцентного излучения серы, возбуждаемого при облучении исследуемой пробы образца рентгеновскими лучами. В результате полученные значения общего содержания серы в процентах по массе сравниваются с результатами измерения калибровочных образцов. Время анализа составляет около 2 – 4 мин [172].

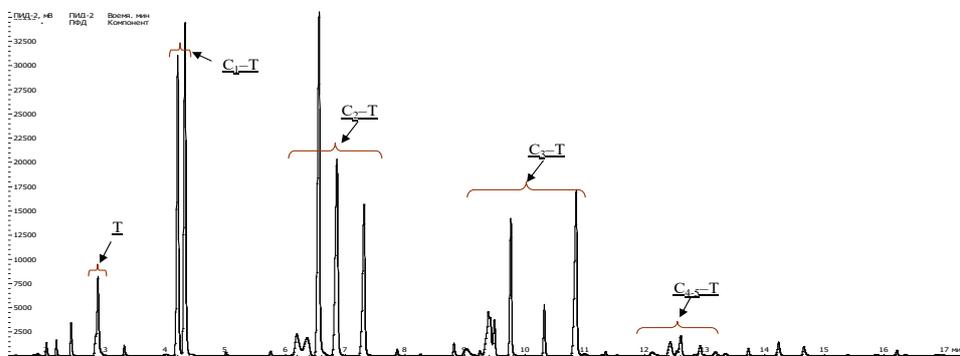
2.2.5 Определение группового состава сернистых соединений масел

Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0,22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-

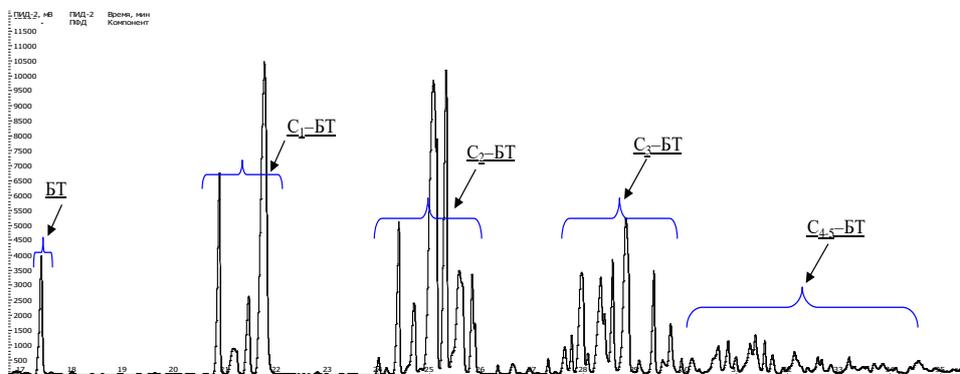
фотометрический детектор (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания (рис. 2.6) индивидуальных соединений (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные. Количественное содержание сероароматических соединений и их производных определялось путем пересчета суммы площадей идентифицированных пиков (в % отн.) на общее содержание серы в исследуемом образце (в % мас.).



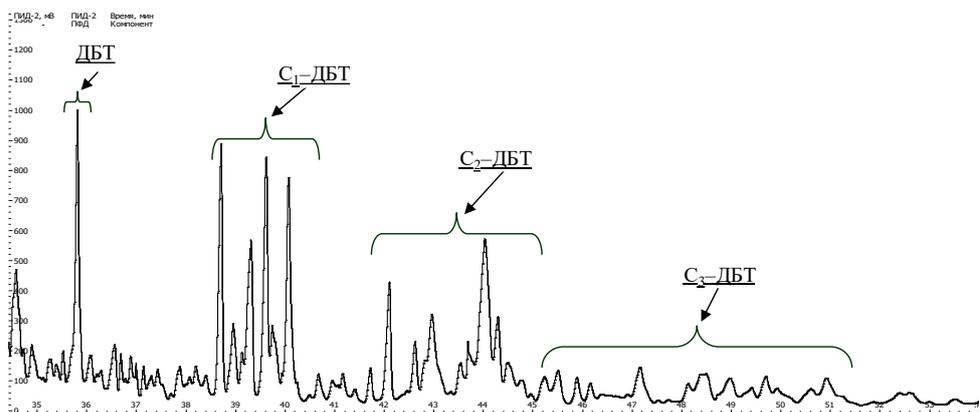
Общий вид хроматограммы



Производные тиофена



Производные бензотиофена



Производные
дибензотиофена

Рисунок 2.6 – Хроматограмма сернистых соединений

2.2.6 Структурно-групповой анализ

Нефти и выделенные из них асфальтено-смолистые компоненты подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по методике [173, 174 – 176], разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР спектроскопии.

Содержание С, Н, N, О определяли на автоматическом элементном анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Италия). Диапазон измерения 0,1 – 100%. Точность определяется содержанием элемента в образце и колеблется от 0,01 до 0,5 %.

Молекулярные массы веществ измеряли криоскопией в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе “Крион”.

Спектры ПМР регистрировали на Фурье-спектрометре *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия), растворителем являлся дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан при 1 % – ной концентрации смол и асфальтенов [171, 176].

Использующиеся ниже обозначения найденных структурных параметров идентичны применявшимся в работах [175, 176]; в основном они сводятся к следующим: C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положениях к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно;

f_a , f_n и f_p – доли углеродных атомов в ароматических, нафтеновых, парафиновых структурных фрагментах;

K_o – общее число колец, K_a и K_n – количества ароматических и нафтеновых циклов. Аналогичные параметры средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками.

C^* – общее число атомов углерода в блоке;

m_a – среднее число структурных блоков в молекуле;

σ_a – степень замещенности периферических атомов углерода в ароматических ядрах.

Построение средних структур молекул асфальтенов и расчет их минимальной стерической энергии проводились с помощью, разработанной в ИХН СО РАН программы [179].

2.2.7 Метод ПМР - спектроскопии

^1H -ЯМР спектры определялись на Фурье-спектрометре *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия), в дейтерохлороформе при температуре не ниже 60 °С. Для устранения влияния концентрационной зависимости характеристик спектров ПМР результаты интегрирования полос экстраполировали к бесконечному разведению растворов.

На основе ПМР спектров исследуемых образцов определяли относительное содержание атомов водорода в различных структурных фрагментах. Область α на ПМР-спектре, соответствует сигналам протонов CH -, CH_2 -, CH_3 -групп, находящихся в α -положении к ароматическому кольцу. Область β соответствует сигналам метиленовых и метиновых протонов в алкильных цепях и нафтеновых циклах, находящихся в β – положении к ароматическому кольцу, а область γ – сигналам протонов более удаленных от ароматического кольца метильных групп [181,182]. Данные по распределению протонов между ароматическими фрагментами и группами CH_3 , CH_2 , CH в α -положении к ароматическому ядру, группами CH_2 и CH в β -положении, а также CH_3 в γ -положении использовались для структурно-группового анализа. ПМР-спектр представлен на рисунке 2.7.

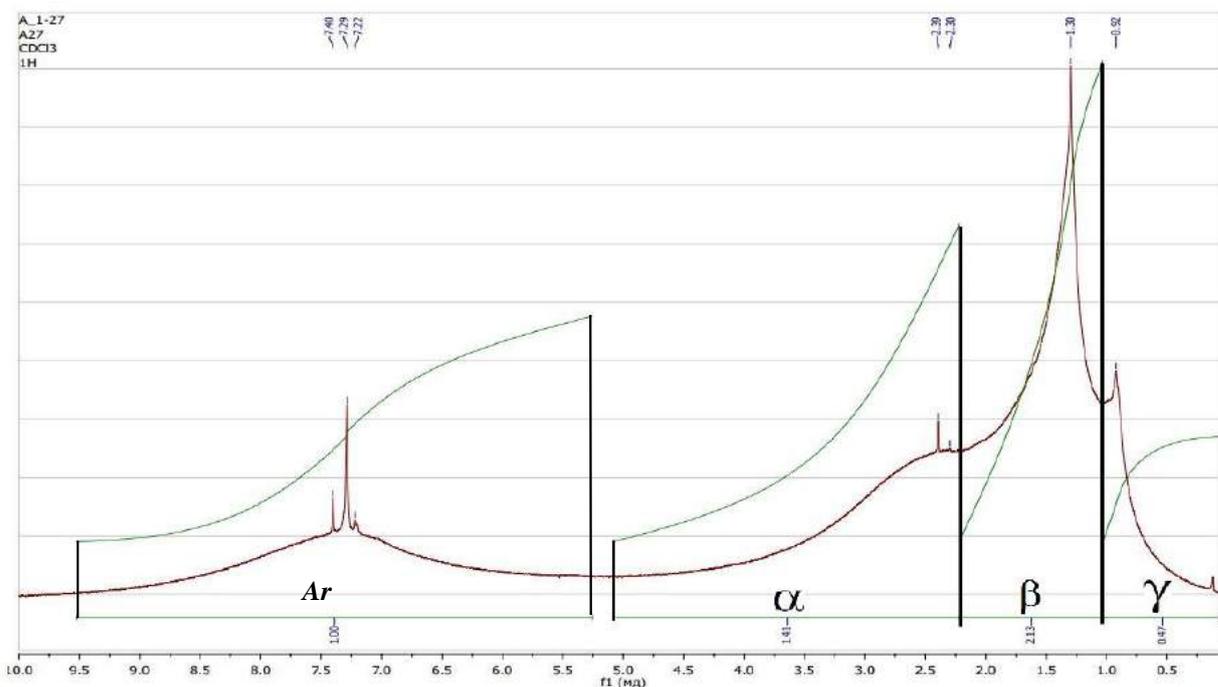


Рисунок 2.7 – ПМР – спектр асфальтенов гудрона Зюзеевской нефти в присутствии дидодеканоил пероксида

2.2.8 Определение молекулярной массы смол и асфальтенов методом криоскопии

Молекулярные массы молекул смол и асфальтенов определяли криоскопическим методом в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе “Крион”. Навеску 7 г нафталина загружали в ячейку. Закрывали крышкой и после охлаждения ячейки до комнатной температуры в медном блоке, взвешивали на весах. По разности масс пустой и заполненной ячейки находим массу нафталина с точностью до 0,0001 г. После этого ячейку полностью собирали и герметизировали с помощью накидного фланца и гайки.

Собранную ячейку помещали в печь предварительного нагрева и выдерживали ее до полного плавления нафталина. Затем ячейку переставляли в измерительный блок, закрывали крышкой и включали перемешивание, производили запись кривой кристаллизации. Таким образом, проводили измерения 3 – 5 раз. Далее, ячейку охлаждали в медном блоке до 30 – 40 °С, снимали гайку и накидной фланец, осторожно снимая тефлоновую крышку, и помещали в ячейку навеску вещества. Закрытую крышкой ячейку снова взвешивали и по разности масс находили массу калибровочного вещества (декалин, четыреххлористый углерод) с точностью до 0.0001 г. Количество навески составляло 0.01 – 0.1 г. для веществ с молекулярной массой от 100 до 1000 а.е.м. Ячейку герметизировали, помещали в печь предварительного нагрева и перемешав содержимое ячейки встряхиванием, переставили в измерительный блок. Кристаллизацию раствора проводили по аналогии кристаллизации чистого нафталина 3 – 4 раза. Расчет константы прибора к

(град/мм) производили исходя из зависимости $k = \Delta T / \Delta n$, где ΔT (град) вычисляется по закону Рауля:

$$\Delta T = \frac{1000 \times K \times g}{G \times M},$$

в данном уравнении K – криоскопическая постоянная растворителя (K нафталина = 6,899), g – навеска калибровочного вещества, G – навеска растворителя, M – молекулярная масса калибровочного вещества.

Определение молекулярной массы веществ проводили аналогично определению константы прибора. Расчет молекулярной массы проводили по формуле:

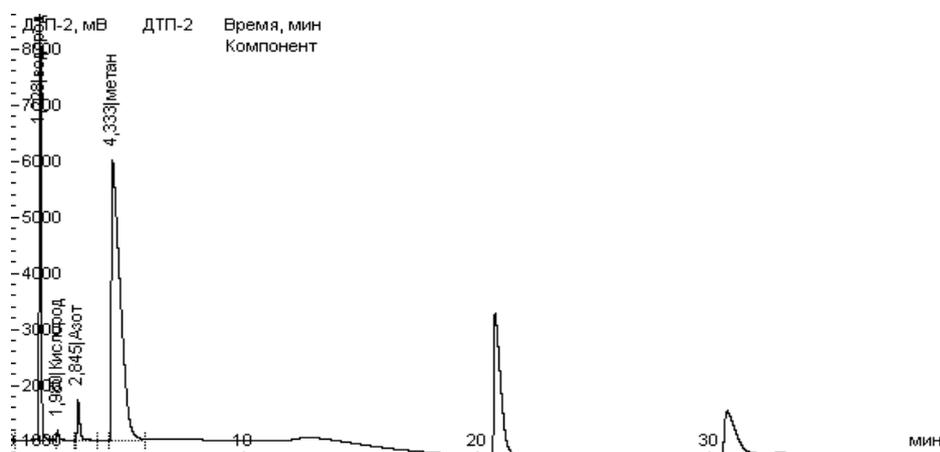
$$M = \frac{1000 \times K \times g}{G \times \Delta T}, \text{ где } \Delta T \text{ определяется из уравнения } \Delta T = k \times \Delta n.$$

2.2.9 Анализ газообразных продуктов крекинга

Определение углеводородного состава газообразных продуктов, которые образуются при крекинге гудронов, проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе "Кристалл-5000", оснащенном детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), согласно методике, описанной в ГОСТ 31371.3-2008 [183].

Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, в которой в качестве адсорбента выступали молекулярные сита NaX (фракция 80 – 100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 см³/мин.

Разделение углеводородов от C₁ до C₆ выполнено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Рогарак R (фракция 80 – 100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170 °С, скорость нагрева 5 °С/мин. Типичные хроматограммы разделения газообразных продуктов представлены на рисунке 2.8.



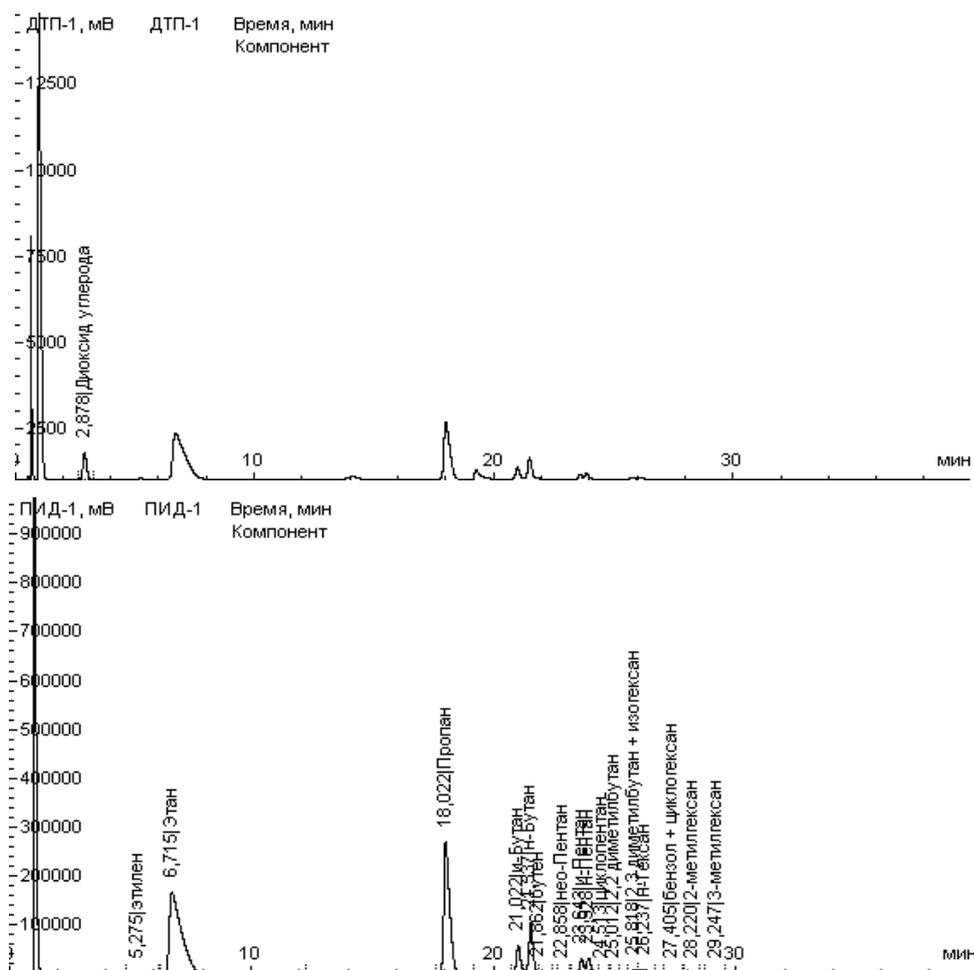


Рисунок 2.8 – Хроматограмма газообразных продуктов крекинга гудрона Зюзеевского НПЗ с добавкой ацетата кальция

Количественный анализ газа осуществляли методом внутренней нормализации на основе площадей пиков при полном элюировании всех компонентов испытуемого газа. Площади пиков соответствующих компонентов, измеренных при различных шкалах, приведены на обеих хроматограммах к одной шкале чувствительности.

3. Влияние условий на превращения компонентов высокосернистых нефтяных остатков в термических и инициированных процессах

В данной главе представлены результаты определения термической стабильности компонентов гудронов. Выявлены основные закономерности изменения компонентного состава продуктов крекинга гудронов в присутствии твердофазных и радикал-образующих добавок. Исследовано влияние твердофазных и радикалообразующих добавок на состав и качество получаемых продуктов.

3.1 Влияние температуры и продолжительности крекинга на превращения компонентов высокосернистых нефтяных остатков

Результаты определения термической стабильности компонентов мазута Новокуйбышевского НПЗ при температурах 400, 450 и 500 °С представлены в таблице 3.1. При термической обработке (Т = 400 °С, продолжительность 60 минут) количественное изменение компонентов незначительное. Преимущественно протекают процессы конденсации по маршруту масла→смолы→асфальтены→кокс. Процессы накопления смолисто-асфальтовых компонентов продолжаются при увеличении температуры крекинга до 450 °С (60 мин). Незначительно повышается содержание газообразных продуктов. При дальнейшем увеличении продолжительности крекинга (90 – 120 мин) начинают преобладать реакции деструкции новообразованных смол с образованием масел и газа, конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга – «кокс» [185].

Наличие максимума в содержании смол свидетельствует о том, что данные компоненты являются промежуточными продуктами в процессе термообработки. Известно, что смолы являются термически неустойчивыми соединениями, склонными как к реакциям крекинга, так и конденсации в асфальтены. В продуктах термического крекинга в большинстве случаев наблюдается увеличение содержания асфальтенов, вследствие их образования из компонентов смол и масел.

Таблица 3.1 – Состав продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ

	Содержание, % мас.						
	Г ¹	М ²	С ³	А ⁴	К ⁵	н.к. – 200 °С	200 – 360 °С
гудрон исх.	0,0	60,7	33,6	5,7	0,0	0,0	1,4
400 °С, 60 мин	0,9	56,2	33,7	7,8	1,4	0,0	6,2
450 °С, 60 мин	2,1	42,8	44,6	9,1	1,4	6,9	25,4
450 °С, 90 мин	4,0	65,5	18,7	8,6	3,2	3,9	20,4
450 °С, 120 мин	5,8	69,2	15,2	4,8	5,0	3,3	20,1
500 °С, 15 мин	18,4	58,6	16,5	6,2	0,3	13,2	29,4
500 °С, 30 мин	19,7	56,6	13,6	4,9	5,2	27,9	23,4
500 °С, 45 мин	22,5	53,7	8,6	3,5	11,7	27,2	20,3

500 °С, 60 мин	26,2	48,0	9,0	0,8	16,0	30,6	16,9
500 °С, 90 мин	29,7	31,8	8,9	8,3	21,3	15,2	4,4

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – масла, 3 – смолы, 4 –асфальтены, 5 – кокс

Повышение температуры крекинга до 500 °С приводит к значительному ухудшению состава продуктов: увеличивается газо- и коксообразование, выход целевых продуктов не превышает половины от исходного количества мазута. В этих условиях происходит значительное увеличение скорости конденсации асфальтенов в кокс согласно схеме, представленной на рис. 3.1.

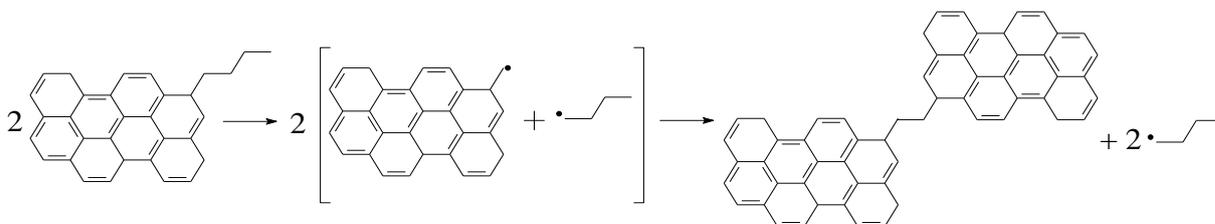


Рисунок 3.1 – Предполагаемая схема конденсации асфальтенов в процессе крекинга нефтяных остатков.

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга показал, что при увеличении температуры крекинга гудрона содержание фракции н.к. – 200 °С увеличивается, вследствие крекинга компонентов масел, содержание фракции >360 °С снижается. Наибольшее содержание фракции 200 – 360 °С в жидких продуктах крекинга мазута достигается при температуре 500 °С и продолжительности 30 минут и составляет 51,3 % мас. Увеличение продолжительности (до 60 мин) крекинга приводит к постепенному снижению выхода дизельной фракции. В этих условиях начинают крекироваться компоненты дизельной фракции с образованием низкомолекулярных продуктов, что обуславливает увеличение содержания бензиновой фракции в жидких продуктах крекинга. Дальнейшее увеличение продолжительности приводит к снижению содержания дистиллятных фракций, вследствие крекинга низкомолекулярных компонентов с образованием газообразных продуктов.

Исходя из полученных данных (таблица 3.1), была выбрана оптимальная температура крекинга гудронов – 500 °С, при которой образуется максимальное количество светлых фракций. Для определения оптимальной продолжительности процесса проводили термообработку остатков длительностью 15, 30, 45 и 60 мин (табл. 3.2). Было установлено, что объекты исследования в своем составе содержат значительное количество смолисто-асфальтеновых компонентов, при термообработке происходит деструкция преимущественно смол с образованием твердых продуктов уплотнения и газа. На начальном этапе крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ (15 минут) содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга увеличивается, что связано с конденсацией

компонентов смол. Увеличение продолжительности крекинга с 15 до 60 минут при этой температуре приводит к снижению выхода жидких продуктов вследствие интенсификации процессов газо- и коксообразования. Следует отметить, что при увеличении продолжительности крекинга количество смолисто-асфальтеновых веществ в составе продуктов крекинга снижается. Содержание смол снижается в 4 раза, а асфальтенов примерно в 7 раз (по сравнению с исходным гудроном) так как преобладают реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов.

Таблица 3.2 – Состав продуктов крекинга нефтяных остатков при температуре 500 °С

Условия	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
мазут Новокуйбышевского НПЗ								
Исходный	0,0	100,0 / 3,04	0,0	60,7 / 1,39	33,6	5,7	0,0	1,4
15 мин	18,4	81,3 / 2,41	0,3	58,6 / 1,36	16,5	6,2	13,2	29,4
30 мин	19,7	75,1 / 2,13	5,2	56,7 / 1,87	13,5	4,9	27,9	23,4
45 мин	22,5	65,8 / 2,48	11,7	53,7 / 1,13	8,6	3,5	27,2	20,3
60 мин	26,2	57,8 / 2,84	16,0	48,0 / 1,86	9,0	0,8	30,6	16,9
гудрон Омского НПЗ								
Исходный	0,0	100,0 / 1,80	0,0	64,9 / 0,67	34,0	1,1	0,0	0,0
15 мин	7,9	87,1 / 1,18	5,0	66,9 / 0,81	14,9	5,3	13,6	39,1
30 мин	10,9	78,6 / 1,09	10,5	59,4 / 0,70	15,3	3,9	21,3	32,8
45 мин	11,8	77,1 / 1,09	11,1	59,1 / 0,71	15,1	2,9	24,6	31,8
60 мин	31,6	49,5 / 0,70	18,9	40,7 / 0,53	8,1	0,7	12,5	27,1
гудрон Зюзеевской нефти								
Исходный	0,0	100,0 / 6,43	0,0	41,7 / 1,82	37,8	20,5	0,0	0,0
15 мин	10,4	72,1 / 3,74	17,5	53,5 / 1,80	9,9	8,7	18,8	26,3
30 мин	13,7	61,8 / 2,67	24,5	52,0 / 2,24	8,3	1,5	19,2	24,7
45 мин	14,7	60,0 / 2,34	25,3	50,2 / 2,17	9,1	0,7	20,1	22,9
60 мин	20,7	41,4 / 1,78	37,9	34,0 / 1,54	6,8	0,6	16,0	15,0

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

При крекинге гудрона Омского НПЗ протекает процесс деструкции смол с образованием компонентов масел и асфальтенов, которые в свою очередь являются прекурсорами образования кокса. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов и как следствие увеличивается газо- и коксообразования. Содержание смол в жидких продуктах снизилось в 4 раза (от исходного содержания в гудроне).

Исходный гудрон, полученный из нефти Зюзеевского месторождения, содержит в составе значительное количество смолисто-асфальтеновых веществ: смол – 37,8 % мас., асфальтенов – 20,5 % мас., что существенно упрощает уплотнение их в твердые продукты крекинга (в сравнении с крекингом гудрона Омского НПЗ и мазутом Новокуйбышевского НПЗ). На начальных этапах крекинга преобладают реакции конденсации смол с

образованием значительных количеств новообразованных асфальтенов и кокса. При продолжительности крекинга 15 минут содержание масел в жидких продуктах увеличивается за счет деструкции смол с образованием низкомолекулярных компонентов и газообразных продуктов. Увеличение продолжительности процесса крекинга способствует снижению количества асфальтенов в жидких продуктах крекинга, вследствие их уплотнения с образованием твердых продуктов крекинга: при 60 минут содержание смол снижается на 82 %, а асфальтенов на 98 % отн.

При определении фракционного состава жидких продуктов крекинга гудронов установлено, что термическая обработка продолжительностью 15 минут, способствует увеличению выхода дизельной фракции, что связано с деструкцией смолистых компонентов. Увеличение продолжительности процесса приводит к снижению содержания фракции 200 – 360 °С, что объясняется преобладанием реакции крекинга компонентов дизельной фракции, над реакциями деструкции смол, что способствует увеличению выхода фракции н.к. – 200 °С. На отрезке 45 – 60 минут снижается выход фракции н.к. – 200 °С, за счет автокаталитических реакций, катализируемых коксом [188], которого в этом промежутке времени становится достаточно, чтобы на его поверхности крекировались компоненты бензиновой фракции. Максимальное суммарное содержание cdtnks[фракций при крекинге гудронов составило: для ЗГ – 45,1 % (при продолжительности крекинга 15 мин), НМ – 51,3 % (при продолжительности крекинга 30 мин), а для ОГ – 56,4 мас. % (при продолжительности крекинга 45 мин). Согласно полученным результатам определения фракционного состава и выхода побочных продуктов крекинга, при данных продолжительностях крекинга достигается наибольшее содержание светлых фракций в составе жидких продуктов, а также наименьшие выходы газообразных и твердых продуктов крекинга, что позволяет сделать вывод о том, что подобранные условия являются оптимальными для проведения термообработки объектов исследования. Таким образом, дальнейшие эксперименты по крекингу гудронов в присутствии твердофазных и радикал-образующих добавок проводились в этих условиях.

3.2 Крекинг нефтяных остатков в присутствии твердофазных добавок

В табл. 3.3 представлен материальный баланс и компонентный состав продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии твердофазных добавок. Установлено, что применение добавки карбоната кальция (0,19 и 0,24 мас. %) приводит к интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов: содержание смол снижается практически в 5 раз (по сравнению с исходным гудроном); увеличивается количество масел и светлых фракций в жидких продуктах крекинга; реакции конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга замедляются. Увеличение количества добавки

карбоната кальция приводит к изменению баланса реакций крекинга и конденсации компонентов гудрона. Реакции крекинга смол замедляются, происходит конденсация компонентов масел в смолы и в асфальтены, увеличивается коксообразование. Вероятно, увеличение количества CO₂, выделяющегося при термическом разложении карбоната кальция, замедляет реакции образования углеводородных газов и компонентов дистиллятных фракций, которые в условиях эксперимента имеют газообразное агрегатное состояние (т.е. собственно реакции крекинга). Высокое содержание смол в исходном мазуте и тот факт, что их термическая стабильность значительно ниже масел позволяют сделать предположение, что увеличение количества добавки будет, в первую очередь, замедлять реакции крекинга именно смол. Степень удаления серы из жидких продуктов увеличилась на 16 % отн. (по сравнению с термокрекингом,), что, возможно, обусловлено протеканием реакций взаимодействия серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов с продуктами разложения карбоната кальция [186].

Таблица 3.3 – Состав продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии твердофазных добавок (500 °С, 30 минут)

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
Исх. мазут	0,0	100,0 / 3,04	0,0	60,7 / 1,39	33,6	5,7	0,0	1,4
крекинг	19,7	75,1 / 2,13	5,2	56,7 / 1,87	13,5	4,9	27,9	23,4
<i>Крекинг в присутствии карбоната кальция</i>								
0,19 %мас.	9,8	89,3 / 2,46	0,9	78,8 / 2,00	6,7	3,8	27,5	33,9
0,24 %мас.	8,5	91,3 / 1,93	0,2	78,8 / 1,60	9,0	3,5	15,9	35,2
0,31 %мас.	8,4	91,3 / 1,88	0,3	67,1 / 1,29	17,1	7,1	10,7	27,5
0,95 %мас.	7,7	90,2 / 2,07	2,1	69,0 / 1,49	18,5	2,7	14,0	33,0
9,50 %мас.	6,9	88,0 / 2,51	5,1	51,0 / 1,30	29,7	7,3	0,6	3,2
<i>Крекинг в присутствии ацетата кальция</i>								
0,33 % мас.	11,2	77,3 / 2,48	11,5	58,9 / 1,76	15,6	2,8	24,7	25,5
0,42 % мас.	10,8	79,4 / 2,41	9,8	62,2 / 1,44	14,2	3,0	21,9	34,4
0,54 % мас.	10,4	80,1 / 2,38	9,5	62,9 / 1,40	13,7	3,5	22,5	31,7
1,65 % мас.	9,5	81,6 / 2,13	8,9	63,3 / 1,28	14,8	3,6	21,6	22,5
16,53 % мас.	8,3	83,2 / 1,89	8,5	64,2 / 0,93	15,3	3,7	15,7	19,8

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

При добавлении небольших количеств ацетата кальция (0,33 – 0,42 мас. %) интенсифицируются реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием компонентов масел (доля смол в продуктах крекинга снижается до 14,2 мас. %, асфальтенов – до 3,0 мас. %). Увеличение количества добавки ацетата кальция (до 1,65 мас. %) способствует изменению скоростей протекающих реакций – начинают

преобладать реакции новообразования смол над скоростью реакций их деструкции. Дальнейшее повышение количества добавки до 16,53 мас. % приводит к замедлению реакций газообразования и конденсации компонентов сырья по маршруту масла→смолы→асфальтены→кокс. Крупные радикалы, образующиеся при крекинге молекул смол и асфальтенов, взаимодействуют с ацетоном, образующимся при термическом распаде ацетата кальция, в результате чего реакции конденсации (т.е. взаимодействие этих радикалов друг с другом) замедляются. Увеличение количества ацетона в реакционной среде (при увеличении количества добавки) позволяет снизить вязкость жидких продуктов крекинга, что также препятствует процессам структурирования образовавшегося кокса. Химизм действия заключается в том, что, являясь полярным соединением, ацетон снижает реакционную способность активных парамагнитных центров асфальтенов, ответственных за реакции ассоциации, вследствие взаимодействия этих центров с группой СО, входящей в состав ацетона [169]. В присутствии ацетата кальция достигается наибольшая степень удаления серы из масел – 53 отн. % (по сравнению с маслами жидких продуктов термического крекинга гудрона).

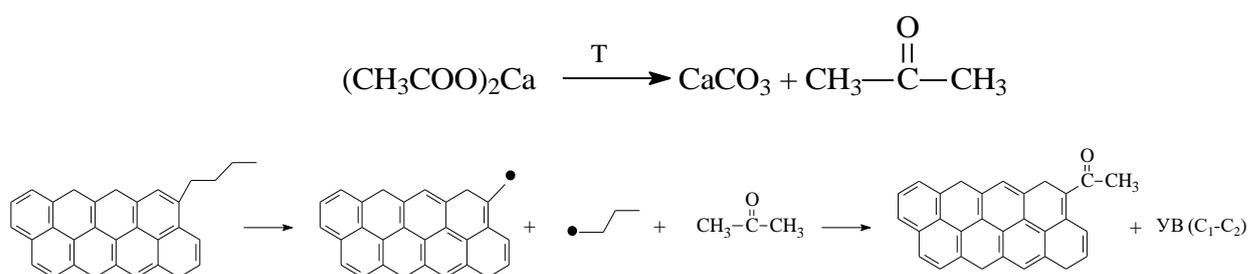


Рисунок 3.2 – Предполагаемая схема взаимодействия продуктов разложения ацетата кальция и высокомолекулярных компонентов.

При анализе данных фракционного состава жидких продуктов крекинга установлено, что применение добавки карбоната кальция (0,19 мас. %) приводит к увеличению содержания бензиновой и дизельной фракции в жидких продуктах (по сравнению с крекингом), что, объясняется глубокой деструкцией смолистых компонентов. Увеличение количества добавки, напротив, замедляет крекинг смол, что приводит к снижению содержанию фракции н.к. – 360 °С. Использование ацетата кальция (0,42 мас. %) позволяет увеличить содержание фракции н.к. – 360 °С до 56,3 мас. %. Увеличение количества ацетата, так же, как и в случае с карбонатом кальция приводит к снижению содержания дистиллятных фракций в составе жидких продуктов крекинга.

При исследовании материального баланса и вещественного состава продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии добавок карбоната и ацетата кальция (табл. 3.4) было установлено, что применение в качестве добавки карбоната кальция (0,11

– 0,19 % мас.) приводит к замедлению процессов газо- и коксообразования (в сравнении с термкрекингом). Это объясняется замедлением реакций конденсации смол и асфальтенов по маршруту смолы → асфальтены → кокс. При увеличении количества добавки наблюдаются процессы крекинга масел с образованием газообразных продуктов, а также уплотнения высокомолекулярных компонентов в твердые продукты крекинга. Кроме того, увеличение количества добавки способствует снижению содержания серы в составе жидких продуктов крекинга практически на 60 % (относительно исходного содержания в гудроне). Подобное изменение в содержании серы, можно объяснить протеканием глубокой деструкции серосодержащих фрагментов высокомолекулярных компонентов и дальнейшей конденсацией их в состав побочных продуктов крекинга.

Таблица 3.4 – Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии твердофазных добавок (500 °С, 45 минут)

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
Исх. гудрон	0,0	100,0 / 1,80	0,0	64,9 / 0,67	34,0	1,1	0,0	0,0
крекинг	11,8	77,1 / 1,09	11,1	59,1 / 0,81	15,1	2,9	24,6	31,8
<i>Крекинг в присутствии карбоната кальция</i>								
0,11 % мас	8,6	87,7 / 1,32	3,7	68,5 / 0,94	15,8	3,5	29,0	33,0
0,14 % мас	9,0	86,3 / 0,81	4,7	66,0 / 0,65	16,6	3,7	35,3	43,1
0,19 % мас	11,9	80,3 / 0,82	7,8	56,9 / 0,70	17,9	5,5	26,7	42,9
0,56 % мас	12,2	79,8 / 0,86	8,0	58,0 / 0,79	17,9	4,0	27,4	43,5
5,61 % мас	17,3	64,0 / 0,63	18,7	44,1 / 0,56	19,5	0,5	31,4	25,6
<i>Крекинг в присутствии ацетата кальция</i>								
0,19 % мас.	12,9	74,9 / 1,12	12,2	57,4 / 0,74	17,0	0,5	22,8	36,9
0,25 % мас.	13,3	75,9 / 1,08	10,8	57,2 / 0,73	16,2	2,5	24,5	27,3
0,32 % мас.	13,5	75,7 / 1,01	10,8	57,2 / 0,70	14,9	3,6	23,2	29,7
0,97 % мас.	14,8	73,8 / 0,93	11,4	57,7 / 0,66	12,6	3,5	27,6	22,5
9,75 % мас.	21,5	64,3 / 0,72	14,2	53,6 / 0,65	9,1	1,6	11,7	8,9

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

Введение ацетата кальция в реакционную среду способствует интенсификации процессов газо- и коксообразования (в сравнении с термкрекингом), вследствие этого выход жидких продуктов крекинга снижается. Крекинг с ацетатом кальция (0,19 % мас.) приводит к повышению содержания смол, что может свидетельствовать о замедлении реакций их конденсации в асфальтены. Увеличение количества добавки ацетата кальция (0,25 – 0,32 % мас.) приводит к замедлению реакций конденсации новообразованных асфальтенов в твердые продукты крекинга, вследствие этого их содержание в составе жидких продуктов увеличивается. Дальнейшее увеличение добавки приводит к ускорению

реакций конденсации смол в асфальтены, а также крекинга компонентов гудрона с образованием газообразных продуктов.

При увеличении количества добавки ацетата кальция (0,19 – 0,32 % мас.) наблюдается снижение содержания $S_{\text{общ}}$ в жидких продуктах крекинга, что, связано с протеканием реакций глубокой деструкции смол и асфальтенов с образованием серосодержащих соединений, которые конденсируются в побочные продукты крекинга, а также в состав масел, содержание серы в составе последних незначительно увеличилось. Максимальное удаление $S_{\text{общ}}$ достигается при добавлении 9,75 % мас. добавки ацетата кальция и составляет 65 % отн. (по сравнению с исходным гудроном).

При анализе данных фракционного состава жидких продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ было установлено, при добавлении небольших количеств карбоната кальция (0,11 – 0,14 % мас.) наблюдается увеличение суммарного содержания дистиллятных фракций, вследствие деструкции смол с образованием низкомолекулярных фрагментов, которые попадают в состав масел. Увеличение добавки CaCO_3 (до 5,61 % мас.) приводит к снижению выхода бензиновой и дизельной фракций, вероятно за счет увеличения степени термической деструкции, в первую очередь, компонентов дистиллятных фракций с образованием газообразных продуктов крекинга.

При крекинге гудрона Омского НПЗ в присутствии ацетата кальция (0,19 % мас.) наблюдается увеличение содержание фракции 200 – 360 °С до 36,9 % мас., что вероятно связано с деструкцией смол. Увеличение количества добавки $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ приводит к снижению выхода дизельной фракции, за счет преобладания процессов крекинга компонентов фракции 200 – 360 °С над их новообразованием, вследствие этого увеличивается содержание бензиновых дистиллятов.

Данные определения материального баланса и вещественного состава продуктов крекинга гудрона Зюзеевской нефти в присутствии ацетата кальция представлены в табл. 3.5. Установлено, что использование в качестве добавки карбоната кальция (0,56– 0,71 % мас.) приводит к интенсификации процессов газо- и коксообразования (в сравнении с термокрекингом), это объясняется тем, что высокое содержание высокомолекулярных компонентов в исходном гудроне способствует более легкому протеканию реакций конденсации. Увеличение количества добавки (до 1,18 % мас.) приводит к повышению содержания ацетона в реакционной среде, что способствует замедлению реакций конденсации смол и асфальтенов по маршруту смолы → асфальтены → кокс, вследствие чего выход побочных продуктов крекинга снижается.

Таблица 3.5 – Состав продуктов крекинга гудрона Зюзеевской нефти в присутствии ацетата кальция (500 °С, 15 минут)

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
Исх. гудрон	0,0	100,0 / 6,43	0,0	41,7 / 1,82	37,8	20,5	0,0	0,0
крекинг	10,4	72,1 / 3,74	17,5	53,5 / 1,80	9,9	8,7	18,8	26,3
0,56 % мас.	16,8	58,9 / 2,72	24,2	44,5 / 1,47	12,6	1,8	20,1	29,1
0,71 % мас.	10,6	63,7 / 2,59	25,7	49,3 / 1,53	11,3	3,1	16,4	29,4
0,88 % мас.	14,5	66,6 / 2,84	18,9	49,6 / 1,83	13,1	4,0	26,0	24,8
1,18 % мас.	11,4	73,6 / 3,46	15,0	42,5 / 2,04	21,4	9,8	19,2	30,8

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

При анализе данных фракционного состава жидких продуктов крекинга гудрона в присутствии ацетата кальция было установлено, что применение добавки в количестве 0,56 – 0,71 мас. % позволяет увеличить суммарное содержание дистиллятных фракций, вследствие образования компонентов дизельной фракции из смол. Увеличение количества добавки ацетата кальция способствует крекингу новообразованной фракции 200 – 360 °С с образованием бензиновой фракции, что также способствует увеличению содержания дистиллятов в составе жидких продуктах крекинга гудрона.

3.3 Крекинг нефтяных остатков в присутствии радикалообразующих добавок

Применение небольшого количества дидодеканоил пероксида (ДДП) (0,1 % мас.) при крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ (табл. 3.6) приводит к замедлению реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс, что способствует увеличению выхода жидких продуктов. Повышение количества добавки дидодеканоил пероксида до 1,0 мас. % способствует интенсификации реакции деструкции высокомолекулярных компонентов, что способствует снижению доли смол и асфальтенов в продуктах крекинга гудрона практически в 3 раза, и приводит к образованию компонентов, которые попадают в состав масел. Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при разложении ДДП, что позволяет замедлить протекание реакций конденсации компонентов гудрона до твердых продуктов крекинга (Рис. 3.3).

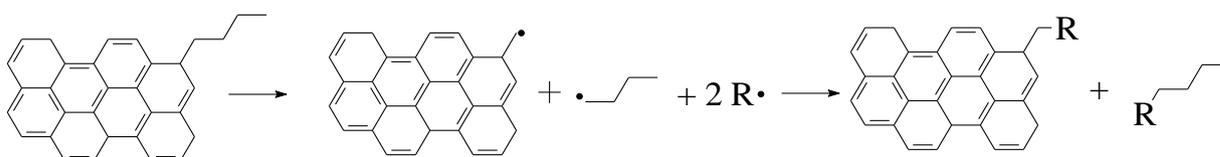


Рисунок 3.3 – Предполагаемая схема взаимодействия радикал-образующей добавки и продуктов термического распада асфальтенов

Таблица 3.6 – Состав продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии радикалообразующих добавок (500 °С, 30 минут)

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
Исх. мазут	0,0	100,0 / 3,04	0,0	60,7 / 1,39	33,6	5,7	0,0	1,4
крекинг	19,7	75,1 / 2,13	5,2	56,7 / 1,87	13,5	4,9	27,9	23,4
<i>Крекинг в присутствии дидодеканоил пероксида</i>								
0,1 %мас.	7,0	90,1 / 2,44	2,9	64,4 / 1,59	20,3	5,4	18,1	33,9
0,5 % мас.	6,5	89,8 / 2,32	3,7	66,4 / 1,13	17,2	6,2	18,7	33,3
1,0 % мас.	7,2	87,9 / 2,22	4,9	67,6 / 1,47	11,8	8,5	25,4	42,0
1,5 % мас.	8,7	86,3 / 2,19	5,0	68,3 / 1,56	10,7	7,3	19,5	33,3
2,5 % мас.	10,4	82,6 / 2,09	7,0	66,4 / 1,57	9,0	7,2	21,3	31,7
<i>Крекинг в присутствии дикумилпероксида</i>								
0,1 %мас.	15,2	78,9 / 1,69	5,9	54,7 / 1,34	19,7	4,5	27,8	34,5
0,5 % мас.	8,9	86,1 / 1,77	5,0	62,4 / 1,39	18,0	5,7	23,9	34,9
1,0 % мас.	8,6	85,7 / 2,09	5,7	63,1 / 1,35	17,2	5,4	25,2	33,9
1,5 % мас.	8,2	86,6 / 2,18	5,2	63,6 / 1,09	16,5	6,5	24,9	35,0
2,5 % мас.	7,5	87,8 / 1,17	4,7	64,2 / 0,61	16,0	7,5	24,7	33,2

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

При введении 0,1 и 0,5 мас. % ДКП в реакционную среду увеличивается выход масел, снижается содержание смол и асфальтенов (по сравнению с составом продуктов термокрекинга) в жидких продуктах крекинга гудрона. Интенсифицируются реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов: доля смол снижается до 11,5 мас. % в продуктах крекинга, доля асфальтенов – до 1,3 мас. % Увеличение количества добавки ДКП приводит к замедлению как реакций конденсации смол в асфальтены и далее в кокс, так и крекинга компонентов фракции н.к. – 200 °С в газообразные продукты.

Применение радикалообразующих добавок при крекинге гудрона Омского НПЗ (табл. 3.7) (ДДП и ДКП) способствуют значительному замедлению реакций уплотнения асфальтенов в твердые продукты крекинга (в сравнении с термокрекингом и крекингом в присутствии твердофазных добавок). Это объясняется взаимодействием продуктов термического распада высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при деструкции радикалообразующих добавок, что значительно снижает возможности протекания реакций конденсации компонентов гудрона. Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида способствует ускорению реакций крекинга компонентов смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Кроме того, наблюдается деструкция смол и масел с образованием газообразных продуктов крекинга.

Таблица 3.7 – Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии радикалообразующих добавок (500 °С, 45 минут)

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
Исх. гудрон	0,0	100,0 / 1,80	0,0	64,9 / 0,67	34,0	1,1	0,0	0,0
крекинг	11,8	77,1 / 1,09	11,1	59,1 / 0,71	15,1	2,9	24,6	31,8
<i>Крекинг в присутствии дидодеканоил пероксида</i>								
0,1 % мас.	7,9	90,1 / 1,57	2,0	57,1 / 0,78	20,1	12,9	27,0	29,3
0,5 % мас.	10,1	87,8 / 1,13	2,1	59,6 / 0,66	18,6	9,6	18,6	32,0
1,0 % мас.	12,1	83,9 / 1,09	4,0	58,6 / 0,62	17,8	7,5	23,0	33,1
1,5 % мас.	13,7	82,0 / 1,04	4,3	64,4 / 0,64	13,7	3,9	24,4	31,6
2,5 % мас.	14,1	81,3 / 1,06	4,6	66,4 / 0,65	11,2	3,7	22,3	30,6
<i>Крекинг в присутствии дикумилпероксида</i>								
0,1 % мас.	15,2	78,9 / 0,93	5,9	54,7 / 0,75	19,7	4,5	27,8	34,5
0,5 % мас.	8,9	86,1 / 0,73	5,0	62,4 / 0,64	18,0	5,7	23,9	34,9
1,0 % мас.	8,6	85,7 / 0,66	5,7	63,1 / 0,64	17,2	5,4	25,2	33,9
1,5 % мас.	8,2	86,6 / 0,69	5,2	63,6 / 0,62	16,5	6,5	24,9	35,0
2,5 % мас.	7,5	87,8 / 0,69	4,7	64,2 / 0,60	16,0	7,5	24,7	33,2

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

Применение добавки дикумилпероксида в количестве 0,1 мас. %, так же, как и в случае с дидодеканоил пероксидом, приводит к интенсификации реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов: доля высокомолекулярных компонентов в продуктах крекинга гудрона снижается практически в 2 раза, что приводит к образованию компонентов масел. Увеличение количества добавки приводит к замедлению реакции конденсации – смол в асфальтены и далее асфальтенов в кокс, также замедляются реакции образования газа из смол и масел.

Анализ данных фракционного состава показал, что применение радикалообразующих добавок даже в незначительных количествах (0,1 – 0,5 мас. %) позволяет увеличить выходы фракции н.к. – 360 °С, вследствие образования компонентов дизельной фракции, в результате чего увеличивается суммарное содержание светлых фракций в жидких продуктах крекинга гудронов. Увеличение количества добавки дикумилпероксида до 1,0 мас. % позволяет дополнительно увеличить содержание фракции н.к. – 200 °С, вследствие замедления реакций крекинга компонентов новообразованной бензиновой фракции, что способствует увеличению содержания дистиллятов в составе жидких продуктов крекинга гудрона. В этих условиях достигается максимальное снижение содержания серы в жидких продуктах крекинга, вследствие ускорения реакций конденсации в кокс (содержание серы снижается на 63 % относительно исходного количества).

Применение добавки дидодеканоил пероксида (0,5 % мас.) при крекинге гудрона

Зюзеевской нефти (табл. 3.8) приводит к интенсификации реакций уплотнения асфальтенов в твердые продукты крекинга (в сравнении с термокрекингом), что связано с высоким исходным содержанием асфальтенов в составе гудрона. Повышение количества добавки ДДП приводит к замедлению процессов конденсации, это объясняется взаимодействием продуктов термического распада высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при деструкции радикалообразующих добавок. Кроме того, введение дидодеканоил пероксида в реакционной зоне способствует крекингу смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел, вследствие этого их содержание в жидких продуктах увеличивается.

Таблица 3.8 – Состав продуктов крекинга гудрона Зюзеевской нефти в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 15 минут)

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴ /S _{общ}	С ⁵	А ⁶	н.к.– 200 °С	200– 360 °С
Исх. гудрон	0,0	100,0 / 6,43	0,0	41,7 / 1,82	37,8	20,5	0,0	0,0
крекинг	10,4	72,1 / 3,74	17,5	53,5 / 1,80	9,9	8,7	18,8	26,3
0,5 %мас.	13,4	63,4 / 2,86	23,2	44,2 / 1,51	9,3	9,9	19,0	32,7
0,75 % мас.	13,0	64,8 / 2,81	22,2	48,2 / 1,67	12,9	3,7	20,0	33,7
1,0 % мас.	13,9	65,0 / 2,98	21,1	47,4 / 2,01	13,4	4,3	24,4	33,2
1,5 % мас.	11,6	70,6 / 3,46	17,8	53,4 / 2,12	13,5	3,8	30,1	26,2

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

При анализе данных определения фракционного состава жидких продуктов крекинга установлено, что применение дидодеканоил пероксида способствует повышению содержания компонентов дизельной фракции, в результате чего увеличивается суммарное содержание дистиллятных фракций. Увеличение количества добавки ДДП (1,0 – 1,5 % мас.) приводит к интенсификации реакций крекинга компонентов фракции 200 – 360 °С, вследствие чего наблюдается повышения количества бензиновой фракции.

3.4 Кинетические закономерности крекинга высокосернистых нефтяных остатков

На основании данных компонентного состава продуктов крекинга гудронов, согласно формализованному механизму термических превращений их компонентов методом подбора (табл. 3.9) были рассчитаны константы скоростей реакций крекинга термических превращений компонентов высокосернистых гудронов.

Расчет констант скоростей реакций крекинга компонентов гудронов проведен согласно методике, представленной в работе [184]. Основываясь на литературные данные [32], авторами был предложен формализованный механизм взаимных превращений

основных компонентов углеводородного сырья в процессе термической обработки (рис 3.4). При разработке схемы предполагалось, что при термическом крекинге тяжелого углеводородного сырья протекают параллельно идущие, обратимые радикально-цепные реакции распада и конденсации его компонентов. В дополнение к опубликованным схемам превращения тяжелого нефтяного сырья, в которых основными направлениями являются превращения высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), в данной схеме учитываются все возможные реакции, как исходных компонентов, так и продуктов их деструкции.

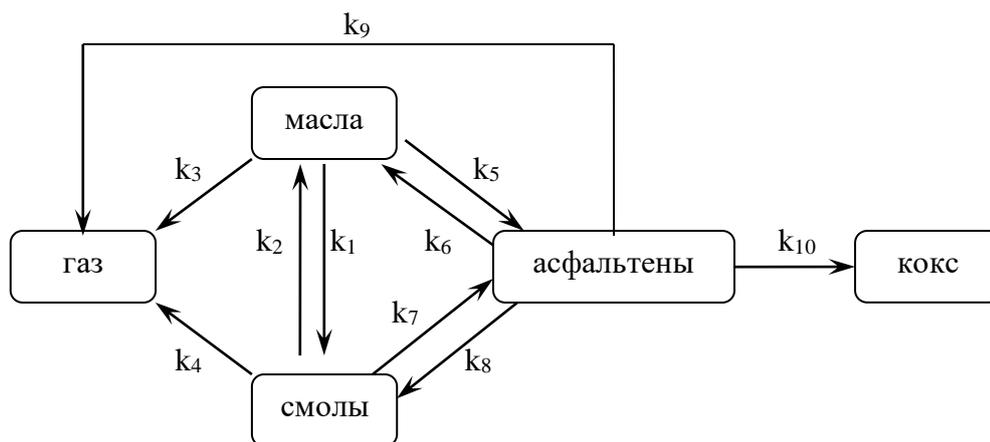


Рисунок 3.4 – Формализованный механизм термических превращений компонентов гудрона.

На основе предложенного формализованного механизма протекания термических превращения компонентов авторами [184] составлена следующая кинетическая модель:

$$\frac{dC_{газ}}{dt} = k_3 C_{масла} + k_4 C_{смолы} + k_9 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{масла}}{dt} = -k_1 C_{масла} + k_2 C_{смолы} - k_3 C_{масла} - k_5 C_{масла} + k_6 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{смолы}}{dt} = k_1 C_{масла} - k_2 C_{смолы} - k_4 C_{смолы} - k_7 C_{смолы} + k_8 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{асфальтены}}{dt} = k_5 C_{масла} - k_6 C_{асфальтены} + k_7 C_{смолы} - k_8 C_{асфальтены} - k_9 C_{асфальтены} - k_{10} C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{кокс}}{dt} = k_{10} C_{асфальтены}$$

где k_i – константа скорости реакций, мин^{-1} ; C_i – концентрация i -компонента в момент времени t .

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

Согласно полученным данным (табл. 3.9) в процессе крекинга гудрона Омского НПЗ относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образование газообразных продуктов из масел и смол (k_3 и k_4), конденсации масел в смолы (k_1). При этом, несмотря на низкое содержание асфальтенов в составе исходного гудрона, наблюдаются высокие значения констант скоростей реакций конденсации смол в асфальтены (k_7) и асфальтенов в кокс (k_{10}), что объясняется высокой склонностью новообразованных асфальтенов к реакциям уплотнения в твердые продукты крекинга.

Таблица 3.9 – Константы скоростей реакций термических превращений компонентов гудронов

Объект	Константы скоростей, $\cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1}$									
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
НМ	1,0	4,7	0,7	0,2	0,1	1,2	1,7	0,5	0,1	6,4
ОГ	0,6	5,3	0,7	0,3	0,9	0,8	0,9	0,5	0,5	8,8
ЗГ	0,9	5,6	0,4	0,8	0,3	2,2	1,5	1,2	0,1	9,5

При крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ наблюдаются высокие значения констант скоростей реакции образования асфальтенов из смол (k_7) и уплотнения асфальтенов в коксоподобные продукты (k_{10}). Однако, вклад асфальтенов в образование газообразных продуктов (k_9) мал. Значения констант (k_8) и (k_6) самые низкие среди всех гудронов, что можно объяснить высокой термостабильностью молекул асфальтенов.

Исходный гудрон, полученный из нефти Зюлеевского месторождения, содержит в своем составе наибольшее количество асфальтенов (в сравнении с ОГ и НМ). При термической обработке данного объекта исследования самым большим значением обладает константа скорости реакций конденсации асфальтенов в кокс (k_{10}), что обусловлено высоким исходным их содержанием и, как следствие, высоким выходом твердых продуктов крекинга (в сравнении с ОГ и НМ). Кроме того, значения констант скоростей реакций образования смол из асфальтенов (k_8), деструкции асфальтенов с образованием компонентов масел (k_6) в разы выше, чем для двух других гудронов. Вероятно, асфальтены ЗГ обладают наименьшей (относительно двух других объектов) термической стабильностью, что позволяет им активно участвовать в реакциях, как конденсации, так и деструкции. Однако вклад асфальтенов (как и в случае с НМ) в образование газообразных продуктов (k_9) незначителен [187].

Результаты расчета кинетических параметров реакций крекинга компонентов высокосернистого мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии твердофазных и радикалообразующих добавок представлены в таблице 3.10. Установлено, что при крекинге

мазута в присутствии карбоната кальция наблюдаются высокие значения k_6 и k_8 , что вероятно обусловлено протеканием реакций крекинга асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, при этом вклад асфальтенов в газообразование не высок k_9 . Введение в реакционную зону радикалообразующих добавок, в частности, дидодеканоил пероксида способствует замедлению реакций конденсации смол в асфальтены и далее в кокс, о чем свидетельствует снижение k_7 и k_{10} (в сравнении с термокрекингом), вероятно это связано с взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов гудрона с радикалами, образовавшимися при распаде добавки.

Таблица 3.10 – Изменение констант скоростей реакций термических превращений компонентов мазута Новокуйбышевского НПЗ в различных условиях

Т, °С	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей реакций крекинга (*10 ⁻² мин ⁻¹)									
500	1,0	4,7	0,7	0,2	0,1	1,2	1,7	0,5	0,1	6,4
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой карбоната кальция (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,5	5,0	0,5	0,2	0,1	1,2	0,8	1,4	0,1	4,6
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой ацетата кальция (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,5	2,5	0,5	0,4	0,1	0,8	0,7	0,1	0,1	4,4
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой дидодеканоил пероксида (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,5	2,7	0,5	0,3	0,1	0,8	0,6	0,2	0,2	4,2
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой дикумилпероксида (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,5	2,6	0,5	0,2	0,1	0,8	0,6	0,2	0,2	4,8

При расчете кинетических параметров реакций крекинга компонентов Омского гудрона (табл. 3.11) было установлено, что применение карбоната и ацетата кальция способствует замедлению реакций конденсации масел и смол в асфальтены, о чем свидетельствует низкие значения констант k_5 и k_7 , вероятнее всего за счет ацетона, образовавшегося в процессе разложения ацетата. Также, как и в случае с мазутом Новокуйбышевского НПЗ, применение радикалообразующих добавок способствует дополнительному замедлению реакций коксообразования (в сравнении с твердофазными добавками), о чем свидетельствует снижение констант k_{10} . Кроме того, наблюдаются высокие значения k_6 и k_8 , что вероятно обусловлено протеканием реакций крекинга асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, при этом вклад асфальтенов в газообразование k_9 не высок.

Таблица 3.11 – Изменение констант скоростей реакций термических превращений компонентов гудрона Омского НПЗ в различных условиях

Т, °С	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей реакций крекинга (*10 ⁻² мин ⁻¹)									
500	0,6	5,3	0,7	0,3	0,9	0,8	0,9	0,5	0,5	8,8
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой карбоната кальция (*10 ⁻² мин ⁻¹)										

500	0,5	4,1	0,9	0,4	0,1	0,9	0,5	2,3	0,3	5,8
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой ацетата кальция (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,6	4,2	0,8	0,4	0,1	1,2	0,4	2,7	0,2	6,2
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой дидодеканоил пероксида (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,2	2,9	0,6	0,2	0,7	1,3	0,3	2,2	0,2	4,3
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой дикумилпероксида (*10 ⁻² мин ⁻¹)										
500	0,3	2,7	0,8	0,4	0,6	1,2	0,5	2,3	0,2	6,4

Исходный гудрон Зюзеевской нефти содержит в своем составе наибольшее количество асфальтенов в сравнении с мазутом Новокуйбышевского НПЗ и гудроном Омского НПЗ. При термической обработке данного объекта исследования (табл. 3.12) самым большим значением обладает константа скорости реакций конденсации асфальтенов в кокс (k_{10}), что обусловлено высоким исходным их содержанием и, как следствие, большим выходом образовавшегося кокса. Применение добавок меняет направленность протекающих в процессе крекинга реакций. Установлено, что введение в реакционную зону добавок приводит к увеличению значений констант k_6 , k_8 , k_9 , которые указывают на протекание реакций крекинга асфальтенов с образованием компонентов масел, смол и газообразных продуктов. При этом наблюдается снижение констант скоростей реакций конденсации по маршруту масла→смолы→асфальтены→кокс (k_1 , k_7 , k_{10}).

Таблица 3.12 – Изменение констант скоростей реакций термических превращений компонентов гудрона Зюзеевской нефти в различных условиях (Т = 500 °С)

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
Константы скоростей реакций крекинга (*10 ⁻² мин ⁻¹)									
0,9	5,6	0,4	0,8	0,3	2,2	1,5	1,2	0,1	9,5
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой ацетата кальция (*10 ⁻² мин ⁻¹)									
0,8	4,6	0,5	0,2	0,3	4,3	0,6	1,8	0,3	7,3
Константы скоростей реакций крекинга с добавкой дидодеканоил пероксида (*10 ⁻² мин ⁻¹)									
0,7	4,1	0,4	0,2	0,2	2,4	0,5	1,8	0,5	6,9

Таким образом, при термическом крекинге гудронов наибольшими значениями констант скорости обладают реакции конденсации по маршруту смолы→асфальтены (k_7) и далее асфальтены в кокс (k_{10}), это лучше всего видно на примере гудрона Зюзеевской нефти, так как в составе исходного объекта исследования содержится значительное количество высокомолекулярных компонентов (в сравнении с гудронами Новокуйбышевского и Омского НПЗ). Значения констант скоростей всех остальных процессов изменяются незначительно. Введение в реакционную среду добавок (твердофазных и РОД) способствует замедлению реакций конденсации, что отражается в снижении значений констант (k_1 , k_7 , k_{10}), это можно объяснить взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов с ацетоном, который образуется

при разложении добавки ацетата кальция и способствует замедлению реакций конденсации и препятствует процессам структурирования асфальтенов. В случае с радикалообразующими добавками, замедление реакций конденсации, вероятно связано со способностью образованных радикалов инициировать радикально-цепные реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов, тем самым меняя направление протекающих реакций, а также ускоряя реакции крекинга, о чем может также свидетельствовать увеличение значений констант (k_6 , k_8). Наибольшее влияние на снижение значений констант (k_1 , k_7 , k_{10}) для всех объектов исследования оказывает добавка дидодеканоил пероксида.

4. Изменения химического состава и структуры высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в процессе термического и иницированного крекинга

В данной главе представлены результаты расчета структурно-групповых параметров усредненных молекул исходных смол и асфальтенов. Показаны изменения их структурных параметров в процессе термического крекинга, а также влияния твердофазных и радикалообразующих добавок на трансформацию усредненных молекул.

4.1 Изменение структурно-групповых параметров молекул смол и асфальтенов в процессе термического крекинга

Согласно данным структурно-группового анализа исходных смол мазута Новокуйбышевского НПЗ (таблица 4.1), усредненная молекула имеет молекулярную массу равную 600 а.е.м., состоит из одно – двух блочных структур ($m_a=1,51$), общее число циклов – 6,32. Усредненная молекула смол НМ (рис. 4.1) состоит преимущественно из алифатических фрагментов с равной долей ароматических и нафтеновых циклов.

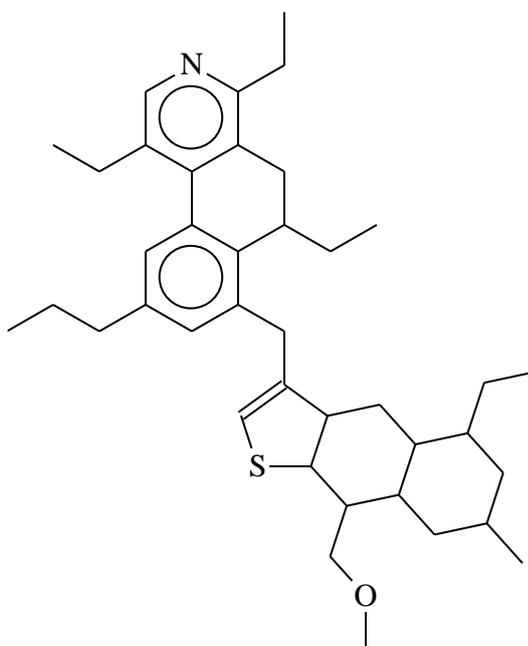


Рисунок 4.1 – Гипотетическая структура усредненной молекулы смол мазута Новокуйбышевского НПЗ

Согласно данным структурно-группового анализа усредненной молекулы смол исходного гудрона Омского НПЗ было установлено, что молекулярная масса смол составляет 639 а.е.м., также, как и молекула смол мазута Новокуйбышевского НПЗ состоит из одно – двух блочных структур ($m_a=1,52$), содержит 10 колец – 3 ароматических и 7 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет всего 1,25. Углеродный каркас преимущественно состоит из насыщенных структур ($f_a = 29,81$ %). Значение C_a указывает

на то, что одна усредненная молекула смол содержит шесть атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу.

Усредненная молекула исходных смол ЗГ имеет молекулярную массу 655 а.е.м. Состоит из 1 – 2 блоков (m_a), содержит 3 ароматических и 4 нафтеновых кольца. Доля атомов углерода в ароматических фрагментах (f_a) составляет всего 31 % отн. Степень замещенности ароматических колец молекул высокая (0,63). Отношение Н/С составляет 1,36.

Согласно полученным данным усредненная молекула асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ (рис.4.2) имеет молекулярную массу 718 а.е.м., молекула состоит из двух блоков с общим числом циклов – 13 (5 – ароматические, 8 – нафтеновые). Углеродный каркас практически наполовину состоит из ароматических структур ($f_a = 46,48\%$).

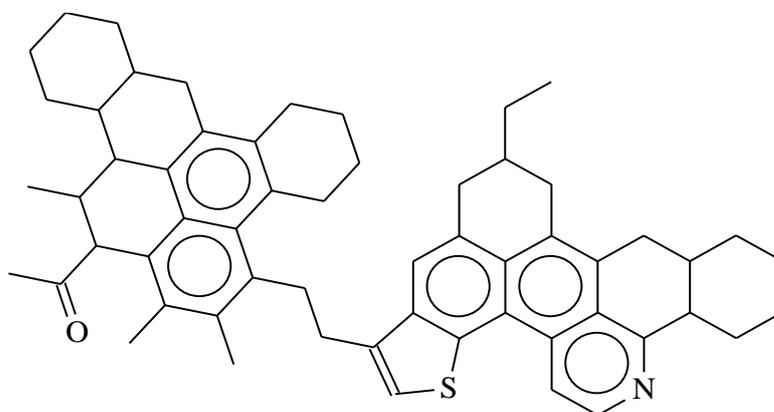


Рисунок 4.2 – Гипотетическая структура усредненной молекулы асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ

Усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Омского НПЗ представляет собой крупную четырехблочную молекулу, состоящую из 16 ароматических и 31 насыщенных циклов, с молекулярной массой 2142 а.е.м. Атомное отношение Н/С составляет всего 0,93, что является следствием высокого содержания конденсированных колец. Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе усредненной молекулы: 7 атомов кислорода, 2 серы и 2 азота.

Таблица 4.1 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов исходных гудронов.

Показатель		Смолы			Асфальтены		
		НМ	ОГ	ЗГ	НМ	ОГ	ЗГ
Молекулярная масса	а.е.м.	600	639	655	718	2142	1552
Число атомов в средней молекуле:	С	40,83	43,59	43,04	49,61	150,83	103,65
	Н	57,38	53,82	58,48	50,86	139,83	113,78
	N	0,55	0,51	0,46	0,89	1,99	2,07
	S	0,76	0,34	1,84	1,11	2,74	2,86

	О	1,25	2,74	0,89	1,47	7,07	4,56
Число блоков в молекуле	m_a	1,51	1,52	1,59	2,03	4,34	3,38
Кольцевой состав:	K_o	6,32	10,39	7,81	13,38	47,45	23,90
	K_a	3,08	3,06	3,38	5,59	16,40	11,87
	$K_{нас}$	3,24	7,33	4,43	7,79	31,05	12,02
Фактор ароматичности	f_a	32,01	29,81	31,64	46,48	43,24	44,11
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,07	12,99	13,62	23,06	65,22	45,72
	C_n	13,17	28,03	17,76	24,66	80,31	49,37
	C_n	14,59	2,56	11,67	1,89	5,31	8,56
	C_α	5,58	6,35	6,41	7,86	21,84	16,62
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,55	0,62	0,63	0,48	0,52	0,56
Н/С		1,42	1,25	1,36	1,03	0,93	1,11

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

Согласно данным СГА усредненная молекула исходных асфальтенов гудрона, нефти Зюзеевского месторождения, имеет молекулярную массу, равную 1552 а.е.м., в основном представлена трехблочной структурой с равным числом нафтеновых ($K_{нас}$) и ароматических (K_a) циклов с высокой степенью замещенности ($\sigma_a = 0,56$). Низкое отношение Н/С (1,11) обусловлено равным количеством ароматических и нафтеновых циклов, а также низким количеством атомов углерода в алифатических фрагментах усредненной молекулы.

Согласно данным, представленным в таблице 4.1, установлено, что основные различия в структурных параметрах высокомолекулярных компонентах исходных гудронов заключаются в строении усредненных молекул асфальтенов. Так усредненная молекула асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ представлена 2-х блочной структурой, состоящей из 13 циклов, тогда как исходные асфальтены ОГ и ЗГ имеют более крупные структуры, состоящие из 4-х и 3-х блоков, соответственно. Кроме того, асфальтены различаются кольцевым составом: асфальтены ОГ состоят из 47 циклов (16 ароматических и 31 нафтеновых), ЗГ – 23 цикла (11 ароматических и 12 нафтеновых), а также имеют различное число углерода в алифатических заместителях (C_n), что также обуславливает их большую молекулярную массу (в сравнении с асфальтенами НМ).

Согласно данным СГА (табл. 4.2), при крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ (15 мин) молекулы смол претерпевают следующие изменения: снижается молекулярная масса до 498 а.е.м., увеличивается доля атомов углерода в ароматических фрагментах с 32,01 до 50,97 %. Также наблюдается снижение числа атомов углерода в алифатических фрагментах с 14,59 до 3,68. Увеличение продолжительности крекинга до 60 минут способствует снижению молекулярной массы до 359 а.е.м., увеличению доли атомов

углерода в ароматических фрагментах до 62,19 %. Число атомов в алифатических фрагментах снижается до 0,65, эти данные указывают на то, что молекулы смол после крекинга становятся более сконденсированными.

Таблица 4.2 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ

Показатель		Условия крекинга: 500 °С.							
		Смолы				Асфальтены			
		исх.	15 мин	30 мин	60 мин	исх.	15 мин	30 мин	60 мин
Молекулярная масса	а.е.м.	600	498	472	359	718	761	702	613
Число атомов в средней молекуле:	C	40,83	34,32	30,86	24,67	49,61	52,76	47,97	42,85
	H	57,38	37,94	38,30	23,68	50,86	42,81	40,04	32,66
	N	0,55	0,58	0,50	0,52	0,89	0,92	0,49	0,60
	S	0,76	0,59	0,55	0,39	1,11	1,17	1,00	0,79
	O	1,25	1,31	2,45	1,21	1,47	1,56	2,68	2,02
Число блоков в молекуле	m_a	1,51	1,71	1,61	1,57	2,03	2,33	2,25	2,06
Кольцевой состав:	K_o	6,32	7,31	4,18	5,88	13,38	16,68	12,55	12,80
	K_a	3,08	4,07	3,70	3,51	5,59	7,41	7,38	6,73
	$K_{нас}$	3,24	3,24	0,48	2,37	7,79	9,28	5,16	6,07
Фактор ароматичности	f_a	32,01	50,97	50,78	62,19	46,48	58,30	64,96	66,25
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,07	17,49	15,67	15,34	23,06	30,76	29,72	28,39
	C_n	13,17	13,14	1,95	8,68	24,66	21,10	17,22	13,49
	C_p	14,59	3,68	13,24	0,65	1,89	0,90	1,03	0,97
	C_α	5,58	6,10	5,02	5,03	7,86	9,24	7,86	6,04
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,55	0,47	0,43	0,43	0,48	0,44	0,39	0,31
Н/С		1,42	1,11	1,24	0,97	1,03	0,82	0,83	0,77

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

При крекинге (15 минут) усредненная молекулярная масса асфальтенов жидких продуктов возрастает с 718 до 761 а.е.м. Количество циклов в структуре молекулы увеличивается до 16, за счет 2 ароматических и 1 нафтенового циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) возрастает на 11,8 % отн. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_p) снижается с 1,89 до 0,9, вследствие чего отношение Н/С также изменяется с 1,03 до 0,82. Количество атомов кислорода и азота в составе средней молекулы незначительно увеличивается. Увеличение продолжительности крекинга (до 60 минут) приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 613 а.е.м., увеличению f_a до 66,25 %, за счет преобладания атомов углерода в ароматических

фрагментах над нафтеновыми, вследствие чего также наблюдается снижение атомного отношения Н/С до 0,77.

Согласно данным структурно-группового анализа (табл. 4.3), при крекинге гудрона Омского НПЗ в течение 15 минут снижается молекулярная масса усредненной молекулы смол с 639 до 368 а.е.м. Доля атомов углеводорода в ароматических фрагментах увеличивается. Общее количество колец снижается с 10 до 7, вследствие уменьшения числа нафтеновых колец до 4,33. Количество атомов азота и серы в усредненной молекуле изменяется незначительно. При термообработке гудрона в оптимальных условиях (500 °С, 45 мин) молекулярная масса усредненной молекулы смол снижается практически в 1,5 раза. Число блоков в молекуле не уменьшается, однако общее число колец сокращается до 8,08 (ароматических до 3,38; нафтеновых до 4,70). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 2,56 до 0,86, за счет чего отношение Н/С также снижается до 1,08. Увеличение продолжительности термообработки гудрона до 60 минут способствует незначительному снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол. Число атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличилось практически в 2 раза (по сравнению с исходными смолами), вследствие чего отношение Н/С снижается на 0,21 до 1,04, что также указывает на незначительное разрушение фрагментов смол с образованием радикалов, которые попадают в состав масел. При этом число гетероатомов в структуре усредненной молекулы смол после термической обработки изменяется незначительно.

Таблица 4.3 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ

Показатель		Условия крекинга: 500 °С.							
		Смолы				Асфальтены			
		исх.	15 мин	45 мин	60 мин	исх.	15 мин	45 мин	60 мин
Молекулярная масса	а.е.м	639	368	411	366	2142	604	569	514
Число атомов в средней молекуле:	С	43,59	25,63	29,15	24,91	150,83	43,03	40,16	35,65
	Н	53,82	26,61	31,39	25,82	139,83	33,20	31,39	26,97
	N	0,51	0,47	0,61	0,50	1,99	0,67	0,61	0,58
	S	0,34	0,26	0,41	0,23	2,74	0,45	0,41	0,39
	O	2,74	1,17	2,12	1,78	7,07	1,91	2,12	2,40
Число блоков в молекуле	m_a	1,52	1,42	1,57	1,49	4,34	2,04	1,89	1,84
Кольцевой состав:	K_o	10,39	7,03	8,08	5,84	47,45	14,20	14,22	11,83
	K_a	3,06	2,70	3,38	3,05	16,40	5,96	4,98	5,01
	$K_{нас}$	7,33	4,33	4,70	2,79	31,05	8,24	9,24	6,82

Фактор ароматичности	f_a	29,81	46,99	51,12	53,69	43,24	59,31	53,23	59,92
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	12,99	12,04	14,90	13,37	65,22	25,52	21,38	21,36
	C_n	28,03	12,67	13,39	10,79	80,31	16,74	18,30	13,73
	C_{II}	2,56	0,92	0,86	0,74	5,31	0,77	0,48	0,56
	C_α	6,35	4,83	5,73	5,12	21,84	7,49	7,17	5,96
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,62	0,50	0,49	0,49	0,52	0,42	0,46	0,39
Н/С		1,25	1,04	1,08	1,04	0,93	0,78	0,78	0,76

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

При термообработке гудрона (15 минут) молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов снижается практически в 4 раза. Число структурных блоков в молекуле уменьшается с 4 до 2, при уменьшении общего числа циклов до 14 (ароматических до 6; нафтеновых до 8). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_{II}) снижается с 5,31 до 0,77, за счет чего отношение Н/С также снижается до 0,78. Увеличение продолжительности крекинга до 60 минут приводит к снижению числа нафтеновых циклов в составе усредненной молекулы, что также способствует уменьшению молекулярной массы асфальтенов. Число атомов азота снизилось практически в 4 раза относительно исходного количества (1 атом азота приходится на 2 молекулы асфальтенов), серы в 7 раз (1 атом азота приходится на 3 молекулы асфальтенов). Кроме того, одновременное снижение количества ароматических структур и атомов серы в усредненной молекуле может свидетельствовать о деструкции фрагментов с образованием производных тиофена, которые в дальнейшем накапливаются в составе масел.

Результаты расчета изменений структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов Зюзеевского гудрона в процессе термического крекинга представлены в таблице 4.4. При крекинге гудрона продолжительностью 15 минут наблюдается снижение молекулярной массы усредненной молекулы смол в 2 раза (до 329 а.е.м.). Число структурных блоков в молекуле практически не изменяется, однако уменьшается общее число циклов до 3, вследствие деструкции нафтеновых колец. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_{II}) снижается с 11,67 до 6,72. При этом число атомов серы в структуре усредненной молекулы смол после термической обработки снижается в 3 раза, а 1 атом азота приходится на 2 молекулы смол.

При термической обработке (60 минут) снижается молекулярная масса усредненной молекулы смол. Доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличивается до 51,36 %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) молекулы снижается до 1,55.

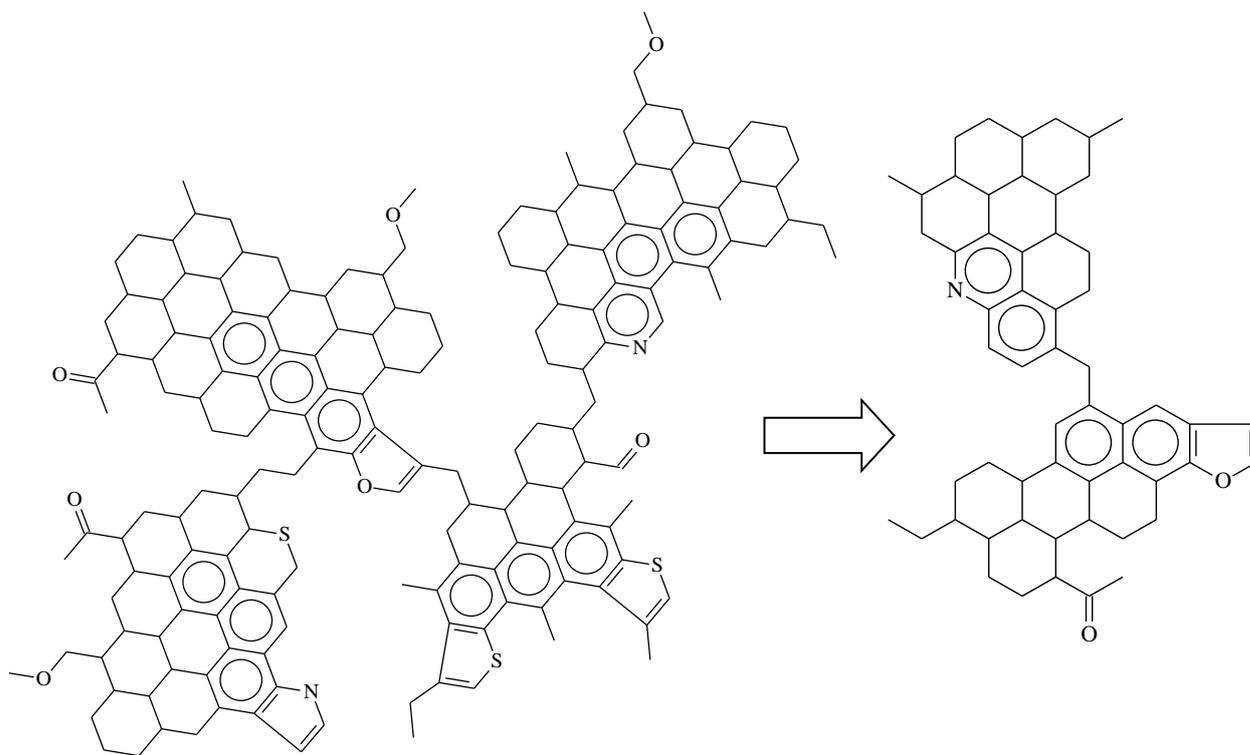
Таблица 4.4 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Зюзеевской нефти

Показатель		Условия крекинга: 500 °С.					
		Смолы			Асфальтены		
		исх.	15 мин	60 мин	исх.	15 мин	60 мин
Молекулярная масса	а.е.м.	655	329	444	1552	686	613
Число атомов в средней молекуле:	C	43,04	21,40	29,50	103,65	46,53	41,38
	H	58,48	23,86	31,58	113,78	38,59	31,26
	N	0,46	0,47	0,58	2,07	0,92	0,62
	S	1,84	0,56	0,78	2,86	1,00	1,11
	O	0,89	1,48	1,56	4,56	2,74	2,54
Число блоков в молекуле	m_a	1,59	1,75	1,62	3,38	2,17	2,11
Кольцевой состав:	K_o	7,81	3,28	6,76	23,90	13,75	11,33
	K_a	3,38	3,03	3,60	11,87	6,75	7,11
	$K_{нас}$	4,43	0,25	3,17	12,02	7,00	4,22
Фактор ароматичности	f_a	31,64	63,66	51,36	44,11	59,33	71,20
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,62	13,62	15,15	45,72	27,60	29,47
	C_n	17,76	1,06	12,81	49,37	17,97	11,41
	C_p	11,67	6,72	1,55	8,56	0,96	0,51
	C_α	6,41	4,41	6,01	16,62	7,87	6,99
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,63	0,39	0,52	0,56	0,42	0,35
Н/С		1,36	1,12	1,08	1,11	0,84	0,76

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

При анализе данных СГА молекул асфальтенов было установлено, что при термическом крекинге (15 мин) уменьшается число структурных блоков, а также общее количество циклов в их составе. Углеродный каркас молекулы асфальтенов состоит преимущественно из атомов углерода в ароматических структурах (f_a равен 59,33). Число атомов азота, серы и кислорода снизилось практически в 2 раза относительно исходного количества. Также наблюдается снижение числа атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) молекулы до 0,96. Увеличение продолжительности крекинга до 60 минут способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 613 а.е.м., увеличению доли атомов углерода в ароматических фрагментах до 71,20 %. Число

атомов в алифатических фрагментах снижается до 0,62, эти данные указывают на то, что молекулы асфальтенов после крекинга становятся более компактными и сконденсированными.



Усредненная молекула исходных асфальтенов гудрона Омского НПЗ

Усредненная молекула асфальтенов продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ

Рисунок 4.3 – Гипотетическая схема превращения молекул асфальтенов гудрона Омского НПЗ в процессе термического крекинга (500 °С, 45 мин)

Таким образом, исходя из данных, представленных в таблицах 4.2 – 4.4, можно сделать заключение, что при термической обработке молекулы смол и асфальтенов гудронов претерпевают следующие изменения структурно-групповых параметров: уменьшение молекулярной массы, числа структурных блоков, преимущественно, у асфальтенов, а также количества циклов в их составе, преимущественно за счет деструкции насыщенных циклов. Наиболее наглядно это показано на примере гипотетического превращения усредненной молекулы асфальтенов гудрона Омского НПЗ в процессе крекинга (рисунок 4.3), так как данные асфальтены представлены крупной четырехблочной структурой со значительным числом ароматических и нафтеновых циклов. В результате термической обработки гудронов молекулы асфальтенов и смол становятся более компактными, ароматичными, с незначительным числом атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы.

Далее в работе для большей наглядности усредненные молекулы будут представлены в виде схематических структурных фрагментов.

4.2 Влияние твердофазных добавок на изменение структуры молекул смол и асфальтенов

Для оценки изменения строения высокомолекулярных компонентов в результате термической обработки нефтяных остатков в присутствии добавок карбоната и ацетата кальция был проведен их структурно-групповой анализ. Установлено, что при термическом крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ с добавкой карбоната кальция (0,19 мас. %) молекулярная масса смол составляет 303 а.е.м. (табл. 4.5). Снижается содержание гетероатомов в составе усредненной молекулы смол. Число атомов серы снижается в 3 раза, что, вероятно, объясняется меньшей термической стабильностью молекул смол, содержащих атом серы. Общее число колец остается практически неизменно, однако преобладающими становятся нафтеновые циклы. Доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличивается до 53,6 %. Снижается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 14,6 до 1,0, как следствие уменьшается атомное отношение Н/С. Увеличение количества добавки карбоната кальция (9,50 мас. %) приводит к повышению молекулярной массы усредненной молекулы смол до 419 а.е.м. В усредненном структурном блоке молекул смол общая доля циклов (K_o) незначительно уменьшается, при этом происходит увеличение доли ароматических циклов (K_a) и снижение нафтеновых ($K_{нас}$), а доля алифатических структур (C_n) увеличивается с 1,0 до 5,3.

Согласно данным структурно-группового анализа усредненная молекула асфальтенов исходного мазута Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу 718 а.е.м. и состоит преимущественно из нафтеновых и ароматических колец. Усредненная молекула двухблочная, общее число колец 13 (5 – ароматические, 8 – нафтеновые). При крекинге с добавкой карбоната кальция (0,19 мас. %) средняя молекулярная масса асфальтенов снижается с 718 до 643 а.е.м. Количество колец увеличивается на 7,8 до 21,2, за счет увеличения числа нафтеновых циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) снижается на 3,46 отн. %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается незначительно с 1,9 до 1,8. Число атомов кислорода в составе средней молекулы увеличилось в 2 раза. Увеличение количества добавки приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 604 а.е.м., f_a до 53,2 %. Снижается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 1,8 до 0,8. Общее число колец изменилось с 21,2 до 12,7, преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых колец (с 16,5 до 7,6).

Таблица 4.5 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии карбоната кальция (500 °С, 30 минут)

Показатель		Условия														
		Смолы							Асфальтены							
		исх.	крекинг	+ 0,19 мас. %	+ 0,24 мас. %	+ 0,31 мас. %	+ 0,95 мас. %	+ 9,50 мас. %	исх.	крекинг	+ 0,19 мас. %	+ 0,24 мас. %	+ 0,31 мас. %	+ 0,95 мас. %	+ 9,50 мас. %	
Молекулярная масса	a.е.м.	600	472	303	327	347	381	419	718	702	643	652	630	617	604	
Число атомов в средней молекуле:	C	40,83	30,86	20,9	22,65	24,05	26,51	29,0	49,61	47,97	44,7	45,18	43,46	42,43	40,1	
	H	57,38	38,30	18,8	21,05	21,96	20,26	23,2	50,86	40,04	28,82	31,37	31,00	30,73	74,9	
	N	0,55	0,50	0,4	0,46	0,45	0,47	0,5	0,89	0,49	0,8	0,72	0,59	0,52	0,4	
	S	0,76	0,55	0,3	0,27	0,26	0,26	0,26	0,5	1,11	1,00	0,6	0,58	0,52	0,50	0,6
	O	1,25	2,45	1,1	1,19	1,35	1,73	1,1	1,47	2,68	3,1	3,11	3,27	3,35	4,0	
Число блоков в молекуле	m_a	1,51	1,61	1,4	1,44	1,47	1,48	1,6	2,03	2,25	1,8	1,88	1,89	1,86	1,9	
Кольцевой состав:	K_o	6,32	4,18	6,3	6,36	7,03	10,44	5,6	13,38	12,55	21,2	19,33	17,44	16,91	12,7	
	K_a	3,08	3,70	2,5	2,91	3,02	2,95	3,5	5,59	7,38	4,8	4,98	5,04	4,82	5,1	
	$K_{нас}$	3,24	0,48	3,8	3,45	4,01	7,49	2,1	7,79	5,16	16,5	14,35	12,39	12,09	7,6	
Фактор ароматичности	f_a	32,01	50,78	53,6	57,20	55,72	48,92	52,6	46,48	64,96	43,0	45,63	48,71	47,95	53,2	
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,07	15,67	11,2	12,96	13,40	12,97	15,2	23,06	29,72	19,2	20,61	21,17	20,35	21,3	
	C_n	13,17	1,95	8,7	9,12	10,04	12,88	8,5	24,66	17,22	23,7	22,76	20,81	20,63	18,0	
	$C_{п}$	14,59	13,24	1,0	0,58	0,61	0,67	5,3	1,89	1,03	1,8	1,80	1,48	1,45	0,8	
	C_α	5,58	5,02	3,8	3,99	4,37	5,37	5,3	7,86	7,86	5,5	5,92	6,51	6,64	7,0	
	C_γ	0,55	1,70	1,0	0,58	0,61	0,67	1,4	1,88	1,03	1,8	1,80	1,48	1,45	0,8	
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a		0,43	0,4	0,39	0,41	0,52	0,5	0,48	0,39	0,4	0,40	0,43	0,45	0,5	
Н/С		1,40	1,24	0,9	0,92	0,91	0,76	0,8	1,03	0,83	0,6	0,69	0,71	0,72	1,2	

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

Молекулярная масса усредненной молекулы смол (табл. 4.6), выделенных из жидких продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (0,42 мас. %), снижается до 370 а.е.м. Смолы состоят из одного или двух блоков ($m_a=1,5$). В качестве структурных блоков выступают тетрациклические фрагменты ($K_o = 4,1$), состоящие преимущественно из трех ароматических ($K_a = 3,0$) и одного нафтенового циклов ($K_{нас} = 1,1$). Число метильных групп, не соединенных с ароматическими ядрами, в структурном блоке усредненной молекулы смол меньше единицы ($C_\gamma= 0,9$). Это указывает на небольшую длину алифатического заместителя. Число атомов азота и серы в усредненной молекуле снижается практически в 2 раза, число атомов кислорода увеличилось до 2,6 (по сравнению с исходными смолами).

Увеличение количества добавки ацетата кальция (16,53 мас. %) приводит к увеличению молекулярной массы молекулы до 448 а.е.м. Число структурных блоков изменяется незначительно, при этом молекула состоит из двух–трех ароматических ($K_a = 2,65$) и трех нафтеновых циклов ($K_{нас} = 3,10$), что приводит к снижению ароматичности молекулы (f_a) до 38,9 %. Алкильные заместители в рассматриваемых блоках содержат 5 атомов углерода. Количество атомов углерода в парафиновых структурах (C_n) составляет 5,8, в расчете на структурную единицу. Количество групп CH_3 , не связанных с ароматическими ядрами составляет (C_γ) 1,8. Число атомов азота и кислорода в усредненной молекуле снижается до 0,3 и 1,8 соответственно.

При крекинге мазута в присутствии ацетата кальция (0,42 % мас.) происходит снижение молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 684 а.е.м. и снижается содержание атомов серы практически в 4 раза, азота – в 1,5 раза, что объясняется деструкцией структурных блоков молекул асфальтенов, содержащих гетероатомы. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 1,9 до 1,3, за счет чего отношение Н/С также уменьшается до 0,8. Равенство в значениях (C_n) и (C_γ) свидетельствует о том, что все алифатические заместители представлены метильной группой. Общее число колец изменилось с 13,4 до 17,4, преимущественно за счет увеличения количества нафтеновых колец с 7,8 до 11,7.

Увеличение количества добавки ацетата кальция до 16,53 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 659 а.е.м. Число блоков изменяется незначительно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество колец в усредненной молекуле увеличивается на 5, за счет образования нафтеновых циклов. Увеличивается число атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0,8 и кислорода до 2,5. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) составляет 0,6.

Таблица 4.6 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (500 °С, 30 минут)

Показатель		Условия													
		Смолы							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,33 мас. %	+ 0,42 мас. %	+ 0,54 мас. %	+ 1,65 мас. %	+ 16,53 мас. %	исх.	крекинг	+ 0,33 мас. %	+ 0,42 мас. %	+ 0,54 мас. %	+ 1,65 мас. %	+ 16,53 мас. %
Молекулярная масса	а.е.м.	600	472	432	370	389	412	448	718	702	696	684	664	641	659
Число атомов в средней молекуле:	C	40,83	30,86	29,10	23,69	26,11	27,52	30,17	49,61	47,97	49,79	49,5	47,79	45,09	46,0
	H	57,38	38,30	31,03	26,66	30,22	33,88	38,04	50,86	40,04	41,15	39,6	40,45	35,29	36,8
	N	0,55	0,50	0,41	0,34	0,34	0,33	0,32	0,89	0,49	0,73	0,6	0,69	0,72	0,8
	S	0,76	0,55	0,48	0,36	0,42	0,43	0,45	1,11	1,00	0,52	0,3	0,48	0,44	0,7
	O	1,25	2,45	1,90	2,63	1,69	1,84	1,79	1,47	2,68	1,90	2,0	1,56	2,51	2,5
Число блоков в молекуле	m_a	1,51	1,61	1,65	1,48	1,50	1,51	1,41	2,03	2,25	2,28	2,1	2,18	2,07	2,0
Кольцевой состав:	K_o	6,32	4,18	5,80	4,07	4,69	4,09	5,75	13,38	12,55	13,15	17,4	19,91	15,04	18,4
	K_a	3,08	3,70	3,78	2,99	3,08	3,15	2,65	5,59	7,38	7,82	5,7	7,16	6,02	5,3
	$K_{нас}$	3,24	0,48	2,02	1,08	1,61	0,95	3,10	7,79	5,16	5,33	11,7	5,75	9,02	13,2
Фактор ароматичности	f_a	32,01	50,78	56,72	54,87	52,33	50,55	38,93	46,48	64,96	66,73	49,8	64,05	56,56	47,7
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,07	15,67	16,51	13,00	13,66	13,91	11,74	23,06	29,72	33,22	24,7	30,61	25,51	21,9
	C_n	13,17	1,95	7,96	4,23	6,30	3,69	12,63	24,66	17,22	15,97	23,5	16,34	18,76	22,6
	$C_{п}$	14,59	13,24	4,63	6,46	6,14	9,92	5,79	1,89	1,03	0,59	1,3	0,83	0,83	1,5
	C_α	5,58	5,02	6,22	5,01	5,23	4,94	4,97	7,86	7,86	7,77	8,2	7,10	7,69	9,2
	C_γ	0,55	1,70	0,75	0,86	0,88	1,10	1,83	1,88	1,03	0,59	1,3	0,83	0,83	1,5
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,55	0,43	0,50	0,49	0,49	0,46	0,53	0,48	0,39	0,35	0,5	0,34	0,43	0,6
Н/С		1,40	1,24	1,07	1,12	1,15	1,23	1,26	1,03	0,83	0,83	0,8	0,85	0,99	0,8

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

Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов продуктов крекинга гудрона Зюзеевской нефти в присутствии добавки ацетата кальция представлены в таблице 4.7. Согласно полученным данным было установлено, что крекинг гудрона в присутствии добавки ацетата кальция в количестве 0,56 мас. %, приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол с 655 до 392 а.е.м. Число структурных блоков по сравнению с исходными смолами изменяется незначительно ($m_a=1,55$). Количество колец снижается на 2 до 5,84, за счет уменьшения числа насыщенных циклов, что также приводит к увеличению ароматичности молекулы (f_a) с 31,64 до 54,06. Применение добавки ацетата кальция приводит к отрыву алифатического обрамления молекулы, в результате молекула становится более компактной. Увеличение количества добавки ацетата кальция до 1,18 мас. % приводит к снижению молекулярной массы смол до 328 а.е.м. Число структурных блоков изменяется незначительно, при этом структурный блок состоит из равной доли ароматических и нафтеновых циклов ($K_a = 2,76$; $K_{нас} = 2,71$). Вследствие ароматичность молекулы (f_a) повышается до 55,21 %. Уменьшается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 11,67 до 0,86. Количество атомов серы в усредненной молекуле снижается в 3 раза.

Согласно данным структурно-группового анализа усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Зюзеевской нефти имеет молекулярную массу 1552 а.е.м. Усредненная молекула представлена трехблочной структурой с общим числом циклов 24 с равной долей ароматических и насыщенных колец. При крекинге гудрона в присутствии ацетата кальция (0,56 % мас.) снижается молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов до 1293 а.е.м. Наблюдается увеличение числа нафтеновых циклов до 22, что, по всей вероятности, связано с циклизацией алифатических фрагментов (C_n), так как их количество снизилось с 8,56 до 2,18 (в сравнении с асфальтенами исходного гудрона), что также приводит к увеличению общего числа циклов с 24 до 33. Увеличение количества добавки ацетата кальция до 1,18 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов практически в 3 раза относительно исходного значения. Число структурных блоков в усредненной молекуле асфальтенов уменьшается. Кроме того, снижается общее число циклов в молекуле: количество ароматических циклов снижается в 2 раза, а нафтеновых – в 4 раза (относительно крекинга с 0,56 % мас. добавки). Снижается содержание число атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0,68 и кислорода до 1,56. Снижение содержания атомов серы (один атом серы приходится на одну усредненную молекулу), может свидетельствовать об отрыве серосодержащих фрагментов, которые, вероятно, попадают в состав масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга.

Таблица 4.7 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Зюзеевской нефти и продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (500 °С, 15 минут)

Показатель		Условия											
		Смолы						Асфальтены					
		исх.	крекинг	+ 0,56 мас. %	+ 0,71 мас. %	+ 0,88 мас. %	+ 1,18 мас. %	исх.	крекинг	+ 0,56 мас. %	+ 0,71 мас. %	+ 0,88 мас. %	+ 1,18 мас. %
Молекулярная масса	а.е.м.	655	329	392	361	352	328	1552	686	1293	1046	841	536
Число атомов в средней молекуле:	C	43,04	21,40	26,65	24,49	23,87	22,10	103,65	46,53	87,97	70,83	56,80	36,18
	H	58,48	23,86	28,82	26,14	24,76	22,58	113,78	38,59	67,34	54,17	43,47	27,97
	N	0,46	0,47	0,41	0,39	0,41	0,40	2,07	0,92	1,64	1,18	1,06	0,68
	S	1,84	0,56	0,71	0,66	0,66	0,58	2,86	1,00	2,86	2,26	1,89	1,22
	O	0,89	1,48	0,92	0,88	0,86	1,00	4,56	2,74	3,43	3,29	2,51	1,56
Число блоков в молекуле	m_a	1,59	1,75	1,55	1,50	1,49	1,43	3,38	2,17	3,15	2,76	2,37	1,83
Кольцевой состав:	K_o	7,81	3,28	5,84	5,39	5,60	5,47	23,90	13,75	33,23	25,24	20,67	13,05
	K_a	3,38	3,03	3,29	3,10	3,05	2,76	11,87	6,75	10,91	9,40	7,44	4,76
	$K_{нас}$	4,43	0,25	2,55	2,29	2,55	2,71	12,02	7,00	22,31	15,84	13,24	8,29
Фактор ароматичности	f_a	31,64	63,66	54,06	55,84	56,23	55,21	44,11	59,33	48,51	52,81	52,19	54,14
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,62	13,62	14,41	13,68	13,42	12,20	45,72	27,60	42,67	37,41	29,65	19,59
	C_n	17,76	1,06	10,19	9,11	9,52	9,04	49,37	17,97	43,12	31,19	25,73	15,79
	C_p	11,67	6,72	2,05	1,71	0,93	0,86	8,56	0,96	2,18	2,23	1,42	0,80
	C_α	6,41	4,41	5,63	5,11	4,98	4,68	16,62	7,87	15,70	11,99	9,51	6,50
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,63	0,39	0,51	0,48	0,48	0,48	0,56	0,42	0,56	0,49	0,48	0,46
Н/С		1,36	1,12	1,08	1,06	1,04	1,02	1,11	0,84	0,77	0,76	0,77	0,77

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

Данные расчета структурно-групповых параметров высокомолекулярных компонентов гудрона Омского НПЗ в присутствии добавки карбоната кальция представлены в таблице 4.8. Согласно полученным данным было установлено, что при крекинге гудрона в присутствии добавки карбоната кальция в количестве 0,11 мас. %, молекулярная масса усредненной молекулы смол снижается до 291 а.е.м.

Количество атомов углерода в алифатических фрагментах смол (C_n) уменьшается с 2,56 до 0,68, за счет чего отношение Н/С также уменьшается до 1,02. Общее число циклов уменьшилось с 10,39 до 6,75, за счет уменьшения количества нафтеновых циклов с 7,33 до 4,97 и уменьшения ароматических колец с 3,06 до 1,78. Уменьшение содержания атомов серы в 1,5 раза в совокупности со снижением числа ароматических циклов, вероятно, объясняется отрывом структурных блоков молекул смол, имеющих в составе тиофеновый фрагмент, с образованием накапливающихся в составе масел гомологов тиофена и дибензотиофена. Повышение количества добавки (0,14 – 0,56 % мас.) способствует уменьшению общего числа циклов в структуре молекулы, преимущественно за счет снижения насыщенных циклов в 2 – 4 раза. В результате также наблюдается увеличение фактора ароматичности усредненной молекулы смол. Изменения содержания гетероатомов в молекуле незначительные.

Повышение количества добавки карбоната кальция до 5,61 мас. % приводит к снижению молекулярной массы смол более чем в 3 раза относительно исходного значения. Уменьшается число структурных блоков до 1,08, количество ароматических и нафтеновых циклов в одном структурном блоке снижается в 2 раза. Снижается число атомов азота в усредненной молекуле смол с 0,34 до 0,23 и кислорода с 2,74 до 0,30. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0,44. Снижение числа атомов серы практически в 3 раза может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов смол, по-видимому, с образованием производных тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсации серосодержащих соединений в кокс.

Молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов (таблица 4.8) продуктов крекинга гудрона в присутствии добавки карбоната кальция (0,11 мас. %) снизилась практически в 3 раза относительно асфальтенов исходного гудрона. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) увеличивается с 0,48 до 2,77 (относительно термокрекинга), за счет чего отношение Н/С также увеличивается до 0,81. Общее число циклов изменилось с 47,45 до 18,88, преимущественно за счет снижения числа насыщенных циклов с 31,05 до 12,05.

Таблица 4.8 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии карбоната кальция (500 °С, 45 минут)

Показатель		Условия													
		Смолы							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,11 % мас.	+ 0,14 % мас.	+ 0,19 % мас.	+ 0,51 % мас.	+ 5,61 % мас.	исх.	крекинг	+ 0,11 % мас.	+ 0,14 % мас.	+ 0,19 % мас.	+ 0,51 % мас.	+ 5,61 % мас.
Молекулярная масса	а.е.м.	639	411	291	315	387	325	188	2142	569	774	732	718	496	402
Число атомов в средней молекуле:	C	43,59	29,15	20,71	22,40	27,14	23,06	13,36	150,83	40,16	55,08	51,76	51,36	35,70	28,28
	H	53,82	31,39	21,19	24,66	30,56	26,18	15,28	139,83	31,39	44,46	41,68	42,45	30,21	22,13
	N	0,51	0,61	0,31	0,41	0,51	0,38	0,23	1,99	0,61	0,82	0,76	0,75	0,51	0,45
	S	0,34	0,41	0,24	0,23	0,27	0,24	0,13	2,74	0,41	0,60	0,59	0,53	0,35	0,28
	O	2,74	2,12	0,57	0,53	0,91	0,55	0,30	7,07	2,12	2,36	2,44	1,96	1,17	1,57
Число блоков в молекуле	m _a	1,52	1,57	1,20	1,32	1,52	1,42	1,08	4,34	1,89	2,23	2,23	2,17	1,78	1,60
Кольцевой состав:	K _o	10,39	8,08	6,75	5,70	5,36	4,43	3,41	47,45	14,22	18,88	16,54	16,21	10,98	9,56
	K _a	3,06	3,38	1,78	2,29	3,30	2,81	1,27	16,40	4,98	6,84	7,00	6,82	4,73	3,74
	K _{нас}	7,33	4,70	4,97	3,40	2,05	1,62	2,14	31,05	9,24	12,05	9,54	9,40	6,25	5,82
Фактор ароматичности	f _a	29,81	51,12	41,02	47,31	54,02	55,94	49,00	43,24	53,23	52,25	57,02	56,29	57,98	58,28
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C _a	12,99	14,90	8,49	10,60	14,66	12,90	6,55	65,22	21,38	28,78	29,52	28,91	20,69	16,48
	C _н	28,03	13,39	11,53	11,19	8,30	6,46	6,34	80,31	18,30	23,53	20,64	20,15	13,82	11,35
	C _п	2,56	0,86	0,68	0,61	4,18	3,70	0,48	5,31	0,48	2,77	1,61	2,30	1,18	0,45
	C _α	6,35	5,73	3,48	3,69	4,20	3,78	2,74	21,84	7,17	7,94	8,02	6,74	5,16	4,74
	C _γ	2,56	0,86	0,68	0,61	0,77	0,65	0,48	5,31	0,48	2,77	1,61	2,30	1,18	0,45
Степень замещенности ароматических ядер	σ _a	0,62	0,49	0,46	0,42	0,37	0,37	0,44	0,52	0,46	0,40	0,39	0,34	0,34	0,38
Н/С		1,23	1,07	1,04	1,10	1,13	1,14	1,14	0,93	0,78	0,81	0,81	0,83	0,85	0,78

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

Уменьшение содержания атомов серы более чем в 4 раза в совокупности со снижением числа ароматических циклов в составе усредненной молекулы, вероятно, указывает на процессы разрушения связей в структурных блоках, содержащих сернистые фрагменты.

Увеличение количества добавки карбоната кальция до 5,61 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов более чем в 5 раз относительно исходного значения. Наблюдается уменьшение числа структурных блоков асфальтенов, количество ароматических циклов в одном структурном блоке снижается в 4 раза, а нафтеновых – в 6 раз. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0,45 и кислорода до 1,57. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0,38. Число атомов серы в молекуле снижается с 2,74 до 0,28, что свидетельствует о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов, вероятно, с образованием гомологов тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсируются в составе твердых продуктов крекинга.

При крекинге гудрона Омского НПЗ в присутствии ацетата кальция (0,19 % мас.) происходит снижение молекулярной массы усредненной молекулы смол до 423 а.е.м. Наблюдается увеличение числа атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) с 2,56 до 7,01, вероятно это связано с деструкцией нафтеновых циклов, так как их количество снизилось в 3 раза (в сравнении со смолами исходного гудрона), что также приводит к снижению общего числа циклов с 10 до 5, а также способствует увеличению ароматичности молекул смол (f_a равен 54,93).

Молекулярная масса усредненной молекулы смол продуктов крекинга гудрона в присутствии добавки ацетата кальция (0,25 мас. %) снижается до 382 а.е.м. Общее число циклов снизилось с 8,08 до 4,63, преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых колец с 4,70 до 1,50. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) увеличивается с 0,86 до 6,06, за счет чего отношение Н/С также увеличивается до 1,14.

Дальнейшее увеличение количества добавки ацетата кальция до 9,75 мас. % приводит к снижению молекулярной массы смол более чем в 2 раза относительно исходного значения. Незначительно уменьшается число структурных блоков молекул смол: количество ароматических циклов в одном структурном блоке снижается в 1,5 раза, а нафтеновых – в 2 раза. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле смол с 0,51 до 0,29 и кислорода до 1,07. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0,46.

Таблица 4.9 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (500 °С, 45 минут)

Показатель		Условия													
		СМОЛЫ							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,19 % мас.	+ 0,25 % мас.	+ 0,32 % мас.	+ 0,97 % мас.	+ 9,75 % мас.	исх.	крекинг	+ 0,19 % мас.	+ 0,25 % мас.	+ 0,32 % мас.	+ 0,97 % мас.	+ 9,75 % мас.
Молекулярная масса	а.е.м.	639	411	423	382	338	296	277	2142	569	903	728	686	660	636
Число атомов в средней молекуле:	C	43,59	29,15	28,69	26,04	23,09	20,26	19,01	150,83	40,16	63,21	51,26	48,32	47,21	45,77
	H	53,82	31,39	32,27	29,67	26,39	23,37	22,31	139,83	31,39	52,41	41,24	39,06	36,73	35,02
	N	0,51	0,61	0,26	0,28	0,34	0,31	0,29	1,99	0,61	1,19	0,92	0,86	0,82	0,72
	S	0,34	0,41	0,28	0,24	0,21	0,19	0,16	2,74	0,41	1,30	0,99	0,91	0,80	0,73
	O	2,74	2,12	2,10	1,74	1,43	1,20	1,07	7,07	2,12	2,08	1,67	1,60	1,22	1,13
Число блоков в молекуле	m _a	1,52	1,57	1,58	1,50	1,43	1,33	1,29	4,34	1,89	2,63	2,28	2,21	2,18	2,10
Кольцевой состав:	K _o	10,39	8,08	5,04	4,63	4,12	3,83	3,59	47,45	14,22	18,08	15,81	14,29	14,89	15,44
	K _a	3,06	3,38	3,52	3,13	2,82	2,34	2,12	16,40	4,98	9,55	7,45	7,28	7,00	6,40
	K _{нас}	7,33	4,70	1,52	1,50	1,30	1,49	1,47	31,05	9,24	8,53	8,36	7,01	7,89	9,04
Фактор ароматичности	f _a	29,81	51,12	54,93	54,28	55,33	53,50	52,38	43,24	53,23	61,81	60,46	62,84	62,51	59,54
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C _a	12,99	14,90	15,76	14,13	12,78	10,84	9,96	65,22	21,38	39,07	30,99	30,36	29,51	27,25
	C _н	28,03	13,39	5,92	5,85	5,12	5,90	5,84	80,31	18,30	22,68	18,98	17,00	16,79	17,82
	C _п	2,56	0,86	7,01	6,06	5,19	3,52	3,22	5,31	0,48	1,46	1,29	0,95	0,91	0,70
	C _α	6,35	5,73	5,18	4,83	4,23	3,78	3,93	21,84	7,17	9,59	7,95	7,38	7,45	7,34
	C _γ	2,56	0,86	1,41	1,47	0,91	0,74	0,63	5,31	0,48	1,46	1,29	0,95	0,91	0,70
Степень замещенности ароматических ядер	σ _a	0,62	0,49	0,43	0,44	0,41	0,42	0,46	0,52	0,46	0,37	0,38	0,36	0,37	0,39
Н/С		1,23	1,07	1,12	1,14	1,14	1,15	1,17	0,93	0,78	0,78	0,80	0,81	0,78	0,77

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

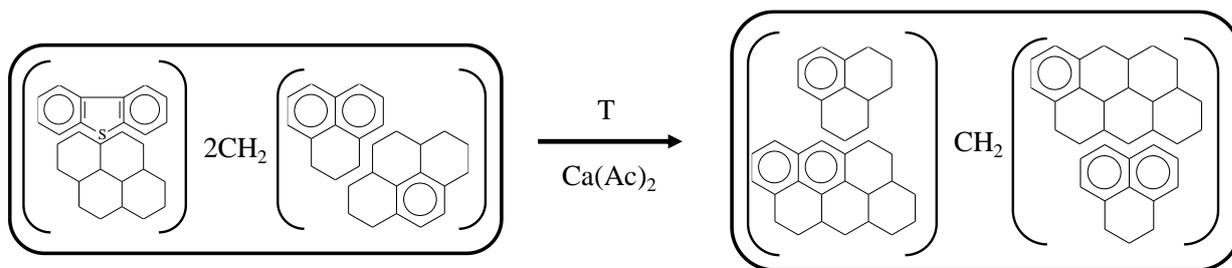
Снижение содержания атомов серы в усредненной молекуле смол, может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов, по-видимому, с образованием производных тиофена, которые накапливаются в составе масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга.

При анализе данных структурно-группового анализа асфальтенов крекинга гудрона в присутствии ацетата кальция было установлено, что применение добавки (0,19 % мас.) способствует снижению молекулярной массы до 903 а.е.м., вследствие снижения числа структурных блоков до 2,63. Количество циклов (K_0) в усредненной молекуле равно 18,08 (9,55 ароматических и 8,53 нафтеновых). Низкое атомное отношение Н/С равное 0,78, является следствием высокого содержания колец.

Молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов продуктов крекинга гудрона в присутствии добавки ацетата кальция (0,25 мас. %) составляет 728 а.е.м. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) увеличивается с 0,48 до 1,29, за счет чего атомное отношение Н/С также увеличивается до 0,80. Общее число колец изменилось с 14,22 до 15,81, за счет увеличения количества ароматических циклов с 4,98 до 7,45. Уменьшение содержания атомов серы более чем в 2 раза в совокупности со снижением числа ароматических колец, вероятно, указывает на процессы разрушения связей в структурах, содержащих серосодержащие фрагменты.

Дальнейшее увеличение добавки (0,32 – 0,97 % мас.) приводит к незначительному снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов, общего числа циклов преимущественно за счет снижения доли ароматических колец, что также способствует снижению ароматичности молекулы (f_a). Количество гетероатомов в усредненной молекуле изменяется незначительно.

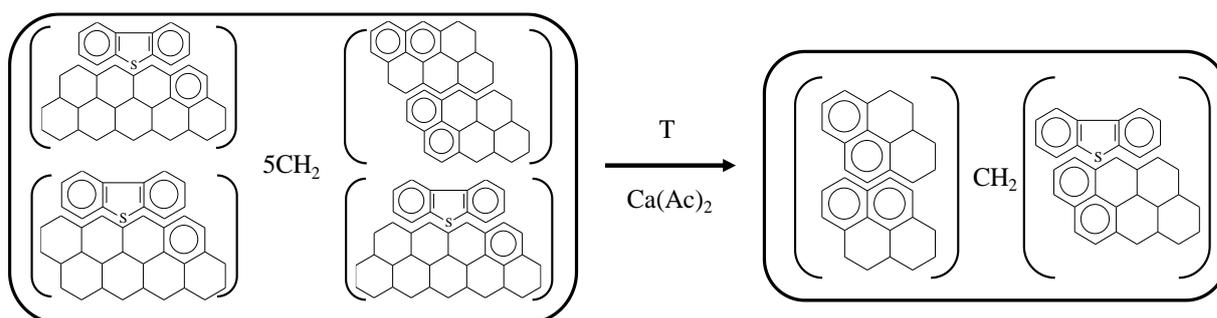
Увеличение количества добавки ацетата кальция до 9,75 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов более чем в 3 раза относительно исходного значения. Наблюдается уменьшение числа структурных блоков, количество ароматических циклов снижается в 2 раза, а нафтеновых – в 3 раза, вследствие чего молекула становится более ароматичной и компактной. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле смол до 0,72 и кислорода до 1,13. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) составляет 0,39. Содержание атомов серы снижается с 2,74 до 0,73, что свидетельствует о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов, вероятно, с образованием производных тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсируются в кокс.



Брутто-структура исходной усредненной молекулы асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ

Брутто-структура усредненной молекулы асфальтенов продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ

Рисунок 4.4 – Гипотетическая схема превращения асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии ацетата кальция



Брутто-структура исходной усредненной молекулы асфальтенов гудрона Омского НПЗ

Брутто-структура усредненной молекулы асфальтенов продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ

Рисунок 4.5 – Гипотетическая схема превращения асфальтенов гудрона Омского НПЗ в присутствии ацетата кальция

Таким образом, исходя из данных, представленных в таблицах 4.5 – 4.9, можно сделать заключение, что крекинг в присутствии твердофазных добавок способствует деструкции молекул смол и асфальтенов гудронов. Преимущественно снижается число ароматических циклов, а также число атомов серы в усредненной молекуле, что может свидетельствовать о деструкции серосодержащих фрагментов с образованием производных тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга. При этом наиболее показательными являются высокомолекулярные компоненты гудрона Омского НПЗ (рис. 4.5). Асфальтены данного гудрона представлены крупной четырехблочной структурой со значительным числом ароматических и нафтеновых циклов, что также может обуславливать их низкую термическую и химическую стабильность.

4.3 Влияние радикалообразующих добавок на изменение структуры молекул смол и асфальтенов

При анализе данных структурно-группового анализа смол крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дикумилпероксида (табл. 4.10) было установлено, что введение добавки ДКП (0,1 мас. %) способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы до 225 а.е.м., при этом число структурных блоков изменяется незначительно. Общее число циклов изменилось 6 до 4. Усредненная молекула смол состоит из равной доли ароматических и насыщенных циклов. При этом доля атомов углерода в ароматических структурах (C_a) повышается, в результате ароматичность молекулы (f_a) увеличилась до 58,88. Содержание гетероатомов азота и кислорода снижается в два раза. Уменьшение содержания атомов серы в 3 раза в совокупности со снижением числа ароматических циклов, вероятно, объясняется отрывом структурных блоков молекул смол, имеющих в основе тиофеновый фрагмент, с образованием накапливающихся в составе масел производных тиофена. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 14,59 до 0,37.

Введение в реакционную зону оптимального количества добавки ДКП (1,5 мас. %) способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол (относительно смол исходного гудрона). Общее число циклов, а также количество гетероатомов в составе усредненной молекулы изменилось незначительно.

Увеличение количества добавки дикумилпероксида (до 2,5 % мас.) способствует повышению молекулярной массы и доли ароматических циклов в усредненной молекуле смол. Вероятно, это связано с взаимодействием продуктов деструкции смол с радикалами изопропилбензола, которые образуются при разложении дикумилпероксида, что обуславливает увеличение числа ароматических циклов в структуре молекулы. Вместе с тем наблюдается снижение содержания атомов серы и кислорода в усредненной молекуле смол. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) снижается до 0,32.

Таблица 4.10 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии дикумилпероксида (500 °С, 30 минут)

Показатель		Условия													
		Смолы							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.	исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.
Молекулярная масса	а.е.м.	600	472	225	303	327	392	402	718	702	602	583	549	492	480
Число атомов в средней молекуле:	C	40,83	30,86	15,60	20,82	21,92	26,32	28,09	49,61	47,97	41,77	38,93	36,13	34,19	33,66
	H	57,38	38,30	15,49	19,99	21,38	28,82	31,03	50,86	40,04	34,58	42,74	30,66	28,65	28,00
	N	0,55	0,50	0,24	0,44	0,41	0,46	0,50	0,89	0,49	0,62	0,78	0,67	0,54	0,57
	S	0,76	0,55	0,25	0,33	0,36	0,42	0,22	1,11	1,00	0,76	1,07	0,49	0,69	0,70
	O	1,25	2,45	0,68	1,02	1,58	0,34	1,22	1,47	2,68	2,07	1,71	1,58	1,43	1,11
Число блоков в молекуле	m_a	1,51	1,61	1,24	1,43	1,46	1,50	1,91	2,03	2,25	2,02	1,69	1,76	1,80	1,76
Кольцевой состав:	K_o	6,32	4,18	4,10	5,29	5,30	6,00	4,48	13,38	12,55	12,16	10,40	11,95	10,35	10,87
	K_a	3,08	3,70	1,91	2,82	2,95	3,07	3,86	5,59	7,38	6,05	3,85	4,85	4,77	4,45
	$K_{нас}$	3,24	0,48	2,19	2,47	2,35	2,93	0,62	7,79	5,16	6,11	6,54	7,10	5,58	6,42
Фактор ароматичности	f_a	32,01	50,78	58,88	60,52	59,36	52,55	62,76	46,48	64,96	61,22	40,03	48,55	59,58	56,82
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,07	15,67	9,19	12,60	13,01	13,83	17,63	23,06	29,72	25,57	15,58	17,54	20,37	19,12
	C_n	13,17	1,95	6,05	7,61	8,45	11,70	2,56	24,66	17,22	15,16	21,75	14,90	13,23	13,96
	$C_{п}$	14,59	13,24	0,37	0,61	0,46	0,79	7,90	1,89	1,03	1,03	1,60	3,69	0,59	0,58
	C_α	5,58	5,02	3,54	4,40	4,78	5,53	4,44	7,86	7,86	6,73	6,70	5,33	5,86	6,16
	C_γ	0,55	1,70	0,37	0,61	0,46	0,79	0,64	1,88	1,03	1,03	1,60	3,69	0,59	0,58
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,55	0,43	0,45	0,44	0,47	0,51	0,32	0,48	0,39	0,38	0,58	0,56	0,40	0,44
Н/С		1,40	1,24	0,99	0,96	0,98	1,09	1,04	1,03	0,83	0,82	1,09	0,85	0,83	0,83

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

Согласно данным структурно-группового анализа (табл. 4.10), при крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ с добавкой дикумилпероксида (0,1 мас. %) молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов жидких продуктов снижается с 718 до 602 а.е.м. Количество колец снижается до 12,2 за счет увеличения числа ароматических циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) повышается практически на 30 отн. %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 1,89 до 1,03. Количество атомов серы и азота в составе средней молекулы снижается незначительно [188].

Увеличение добавки до оптимального количества (1,5 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 492 а.е.м., f_a до 59,58 %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы снижается до 0,59. Общее число колец изменилось с 13,38 до 10,35 преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых структур. Снижение числа ароматических циклов в совокупности со снижением числа атомов серы в усредненной молекулы асфальтенов, вероятно, объясняется деструкцией серосодержащих фрагментов асфальтенов с образованием производных тиофена.

Дальнейшее увеличение количества добавки дикумилпероксида до 2,5 мас. % приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 480 а.е.м. Число блоков изменяется незначительно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество колец в усредненной молекуле снижается на 3 преимущественно за счет деструкции нафтеновых циклов. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0,57 и серы до 0,7. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0,44.

Для понимания влияния дикумилпероксида на трансформацию структуры молекул асфальтенов гудрона Омского НПЗ был проведен расчет их структурно-групповых параметров (табл. 4.11). Согласно полученным данным молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов продуктов крекинга гудрона в присутствии добавки дикумилпероксида (0,1 мас. %) снижается до 1557 а.е.м. Общее число циклов изменилось с 47,45 до 34,15, преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых колец с 31,05 до 18,80.

Таблица 4.11 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии дикумилпероксида (500 °С, 45 минут)

Показатель		Условия													
		Смолы							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.	исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.
Молекулярная масса	а.е.м.	639	411	215	308	331	389	447	2142	569	1557	1492	1431	1016	801
Число атомов в средней молекуле:	С	43,59	29,15	15,08	19,88	22,13	27,59	30,87	150,83	40,16	108,12	103,98	101,74	70,43	57,57
	Н	53,82	31,39	16,42	20,69	24,76	27,44	32,86	139,83	31,39	83,72	81,41	83,48	57,15	46,49
	N	0,51	0,61	0,29	0,45	0,37	0,55	0,54	1,99	0,61	1,72	1,45	1,65	1,23	0,85
	S	0,34	0,41	0,11	0,15	0,19	0,28	0,25	2,74	0,41	1,02	2,03	0,97	1,30	0,54
	O	2,74	2,12	0,69	1,64	1,84	0,85	1,73	7,07	2,12	7,40	4,80	4,50	3,40	2,13
Число блоков в молекуле	m_a	1,52	1,57	1,23	1,38	1,31	1,62	1,60	4,34	1,89	3,83	3,77	3,70	2,86	2,44
Кольцевой состав:	K_o	10,39	8,08	3,20	3,86	5,20	5,59	7,42	47,45	14,22	34,15	29,44	30,10	18,60	17,87
	K_a	3,06	3,38	1,88	2,90	2,24	4,17	3,47	16,40	4,98	15,35	16,55	14,50	11,51	8,00
	$K_{нас}$	7,33	4,70	1,32	0,96	2,96	1,42	3,95	31,05	9,24	18,80	12,89	15,60	7,09	9,87
Фактор ароматичности	f_a	29,81	51,12	59,91	62,79	45,44	66,23	49,10	43,24	53,23	57,48	64,63	58,61	66,55	58,92
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	12,99	14,90	9,04	12,48	10,05	18,28	15,16	65,22	21,38	62,15	67,20	59,64	46,87	33,92
	C_n	28,03	13,39	5,24	3,79	11,16	5,68	14,37	80,31	18,30	43,78	34,59	39,79	22,32	22,66
	$C_{п}$	2,56	0,86	0,80	3,61	0,92	3,64	1,34	5,31	0,48	2,19	2,19	2,32	1,24	0,99
	C_α	6,35	5,73	3,15	3,17	1,00	3,89	6,15	21,84	7,17	17,46	15,14	17,56	10,24	9,75
	C_γ	2,56	0,86	0,46	0,48	0,96	0,57	1,34	5,31	0,48	2,19	2,19	2,32	1,24	0,99
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,62	0,49	0,40	0,33	0,47	0,29	0,53	0,52	0,46	0,43	0,36	0,45	0,34	0,42
Н/С		1,23	1,07	1,09	1,04	1,11	0,99	1,06	0,93	0,78	0,77	0,78	0,82	0,81	0,81

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

Уменьшение содержания атомов серы в 3 раза в совокупности со снижением числа ароматических колец, вероятно, объясняется отрывом структурных блоков молекул асфальтенов, имеющих в основе серосодержащий фрагмент, с образованием накапливающихся в составе масел производных тиофена и дибензотиофена. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 5,31 до 2,19, за счет чего отношение Н/С также уменьшается до 0,77.

Крекинг гудрона в присутствии оптимального количества добавки дикумилпероксида (1 мас. %) не приводит к значительному уменьшению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов. Содержание атомов серы снижается с 2,74 до 0,97, что свидетельствует о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов, по-видимому, с образованием производных тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсации серосодержащих соединений в кокс.

Дальнейшее увеличение количества добавки дикумилпероксида до 2,5 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов более чем в 2,5 раза относительно исходного значения. В два раза уменьшается число структурных блоков, количество ароматических циклов в одном структурном блоке снижается в два, а нафтеновых – в три раза. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0,8 и кислорода до 2,1. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0,42.

При анализе результатов расчета структурно-групповых параметров смол крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии добавки дикумилпероксида (табл. 4.11) было установлено, что введение добавки дикумилпероксида (0,1 мас. %) способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы до 215 а.е.м., при этом число структурных блоков изменяется незначительно. Изменения общего числа циклов с 10,39 до 3,20, преимущественно связано с уменьшением нафтеновых циклов, количество которых снизилось с 7,33 до 1,32.

Уменьшение содержания атомов серы в 3 раза в совокупности со снижением числа ароматических циклов, объясняется отрывом структурных блоков молекул смол, имеющих в основе серосодержащие компоненты, с образованием накапливающихся в составе масел производных тиофена. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 2,56 до 0,80.

При крекинге гудрона в присутствии оптимального количества добавки дикумилпероксида (1 мас. %) молекулярная масса усредненной молекулы смол снижается в 2 раза (относительно смол исходного гудрона). Снизилось число нафтеновых циклов.

Количество атомов углерода в алифатических заместителях уменьшилось в 3 раза. Содержание гетероатомов изменилось незначительно.

Увеличение количества добавки ДКП (от 0,1 до 2,5 % мас.) способствует повышению молекулярной массы смол, вероятно, это связано с взаимодействием продуктов деструкции смол с радикалами изопропилбензола, которые образуются при разложении дикумилпероксида. Кроме того, это может обуславливать увеличение числа ароматических циклов в структуре смол. Также наблюдается снижение содержания атомов серы и кислорода в усредненной молекуле смол.

При анализе данных, полученных при расчете структурно-групповых параметров смол крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (табл. 4.12) было установлено, что введение 0,1 мас. % ДДП способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы до 516 а.е.м., при этом число структурных блоков в молекуле изменяется незначительно. Общее число колец увеличилось до 10, за счет увеличения количества насыщенных циклов. Доля атомов углерода в ароматических структурах (C_a) повышается, в результате ароматичность молекулы (f_a) увеличилась до 46,22. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается до 1,43.

Добавление оптимального количества добавки ДДП (1,5 мас. %) способствует уменьшению молекулярной массы усредненной молекулы смол (относительно смол термического крекинга). Равные значения C_n и C_γ свидетельствуют о том, что алифатические заместители представлены метильными группами. Содержание гетероатомов азота и серы снизилось практически в два раза. Наблюдается уменьшение числа ароматических циклов в структуре молекулы, что в совокупности с уменьшением числа атомов серы, может свидетельствовать об отрыве структурных фрагментов молекулы смол, содержащих тиофеновый фрагмент.

Повышение количества добавки ДДП (до 2,5 % мас.) способствует уменьшению молекулярной массы, за счет деструкции структурных блоков и циклов в них. При этом усредненная молекула смол представлена преимущественно одноблочной структурой, состоящей из 3 циклов (2 ароматических и 1 насыщенный). Повышается доля атомов углерода в ароматических структурах (f_a равен 51,86). Содержание атомов серы и азота в усредненной молекуле асфальтенов снижается в два раза. Понижается степень замещенности ароматических ядер (σ_a) до 0,45.

Таблица 4.12 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 30 минут)

Показатель		Условия													
		Смолы							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.	исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.
Молекулярная масса	а.е.м.	600	472	516	448	315	312	283	718	702	634	527	432	409	387
Число атомов в средней молекуле:	C	40,83	30,86	35,78	30,03	21,12	20,95	19,24	49,61	47,97	43,86	36,33	29,97	30,02	27,14
	H	57,38	38,30	35,53	29,29	20,59	22,94	22,63	50,86	40,04	35,66	29,75	24,39	25,16	22,58
	N	0,55	0,50	0,54	0,56	0,39	0,36	0,28	0,89	0,49	0,76	0,63	0,52	0,50	0,46
	S	0,76	0,55	0,57	0,49	0,34	0,33	0,34	1,11	1,00	0,93	0,77	0,58	0,60	0,56
	O	1,25	2,45	1,56	2,17	1,53	1,36	0,91	1,47	2,68	1,96	1,72	1,37	1,26	0,89
Число блоков в молекуле	m_a	1,51	1,61	1,68	1,59	1,26	1,32	1,29	2,03	2,25	2,03	1,82	1,59	1,65	1,55
Кольцевой состав:	K_o	6,32	4,18	10,37	8,43	7,02	5,01	3,70	13,38	12,55	14,40	12,11	10,91	9,65	9,28
	K_a	3,08	3,70	3,84	3,47	1,97	2,27	2,15	5,59	7,38	5,84	4,71	3,49	3,93	3,36
	$K_{нас}$	3,24	0,48	6,53	4,96	5,05	2,74	1,55	7,79	5,16	8,56	7,40	7,42	5,72	5,91
Фактор ароматичности	f_a	32,01	50,78	46,22	49,10	41,52	48,81	51,86	46,48	64,96	55,48	54,67	50,31	56,62	54,44
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,07	15,67	16,54	14,74	8,77	10,23	9,98	23,06	29,72	24,33	19,86	15,08	17,00	14,77
	C_n	13,17	1,95	17,81	14,07	11,51	9,86	6,14	24,66	17,22	18,56	15,68	14,10	12,51	11,69
	$C_{п}$	14,59	13,24	1,43	1,21	0,83	0,87	3,12	1,89	1,03	0,97	0,79	0,79	0,51	0,67
	C_α	5,58	5,02	6,75	5,67	4,16	4,10	3,79	7,86	7,86	7,40	6,52	5,41	5,33	4,89
	C_γ	0,55	1,70	1,43	1,21	0,83	0,87	0,83	1,88	1,03	0,97	0,79	0,79	0,51	0,67
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,55	0,43	0,54	0,50	0,55	0,48	0,45	0,48	0,39	0,43	0,45	0,47	0,42	0,43
Н/С		1,40	1,24	0,99	0,98	0,97	1,09	1,17	1,03	0,83	0,81	0,82	0,81	0,84	0,83

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

Согласно данным структурно-группового анализа (табл. 4.12), крекинг мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (0,1 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов жидких продуктов с 718 до 634 а.е.м. Число циклов в структуре молекулы увеличивается до 14,4 за счет увеличения числа насыщенных колец. Снижается число атомов серы и азота в составе усредненной молекулы асфальтенов.

Увеличение массы добавки ДДП до оптимального количества (1,0 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 432 а.е.м., увеличению доли атомов углерода в ароматических циклах (f_a равен 50,31 %). Число блоков изменяется незначительно, количество атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы снижается до 0,79. Общее число циклов снизилось с 13,38 до 10,91 преимущественно за счет уменьшения количества ароматических структур в усредненной молекуле асфальтенов. Снижение числа ароматических циклов в совокупности с снижением числа атомов серы (1 атом серы приходится на 2 молекулы асфальтенов) в усредненной молекуле асфальтенов, вероятно, объясняется отрывом серосодержащих фрагментов асфальтенов с образованием производных тиофена.

Дальнейшее увеличение количества добавки ДДП до 2,5 мас. % приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 387 а.е.м. Количество циклов в усредненной молекуле снижается на 4 (относительно асфальтенов исходного гудрона) за счет деструкции нафтеновых и ароматических циклов. Близкие значения C_n и C_γ свидетельствуют о том, что алифатическое обрамление молекул представлено метильными группами. Наблюдается снижение числа атомов азота и серы в усредненной молекуле асфальтенов в 2 раза. Степень замещенности (σ_a) ароматических ядер составляет 0,43.

Данные, полученные при расчете структурно-групповых параметров усредненной молекулы асфальтенов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии дидодеканоил пероксида, представлены в таблице 4.13. Согласно результатам расчета установлено, что молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов продуктов крекинга гудрона в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (0,1 мас. %) снижается до 771 а.е.м. Молекула асфальтенов представлена двухблочной структурой с общим числом циклов равным 13,67. Число атомов углерода составляет 53 из них 38 атомов находятся в ароматических циклах, как результат, молекулы асфальтенов обладают высокой ароматичностью (f_a равен 71,46).

Таблица 4.13 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 45 минут)

Показатель		Условия													
		Смолы							Асфальтены						
		исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.	исх.	крекинг	+ 0,1 % мас.	+ 0,5 % мас.	+ 1,0 % мас.	+ 1,5 % мас.	+ 2,5 % мас.
Молекулярная масса	а.е.м.	639	411	415	396	306	293	330	2142	569	771	658	647	498	435
Число атомов в средней молекуле:	C	43,59	29,15	29,11	28,09	20,47	19,59	23,06	150,83	40,16	53,54	46,37	46,00	35,45	31,27
	H	53,82	31,39	29,23	29,23	22,19	21,51	25,47	139,83	31,39	41,46	37,14	37,74	27,17	25,25
	N	0,51	0,61	0,56	0,43	0,33	0,32	0,41	1,99	0,61	0,85	0,67	0,74	0,57	0,46
	S	0,34	0,41	0,22	0,26	0,17	0,16	0,18	2,74	0,41	0,51	0,42	0,44	0,33	0,29
	O	2,74	2,12	1,33	0,94	1,75	1,66	1,00	7,07	2,12	3,66	2,58	2,03	1,67	1,16
Число блоков в молекуле	m_a	1,52	1,57	1,70	1,57	1,32	1,23	1,36	4,34	1,89	2,46	2,12	2,10	1,79	1,67
Кольцевой состав:	K_o	10,39	8,08	5,84	6,64	4,69	5,07	5,53	47,45	14,22	13,67	14,53	14,30	12,59	10,53
	K_a	3,06	3,38	4,28	3,39	2,28	1,87	2,43	16,40	4,98	9,19	6,39	6,27	4,54	3,99
	$K_{нас}$	7,33	4,70	1,56	3,25	2,41	3,20	3,09	31,05	9,24	4,48	8,14	8,03	8,05	6,54
Фактор ароматичности	f_a	29,81	51,12	64,27	54,33	50,63	43,81	48,23	43,24	53,23	71,46	58,57	58,01	55,61	56,46
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	12,99	14,90	18,71	15,26	10,36	8,58	11,12	65,22	21,38	38,26	27,16	26,69	19,72	17,68
	C_H	28,03	13,39	6,25	12,32	9,35	10,21	10,95	80,31	18,30	14,74	18,28	18,28	15,05	12,98
	C_{II}	2,56	0,86	4,15	0,51	0,76	0,80	0,98	5,31	0,48	0,54	0,93	1,04	0,69	0,60
	C_α	6,35	5,73	5,41	5,68	3,92	3,64	4,45	21,84	7,17	9,11	7,73	7,64	3,25	5,45
	C_γ	2,56	0,86	0,82	0,51	0,76	0,80	0,98	5,31	0,48	0,54	0,93	1,04	0,69	0,60
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,62	0,49	0,39	0,48	0,45	0,49	0,48	0,52	0,46	0,36	0,41	0,41	0,43	0,41
Н/С		1,23	1,07	1,00	1,04	1,08	1,10	1,10	0,93	0,78	0,77	0,80	0,82	0,77	0,81

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

Количество атомов азота и кислорода снижается практически в два раза. Уменьшается число атомов серы в 5 раз (1 атом приходится на 2 молекулы), что в совокупности со снижением числа ароматических циклов (до 9), вероятно, можно объяснить деструкцией структурных фрагментов блоков молекул асфальтенов, имеющих в основе серосодержащий фрагмент, с образованием накапливающихся в составе масел гомологов бензо- и дибензотиофена. Также снижается количество атомов углерода в алифатических заместителях (C_n).

Увеличение количества добавки ДДП до 2,5 мас. % способствует снижению молекулярной массы асфальтенов в 5 раз относительно исходного значения, за счет снижения числа структурных блоков, а также количества ароматических и насыщенных циклов в их составе. Снижается содержание атомов азота и кислорода в усредненной молекуле асфальтенов. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0,41. Значительное снижение содержания атомов серы в усредненной молекуле может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов, по-видимому, с образованием производных тиофена, которые попадают в состав масел, а также конденсации серосодержащих соединений в твердые продукты крекинга.

При анализе данных структурно-группового анализа смол крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии ДДП (табл. 4.14) было установлено, что введение добавки (0,1 мас. %) способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы до 415 а.е.м., преимущественно за счет деструкции нафтеновых циклов, количество которых снизилось с 7,33 до 1,56. Количество гетероатомов в усредненной молекуле смол изменяется незначительно. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) увеличивается с 2,56 до 4,15, вероятно это связано со взаимодействием с радикалами, которые образуются при разложении ДДП.

Увеличение добавки ДДП (до 2,5 % мас.) способствует дальнейшему снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол. Общее число колец изменяется незначительно, однако в структурном блоке преобладают нафтеновые циклы, что способствует снижению ароматичности молекулы. Также наблюдается снижение содержания атомов серы и кислорода в усредненной молекуле смол в два раза.

Таблица 4.14 – Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Зюзеевской нефти и продуктов крекинга в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 15 минут)

Показатель		Условия											
		Смолы						Асфальтены					
		исх.	крекинг	+ 0,5 мас. %	+ 0,75 мас. %	+ 1,0 мас. %	+ 1,5 мас. %	исх.	крекинг	+ 0,5 мас. %	+ 0,75 мас. %	+ 1,0 мас. %	+ 1,5 мас. %
Молекулярная масса	а.е.м.	655	329	468	412	324	315	1552	686	884	816	728	679
Число атомов в средней молекуле:	C	43,04	21,40	31,77	27,95	21,83	20,83	103,65	46,53	60,14	55,24	49,17	45,83
	H	58,48	23,86	32,96	28,86	22,89	22,03	113,78	38,59	45,95	43,23	37,99	35,30
	N	0,46	0,47	0,50	0,45	0,37	0,36	2,07	0,92	1,12	1,04	0,92	0,85
	S	1,84	0,56	0,83	0,75	0,61	0,60	2,86	1,00	2,02	1,84	1,61	1,48
	O	0,89	1,48	1,25	1,07	0,90	1,16	4,56	2,74	2,23	2,26	2,21	2,13
Число блоков в молекуле	m_a	1,59	1,75	1,43	1,31	1,34	1,32	3,38	2,17	2,50	2,26	2,11	1,93
Кольцевой состав:	K_o	7,81	3,28	10,31	9,56	5,97	5,52	23,90	13,75	21,12	21,07	18,96	18,55
	K_a	3,38	3,03	2,69	2,21	2,34	2,26	11,87	6,75	8,29	6,57	5,85	5,08
	$K_{нас}$	4,43	0,25	7,63	7,35	3,62	3,26	12,02	7,00	12,82	14,50	13,12	13,48
Фактор ароматичности	f_a	31,64	63,66	35,74	33,79	47,72	47,98	44,11	59,33	55,15	47,31	47,62	44,21
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	13,62	13,62	11,35	9,44	10,42	10,00	45,72	27,60	33,17	26,14	23,42	20,26
	C_n	17,76	1,06	18,02	16,24	10,43	9,91	49,37	17,97	25,59	27,70	24,73	23,83
	C_p	11,67	6,72	2,39	2,27	0,98	0,93	8,56	0,96	1,38	1,40	1,02	1,74
	C_α	6,41	4,41	5,89	4,98	4,71	4,51	16,62	7,87	9,83	10,42	9,30	7,27
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,63	0,39	0,65	0,64	0,55	0,55	0,56	0,42	0,45	0,58	0,57	0,51
Н/С		1,36	1,12	1,03	1,03	1,04	1,05	1,11	0,84	0,76	0,78	0,77	0,77

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

При анализе данных, полученных при расчете структурно-групповых параметров асфальтенов крекинга гудрона Зюзеевской нефти в присутствии дидодеканоил пероксида (табл. 4.14) было установлено, что применение добавки (0,5 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов жидких продуктов с 1552 до 884 а.е.м. Снижается число структурных блоков ($m_a=2,50$), а также количество циклов в структуре усредненной молекулы, за счет отрыва ароматических колец. Снижается число атомов серы в составе усредненной молекулы асфальтенов, вероятно вследствие реакций конденсации сернистых фрагментов в твердые продукты крекинга.

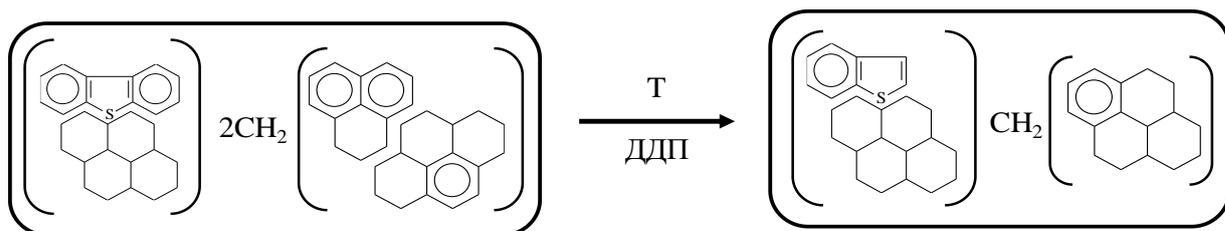
Увеличение массы добавки ДДП до 1,5 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 679 а.е.м. Число структурных блоков в молекуле снижается до 1,93. Общее число циклов снижается до 18,55, преимущественно вследствие отрыва ароматических циклов (K_a снизилось в 2 раза), что в совокупности со снижением числа атомов серы в структуре усредненной молекулы, может свидетельствовать о конденсации серосодержащих компонентов в кокс. Содержание атомов азота и кислорода снизилось в 2 раза.

Согласно данным расчета структурно-групповых параметров смол крекинга гудрона Зюзеевской нефти в присутствии ДДП установлено, что введение 0,5 мас. % добавки способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы до 468 а.е.м., при этом число структурных блоков в молекуле изменяется незначительно. Общее число колец увеличилось до 10, за счет увеличения количества насыщенных циклов, что вероятно связано с циклизацией алифатических заместителей (C_n снизилось до 2,39). Содержание атомов серы снизилось практически в два раза. Наблюдается уменьшение числа ароматических циклов в структуре молекулы, что в совокупности с уменьшением числа атомов серы, может свидетельствовать об отрыве структурных фрагментов молекул смол, содержащих тиофеновый фрагмент.

Увеличение количества добавки ДДП (до 1,5 % мас.) способствует уменьшению молекулярной массы, за счет деструкции структурных блоков и циклов в них. При этом усредненная молекула смол представлена преимущественно одноблочной структурой, состоящей из 5 циклов (2 ароматических и 3 насыщенных). Повышается доля атомов углерода в ароматических структурах (f_a равен 47,96). Содержание атомов серы и азота в усредненной молекуле асфальтенов снижается в три раза.

На основании данных, представленных в таблицах 4.10 – 4.14, установлено, что крекинг в присутствии радикалообразующих добавок способствует протеканию более глубоких реакций деструкции молекул высокомолекулярных компонентов, входящих в состав гудронов (по сравнению с термокрекингом). Это отражается в том, что

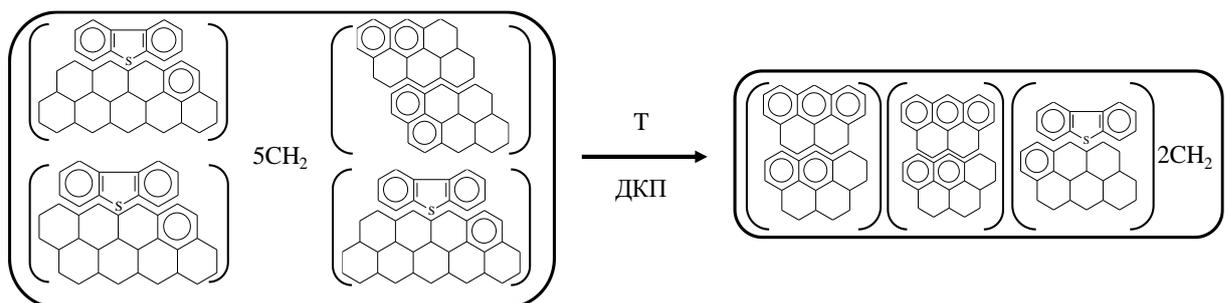
усредненные молекулы смол и асфальтенов имеет более низкие молекулярные массы, снижается число нафтеновых и ароматических циклов, а также число атомов серы в усредненной молекуле, что может свидетельствовать о деструкции серосодержащих фрагментов с образованием широкого набора производных тиафена, которые накапливаются в составе масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга. Кроме того, снижается число атомов углерода в алифатических заместителях за счет их крекинга с образованием компонентов, которые входят в состав газообразных продуктов крекинга.



Брутто-структура исходных асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ

Брутто-структура асфальтенов продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ

Рисунок 4.6 – Гипотетическая схема превращения асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии дидодеканоил пероксида



Брутто-структура исходных асфальтенов гудрона Омского НПЗ

Брутто-структура асфальтенов продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ

Рисунок 4.7 – Гипотетическая схема превращения асфальтенов гудрона Омского НПЗ в присутствии дикумилпероксида

Крекинг гудронов в присутствии ДКП приводит к увеличению числа ароматических циклов в усредненной молекуле смол, что указывает на процессы дегидрирования нафтеновых колец входящих в состав смол, а также может быть следствием взаимодействия продуктов деструкции смол и радикалов, содержащих ароматическое кольцо в структуре, которые образуются при термическом разложении добавки ДКП.

Также стоит отметить, что при крекинге объектов исследования в присутствии ДДП вторичные смолы и асфальтены содержат в структуре большее число нафтеновых циклов, что является следствием взаимодействия продуктов деструкции

высокомолекулярных компонентов с радикалами нормального строения, которые образуются при разрушении ДДП, и дальше претерпевают реакции циклизации. Это приводит к уменьшению ароматичности усредненных молекул, а также снижает активность участия данных молекул в реакциях коксообразования, о чем свидетельствует меньший выход твердых продуктов крекинга по сравнению с термокрекингом.

5. Трансформация серосодержащих компонентов высокосернистых нефтяных остатков

При анализе результатов определения содержания серы в составе продуктов крекинга гудронов (табл. 5.1) было установлено, что при термообработке мазута Новокуйбышевского НПЗ продолжительностью 15 минут наблюдается снижение содержания серы в составе жидких продуктов крекинга преимущественно за счет реакций конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты крекинга. Повышение продолжительности крекинга (30 – 45 минут) способствует увеличению содержания серы в составе масел, вероятно, это связано с деструкцией смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных сернистых соединений, которые попадают в состав масел.

Таблица 5.1 – Содержание серы в продуктах крекинга гудронов

Условия	Газ + Кокс	Жидкий продукт	Масла	Смолы	Асфальтены
	Содержание, % мас.				
мазут Новокуйбышевского НПЗ					
Исходный	0,00	3,04	1,39	1,37	0,28
15 минут	0,63	2,41	1,36	0,75	0,30
30 минут	0,91	2,13	1,87	0,14	0,12
45 минут	1,05	1,99	1,58	0,28	0,13
60 минут	1,64	1,40	1,26	0,08	0,06
гудрон Омского НПЗ					
Исходный	0,00	1,80	0,67	0,63	0,50
15 минут	0,62	1,18	0,81	0,33	0,04
30 минут	0,71	1,09	0,70	0,30	0,09
45 минут	0,71	1,09	0,71	0,29	0,09
60 минут	1,10	0,70	0,53	0,15	0,02
гудрон Зюлеевской нефти					
Исходный	0,00	6,43	1,82	3,20	1,41
15 минут	2,69	3,74	1,80	1,04	0,90
30 минут	3,76	2,67	2,24	0,36	0,07
45 минут	4,09	2,34	2,17	0,15	0,02
60 минут	4,65	1,78	1,54	0,21	0,03

Крекинг гудрона Омского НПЗ (15 минут) приводит к снижению содержания серы в смолах и асфальтенах за счет конденсации серосодержащих компонентов в твердые продукты крекинга, а также накопления низкомолекулярных СС в составе масел ($S_{\text{общ}}$ в маслах увеличивается с 0,67 до 0,81). Увеличение продолжительности процесса термообработки до 60 минут способствует интенсификации реакций крекинга и конденсации высокомолекулярных серосодержащих компонентов гудронов в побочные продукты, что в свою очередь приводит к снижению содержания серы в составе жидких продуктов.

Содержание серы в составе исходного гудрона Зюзеевской нефти составляет 6,43 % мас., основная доля которой приходится на высокомолекулярные компоненты (4,61 % мас.). Крекинг ЗГ (15 минут) способствует протеканию реакций конденсации СС высокомолекулярных компонентов в твердые продукты крекинга, вследствие этого содержание серы в жидких продуктах крекинга снижается. Увеличение продолжительности термообработки до 30 минут приводит к интенсификации реакций крекинга (содержание $S_{\text{общ}}$ в составе масел повысилось) и конденсации смол и асфальтенов в побочные продукты крекинга. При дальнейшем увеличении продолжительности крекинга остаточное содержание серы в смолах и асфальтенах не превышает 0,24 % мас., что может свидетельствовать о низкой термической стабильности данных компонентов и о вовлечении серосодержащих компонентов в процессы крекинга и конденсации.

Для понимания путей трансформации серосодержащих компонентов гудронов, методом газожидкостной хроматографии были установлены закономерности распределения сернистых соединений (тиофен (Т), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ) и их гомологи) в жидких продуктах крекинга.

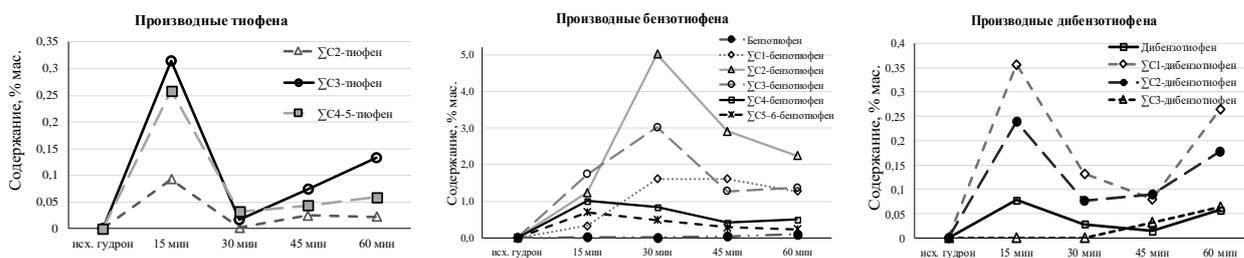


Рисунок 5.1 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ

Известно [81, 184, 191], что асфальтены являются одним из источников низкомолекулярных СС в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. Таким образом содержание различных групп сернистых соединений в маслах, будет зависеть от термической стабильности смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона. Термическая обработка мазута приводит к образованию широкого набора производных тиофена, которые отсутствовали в маслах исходного мазута (рис. 5.2). При крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ (продолжительность 30 минут) наблюдается увеличение содержания гомологов БТ, преимущественно за счет C_{1-3} -бензотиофенов, которые, по всей вероятности, образуются вследствие деструкции серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов, а затем попадают в состав масел. Увеличение продолжительности термической обработки до 60 минут приводит к снижению содержания гомологов

тиофена и новообразованных гомологов дибензотиофена, что, вероятно, связано с их участием в реакциях конденсации с образованием твердых продуктов крекинга.

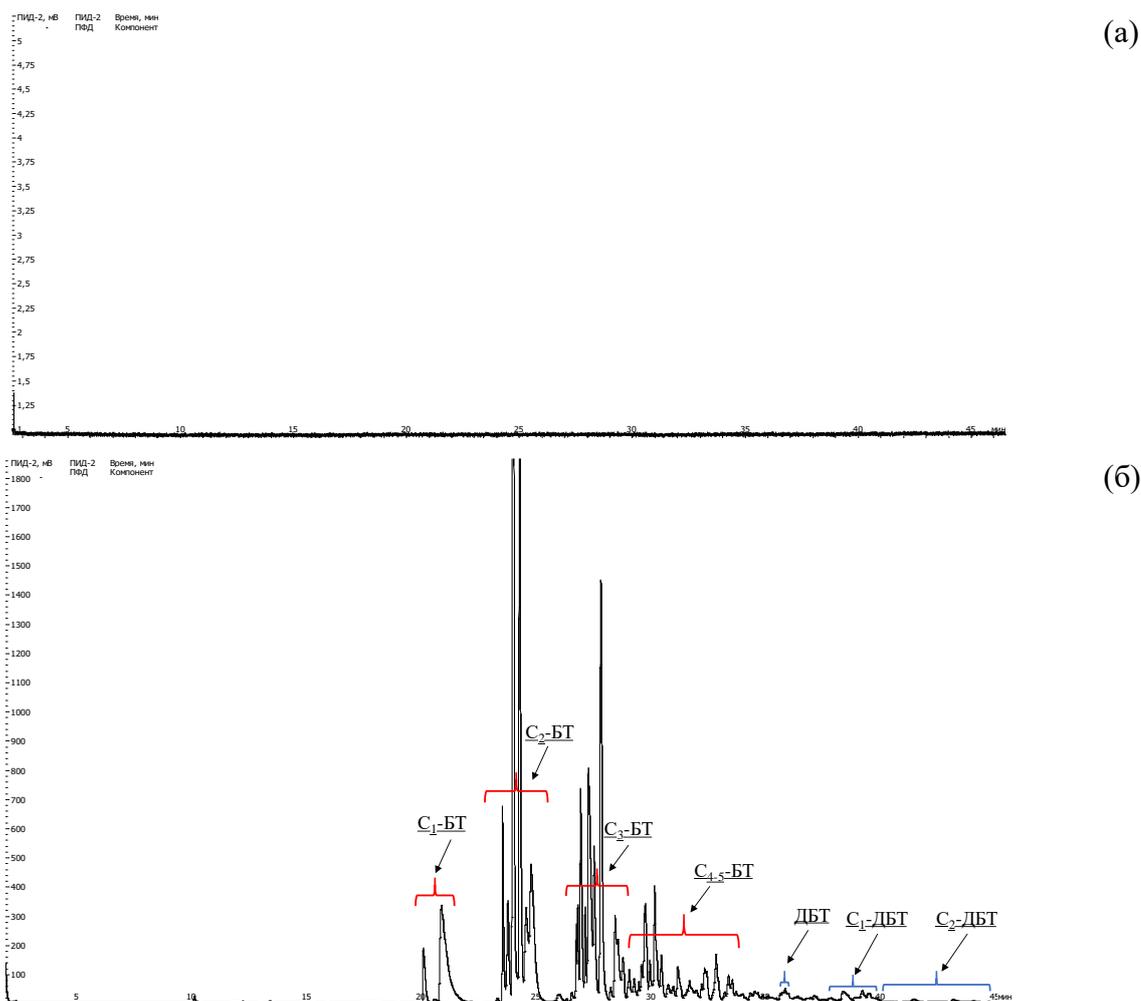


Рисунок 5.2 – Хроматограмма сернистых соединений в маслах исходного мазута (а) и масел продуктов термического крекинга (б) мазута Новокуйбышевского НПЗ

При крекинге гудрона Омского НПЗ (рис. 5.3) продолжительностью от 15 до 45 минут наблюдается увеличение содержания гомологов бензо- и дибензотиофена, которые образуются, вероятно, вследствие разрушения серосодержащих фрагментов, входящих в состав высокомолекулярных компонентов.

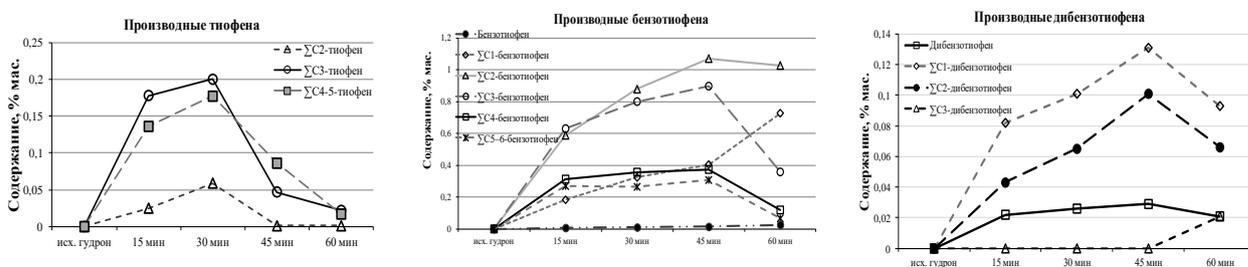


Рисунок 5.3 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудрона Омского НПЗ

Увеличение продолжительности крекинга до 60 минут способствует снижению содержания сернистых соединений в составе масел, вероятно, вследствие крекинга

гомологов ДБТ с образованием производных БТ, и дальнейшей их конденсацией в продукты уплотнения.

Согласно данным хроматографического анализа, после термообработки гудрона нефти Зюзеевского месторождения образуется широкий набор производных тиофена, бензо- и дибензотиофена (рис. 5.4). Среди идентифицированных групп СС в маслах жидких продуктов крекинга, как и в случае с маслами мазута Новокуйбышевского и гудрона Омского НПЗ, преобладают гомологи БТ. Однако на изменение содержания различных групп СС в зависимости от продолжительности крекинга влияет термическая стабильность смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона. Увеличение продолжительности крекинга гудрона до 30 мин приводит к увеличению как абсолютного содержания соединений ряда тиофенов в составе масел, так и доли гомологов БТ от общей суммы идентифицированных соединений, вероятно, за счет попадания серосодержащих фрагментов молекул смол в состав масел. Увеличение продолжительности крекинга (30–60 мин) приводит к снижению содержания гомологов Т и новообразованных гомологов ДБТ (относительно состава масел продуктов крекинга в течение 30 мин), вероятно, вследствие крекинга гомологов ДБТ с образованием производных БТ, а также их участия в реакциях конденсации в коксоподобные продукты крекинга.

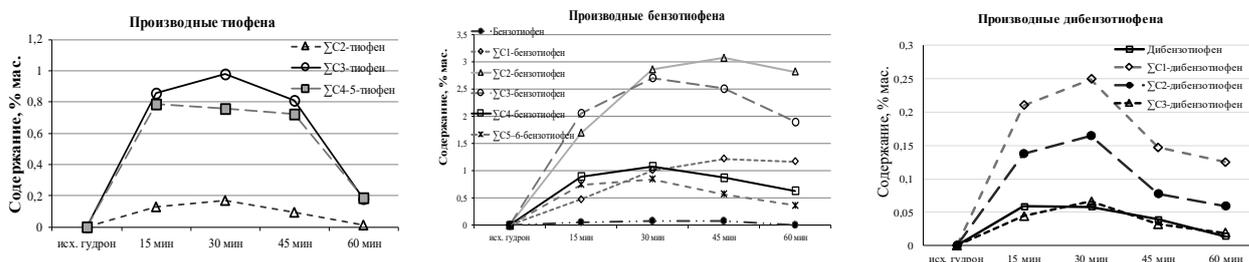


Рисунок 5.4 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудрона Зюзеевской нефти

Для расчета эффективных констант ($k_{эф}$) скоростей реакций образования и деструкции сернистых соединений в процессе крекинга высокосернистого нефтяных остатков было сделано несколько допущений: реакции образования СС протекают параллельно и не являются автокаталитическими; все реакции крекинга имеют первый порядок и являются мономолекулярными. Расчет констант проводился по формуле расчета константы скорости реакции первого порядка: $k_{эф} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_0}{C_i} \right)$, где C_0 – начальная концентрация определенного типа СС, C_i – концентрация определенного типа СС в момент времени t . Проверка порядка реакции проводилась с помощью графического метода – построение зависимости $\ln C_i$ от продолжительности крекинга.

Таблица 5.2 – Зависимость натурального логарифма концентрации БТ от продолжительности крекинга

Время, мин	Концентрация, моль/л	$\ln(C_s)$
15	0,00049	-7,609735
30	0,00069	-7,264895
45	0,00095	-6,956027
60	0,00179	-6,3254

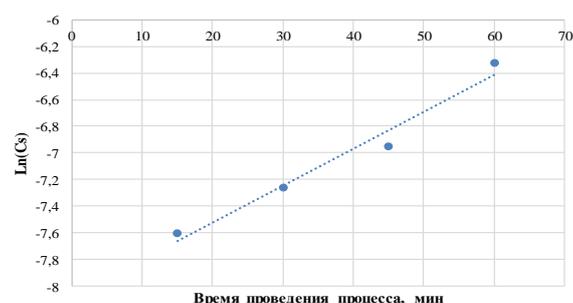


Рисунок 5.5 – Зависимость $\ln(C_s)$ от продолжительности крекинга

Из рисунка 5.5 видно, что данная зависимость имеет практически линейный вид, что говорит о правильном выборе порядка реакции и свидетельствует о возможности использования для дальнейших расчетов кинетического уравнения первого порядка. Далее для каждого из имеющихся промежутков времени были рассчитаны эффективные константы скоростей образования и расходования сернистых соединений.

Таблица 5.3 – Константы скоростей реакций образования и расходования сернистых соединений в процессе крекинга нефтяных остатков

Константа	C_2 - Т	C_3 - Т	C_{4-5} - Т	БТ	C_1 - БТ	C_2 - БТ	C_3 - БТ	C_4 - БТ	C_{5-6} - БТ	ДБТ	C_1 - ДБТ	C_2 - ДБТ
гудрон Омского НПЗ ($10^{-2}c^{-1}$)												
Образования	0,96	0,01	0,03	0,11	0,10	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,05	0,09
Расходования	0,53	0,20	0,17	–	–	0,005	0,10	0,13	0,19	0,02	0,03	0,05
мазут Новокуйбышевского НПЗ ($10^{-2}c^{-1}$)												
Образования	–	0,07	0,03	0,10	0,09	0,09	0,03	0,02	–	0,16	0,13	0,08
Расходования	0,06	0,07	0,04	0,22	0,03	0,02	0,06	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03
гудрон Зюлеевской нефти ($10^{-2}c^{-1}$)												
Образования	0,03	0,01	0,6	0,03	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01	0,07	0,02	0,02
Расходования	0,19	0,01	–	0,33	0,004	0,01	0,1	0,04	0,07	–	0,05	0,07

Значения эффективных констант скоростей образования и расходования сернистых соединений зависят от термической стабильности компонентов гудрона. Интенсивное протекание реакций крекинга и конденсации приводит к более полному вовлечению вновь образованных соединений тиофенового ряда в протекающие процессы. При расчете эффективных констант скоростей образования и расходования установлено, что наименьшими значениями констант скоростей расходования для всех объектов исследования характеризуются гомологи бензотиофена – (C_1 – C_3)-БТ, что свидетельствует об интенсивном протекании реакций крекинга высокомолекулярных соединений уже на начальных этапах термообработки, что также хорошо согласуется с термической стабильностью компонентов исходных гудронов, а также обусловлено деалкилированием как исходных высокомолекулярных соединений, так и соответствующих СС с большим числом (C_3 -; C_4 -) заместителей. Скорости расходования производных Т, а также

голоядерного БТ и ДБТ намного превышают скорость их накопления в жидких продуктах крекинга.

При этом отличительной чертой гудрона Зюзеевской нефти является то, что значения констант расходования гомологов (C₁–C₂)-ДБТ выше, чем их образования (для ОГ и НМ наблюдается обратная зависимость), что может быть следствием их деалкилирования с образованием голоядерного ДБТ, а также интенсивного протекания реакций образования твердых коксоподобных продуктов крекинга. Стоит отметить, что с увеличением степени замещенности вновь образованных ДБТ увеличивается скорость их деструкции.

Таким образом, согласно полученным данным газохроматографического анализа (рис. 5.1 – 5.3) установлено, что термический крекинг мазута Новокуйбышевского, гудрона Омского НПЗ, а также гудрона, полученного из нефти Зюзеевского месторождения, приводит к образованию широкого набора производных Т, БТ и ДБТ, которые отсутствуют в маслах исходного гудрона. Образование данных сернистых компонентов, связано с деструкцией высокомолекулярных серосодержащих структур, входящих в состав смолисто-асфальтеновых соединений. При этом качественный состав образовавшихся СС не зависит от продолжительности термообработки. Среди идентифицированных серосодержащих соединений преобладают гомологи БТ.

5.1 Влияние твердофазных добавок на трансформацию серосодержащих соединений

Данные распределения серы в составе продуктов крекинга гудронов в присутствии ацетата и карбоната кальция представлены в табл. 5.4. Установлено, что применение добавки ацетата кальция при крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ способствует снижению содержания серы в составе жидких продуктов крекинга гудронов вследствие их взаимодействия с продуктами распада ацетата кальция (рис. 5.6). При этом образованные низкомолекулярные СС не накапливаются в составе масел, вероятно за счет их конденсации в побочные продукты крекинга.

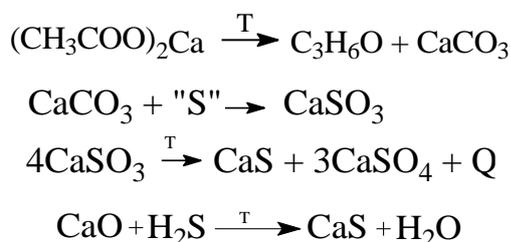


Рисунок 5.6 – Предполагаемая схема взаимодействия продуктов распада карбоната и ацетата кальция с сернистыми соединениями

Таблица 5.4 – Содержание серы в продуктах крекинга гудронов в присутствии ацетата кальция

Условия	Газ + Кокс	Жидкий продукт	Масла	Смолы	Асфальтены
	Содержание, % мас.				
мазут Новокуйбышевского НПЗ (500 °С, 30 минут)					
Исходный	0,00	3,04	1,39	1,37	0,28
Крекинг	0,91	2,13	1,87	0,14	0,12
0,33 % мас.	0,56	2,48	1,76	0,38	0,34
0,42 % мас.	0,63	2,41	1,44	0,45	0,52
0,54 % мас.	0,66	2,38	1,40	0,43	0,55
1,65 % мас.	0,91	2,13	1,28	0,42	0,43
16,53 % мас.	1,15	1,89	0,93	0,51	0,45
гудрон Омского НПЗ (500 °С, 45 минут)					
Исходный	0,00	1,80	0,67	0,63	0,50
Крекинг	0,71	1,09	0,71	0,29	0,09
0,19 % мас.	0,68	1,12	0,74	0,27	0,11
0,25 % мас.	0,72	1,08	0,73	0,26	0,09
0,32 % мас.	0,79	1,01	0,70	0,24	0,07
0,97 % мас.	0,87	0,93	0,66	0,22	0,05
9,75 % мас.	1,08	0,72	0,65	0,04	0,03
гудрон Зюзеевской нефти (500 °С, 15 минут)					
Исходный	0,00	6,43	1,82	3,20	1,41
Крекинг	2,69	3,74	1,80	1,04	0,90
0,56 % мас.	3,71	2,72	1,47	0,99	0,26
0,71 % мас.	3,84	2,59	1,53	0,84	0,22
0,88 % мас.	3,59	2,84	1,83	0,82	0,19
1,18 % мас.	2,97	3,46	2,04	0,77	0,65

Крекинг гудрона Омского НПЗ с добавкой ацетата кальция (0,19 % мас.) приводит к незначительному увеличению содержания $S_{\text{общ}}$ в составе жидких продуктов (по сравнению с термокрекингом), что связано с деструкцией серосодержащих фрагментов высокомолекулярных компонентов и накоплением СС в составе масел. Увеличение количества ацетата кальция (0,25 – 9,75 % мас.) приводит к интенсификации реакций конденсации серосодержащих соединений в твёрдые продукты, что также способствует снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга.

При крекинге гудрона Зюзеевской нефти применение ацетата кальция (0,56 % мас.) позволяет снизить содержание серы в составе жидких продуктах за счет реакций крекинга масел и конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты ($S_{\text{общ}}$ в маслах, смолах и асфальтенах снижается). Повышение количества добавки способствует интенсификации реакций крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных серосодержащих компонентов, которые накапливаются в составе масел ($S_{\text{общ}}$ в маслах увеличивается), замедляются реакции конденсации асфальтенов в кокс, что также приводит к увеличению содержания серы в жидких продуктах крекинга.

Таблица 5.5 – Содержание серы в продуктах крекинга нефтяных остатков в присутствии карбоната кальция

Условия	Газ + Кокс	Жидкий продукт	Масла	Смолы	Асфальтены
	Содержание, % мас.				
мазут Новокуйбышевского НПЗ (500 °С, 30 минут)					
Исходный	0,00	3,04	1,39	1,37	0,28
Крекинг	0,91	2,13	1,87	0,14	0,12
0,19 % мас.	0,58	2,46	2,00	0,29	0,17
0,24 % мас.	1,11	1,93	1,60	0,18	0,15
0,31 % мас.	1,16	1,88	1,29	0,32	0,27
0,95 % мас.	0,97	2,07	1,49	0,30	0,28
9,50 % мас.	0,53	2,51	1,30	0,59	0,62
гудрон Омского НПЗ (500 °С, 45 минут)					
Исходный	0,00	1,80	0,67	0,63	0,50
Крекинг	0,71	1,09	0,71	0,29	0,09
0,11 % мас.	0,48	1,32	0,94	0,23	0,15
0,14 % мас.	0,99	0,81	0,65	0,09	0,07
0,19 % мас.	0,98	0,82	0,70	0,08	0,04
0,56 % мас.	0,94	0,86	0,79	0,04	0,03
5,61 % мас.	1,17	0,63	0,56	0,05	0,02

Содержание серы в маслах, выделенных из жидких продуктов крекинга Новокуйбышевского мазута в присутствии 0,19 мас. % CaCO₃ (табл. 5.5), увеличивается до 2,0 мас. % (по сравнению с крекингом), вследствие деструкции высокомолекулярных серосодержащих компонентов. Увеличение количества добавки (9,5 мас. %) приводит к снижению S_{общ} до 1,3 мас. %, вследствие конденсации серосодержащих компонентов масел в кокс. Снижение содержания серы в составе жидких продуктов крекинга незначительное (в сравнении с крекингом в присутствии ацетата кальция).

Крекинг гудрона Омского НПЗ в присутствии карбоната кальция (0,11 % мас.) способствует снижению содержания серы в жидких продуктах преимущественно за счет конденсации сернистых компонентов, входящих в состав смол и асфальтенов, в твердые продукты. S_{общ} в маслах увеличивается, что объясняется протеканием реакций деструкции высокомолекулярных компонентов с образованием СС, которые попадают в состав масел. Увеличение количества добавки приводит к снижению содержания серы в составе жидких продуктах крекинга, вследствие интенсификации реакций конденсации высокомолекулярных компонентов в кокс (остаточное содержание серы в смолах и асфальтенах составляет 6 % отн. от исходного содержания).

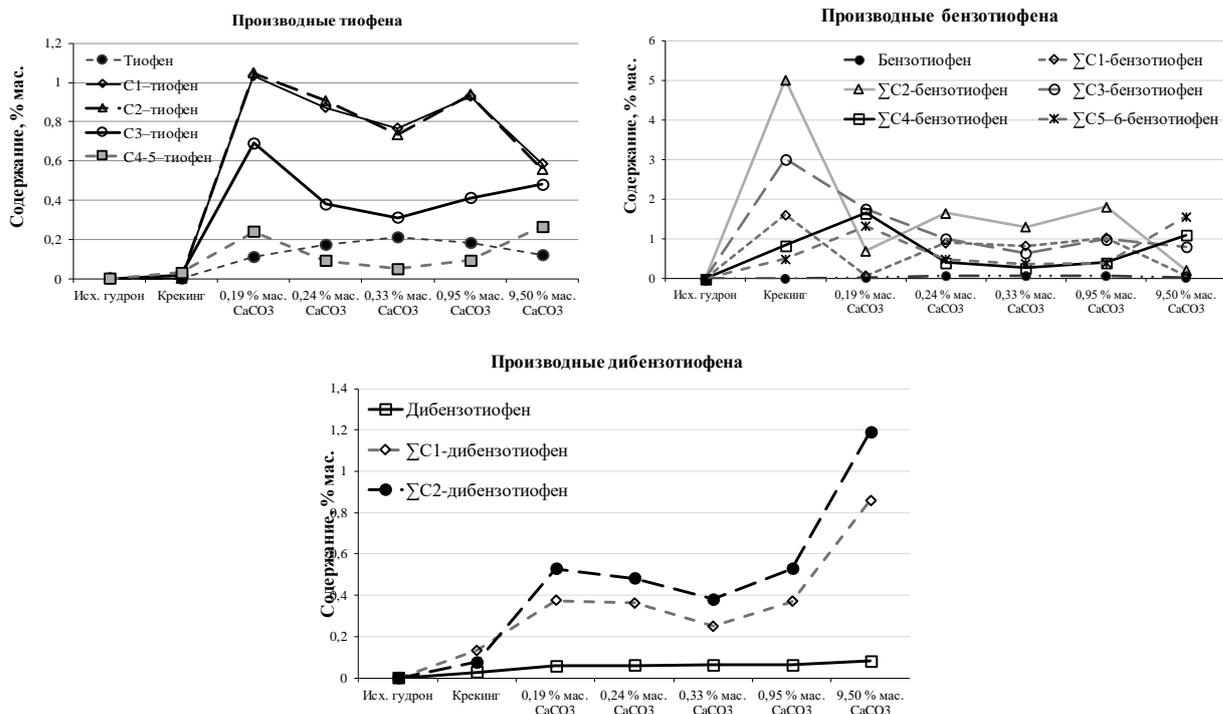
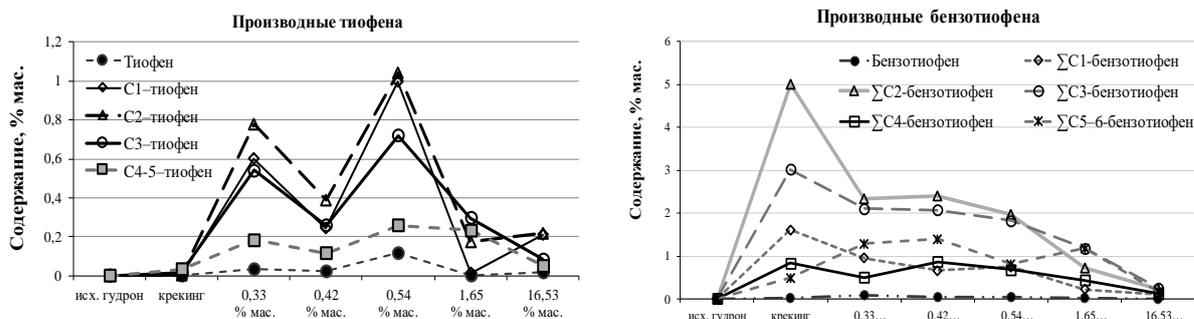


Рисунок 5.7 – Содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии карбоната кальция (500 °С, 30 минут)

Термический крекинг мазута Новокуйбышевского НПЗ, как уже было показано ранее, приводит к образованию голядерных тиофена, бензо- и дибензотиофена и их производных за счет деструкции высокомолекулярных серосодержащих компонентов (рис. 5.7).

Применение карбоната кальция (0,19 % мас.) при крекинге гудрона приводит к увеличению содержания производных тиофена и дибензотиофена (по сравнению с термическим крекингом), что является следствием интенсификации реакций деструкции серосодержащих фрагментов, входящих в состав молекул смол и асфальтенов и дальнейшим их накоплением в составе масел. Увеличение количества CaCO₃ до 9,50 % мас. приводит к снижению содержания производных Т и БТ, а также повышению ДБТ, вероятно, это связано с замедлением реакций крекинга молекул смол и асфальтенов в составе которых присутствуют серосодержащие структурные фрагменты.



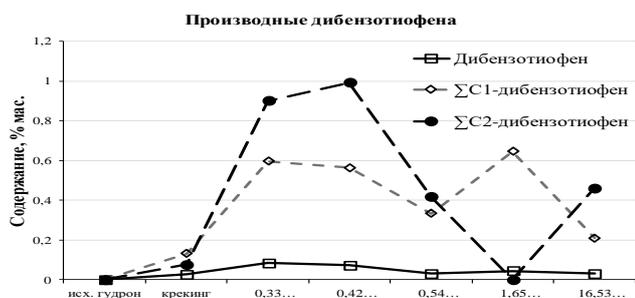


Рисунок 5.7 – Содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии ацетата кальция (500 °С, 30 минут)

Применение добавки ацетата кальция в количестве 0,33 % мас. (рис. 5.7) способствует отрыву серосодержащих фрагментов, входящих в состав высокомолекулярных компонентов гудрона, о чем может свидетельствовать увеличение содержания производных дибензотиофена в составе масел. Кроме того, введение данного количества добавки приводит к снижению содержания производных бензотиофена, что объясняется как их деструкцией до производных тиофена, так и возможной конденсацией в побочные продукты крекинга. Увеличение количества добавки до 16,53 % мас. позволяет снизить содержание различных групп сернистых соединений (сумма производных Т, БТ и ДБТ снизилась в пять раз относительно термического крекинга), что, по всей вероятности, связано с протеканием реакций конденсации сернистых соединений в твердые продукты крекинга.

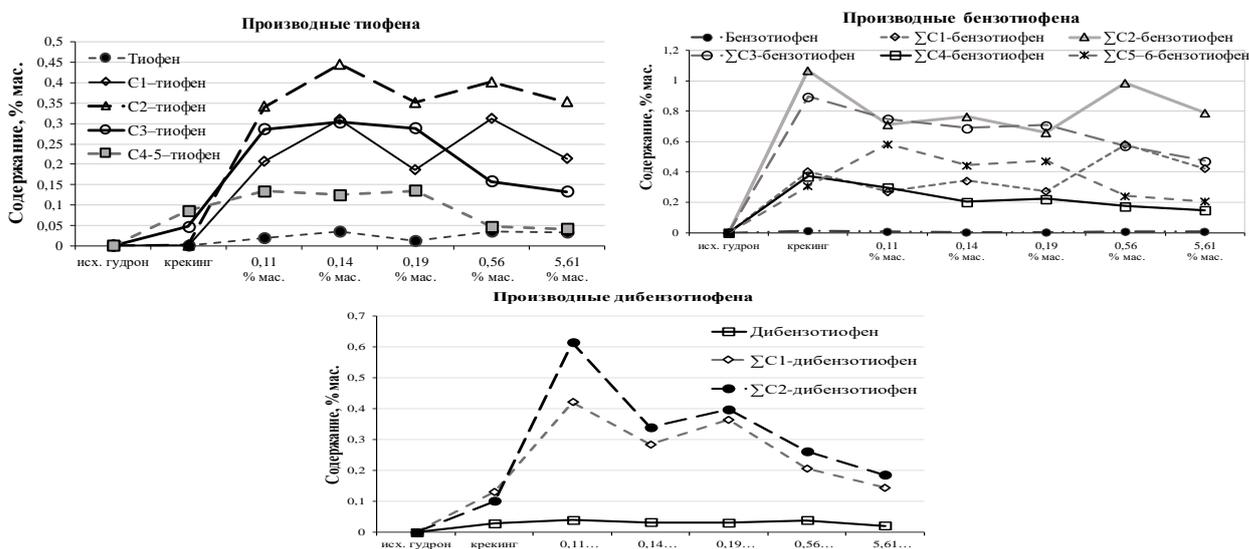


Рисунок 5.8 – Содержание типов сернистых соединений Омского гудрона в присутствии карбоната кальция (500 °С, 45 минут)

Применение добавки карбоната кальция (0,11 % мас.) при крекинге гудрона Омского НПЗ приводит к увеличению содержания гомологов тиофена и дибензотиофена (относительно СС в составе масел термического крекинга), что, вероятно, является следствием интенсификации деструкции серосодержащих фрагментов молекул смол и

асфальтенов и дальнейшим их попаданием в состав масел. Увеличение количества добавки CaCO_3 до 5,61 % мас. приводит к снижению содержания гомологов БТ и ДБТ, что объясняется преобладанием реакций конденсации смол и асфальтенов, в составе структурных фрагментов молекул, которых содержатся СС.

Крекинг Омского гудрона в присутствии добавки ацетата кальция (0,19 % мас.) способствует увеличению содержания C_{1-3} -замещенных бензотиофена в составе масел (рис. 5.9), вследствие деструкции серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов и дальнейшим концентрированием их в составе масел.

При увеличении количества добавки до 0,25 % мас. наблюдается снижение количества гомологов бензотиофена (в три раза) и дибензотиофена (в полтора раза) относительно содержания СС в маслах крекинга с добавкой 0,19 % мас. ацетата кальция) в составе масел. Снижение содержания данных сернистых компонентов объясняется как деструкцией с образованием голоядерного тиофена и его C_{1-2} -замещенных гомологов, так и интенсификацией реакций конденсации серосодержащих структурных фрагментов смол и асфальтенов в продукты уплотнения.

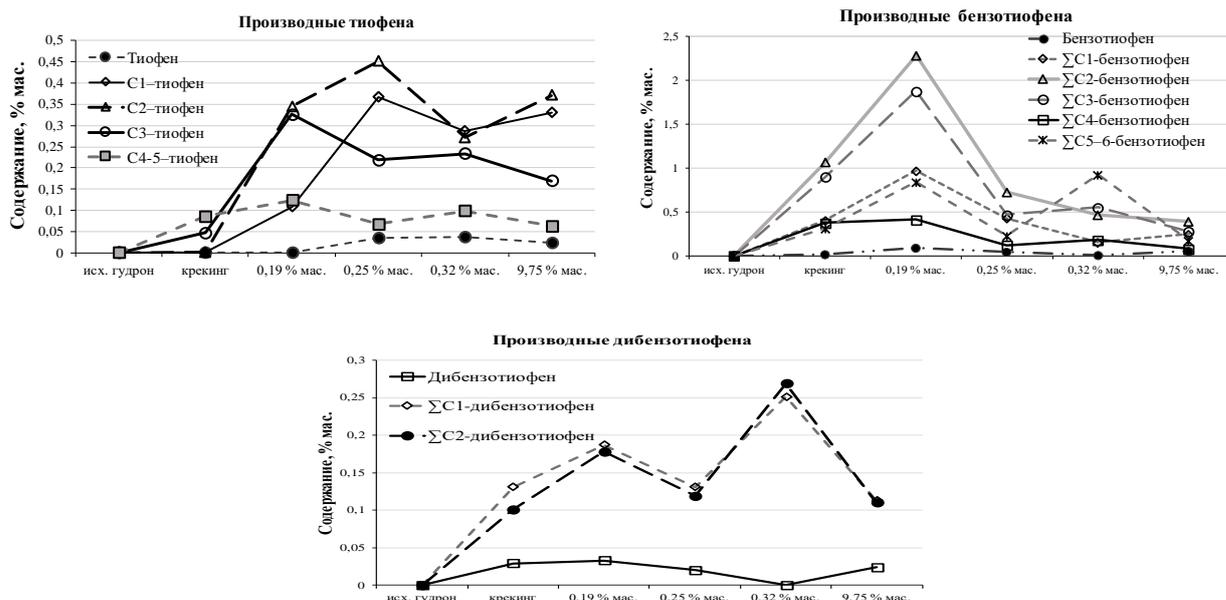


Рисунок 5.9 – Содержание типов сернистых соединений Омского гудрона в присутствии ацетата кальция (500 °С, 45 минут)

Дальнейшее увеличение количества ацетата кальция до 9,75 % мас. способствует снижению новообразованных гомологов бензотиофена, вследствие концентрирования их в твердых продуктах крекинга.

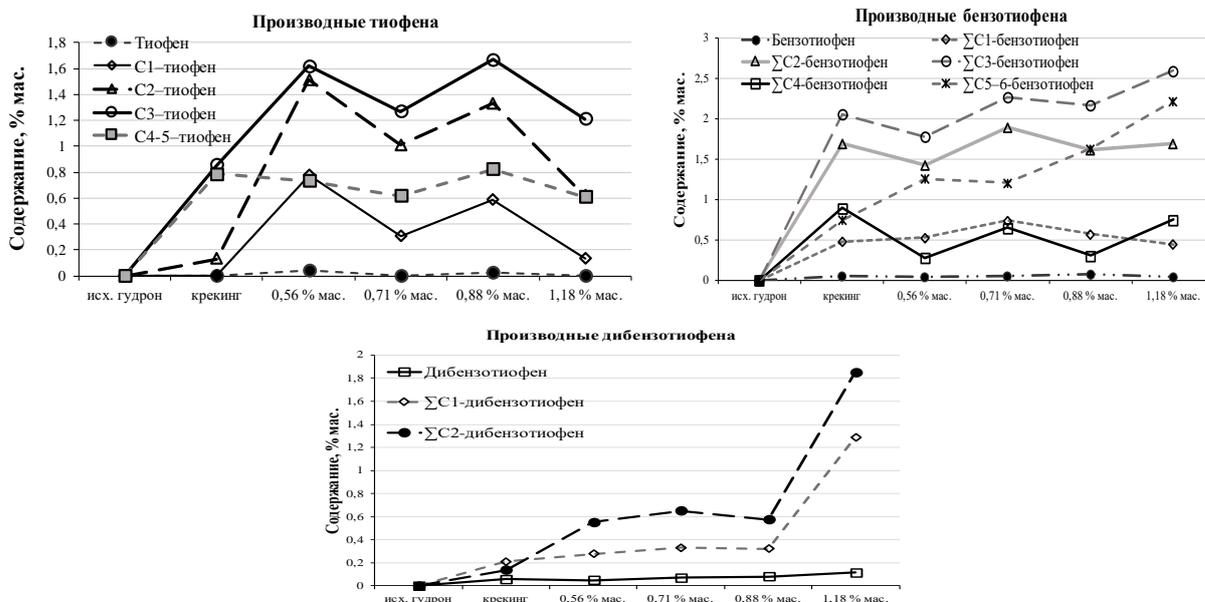


Рисунок 5.10 – Содержание типов сернистых соединений гудрона Зюзеевской нефти в присутствии ацетата кальция (500 °С, 15 минут)

Крекинг гудрона, нефти Зюзеевского месторождения (рис 5.10), в присутствии добавки ацетата кальция (0,56 % мас.) способствует увеличению доли C₁₋₃-замещенных тиофенов в составе масел (в сравнении с термокрекингом), это связано с тем, что в составе исходных высокомолекулярных компонентов содержится большее количество тиофеновых фрагментов, чем в структуре молекул смол и асфальтенов гудронов Омского и Новокуйбышевского НПЗ.

Увеличение массы добавки до 1,18 % мас. приводит к повышению количества новообразованных гомологов бензотиофена (в полтора раза) и дибензотиофена (в четыре раза относительно содержания СС в маслах крекинга с добавкой 0,56 % мас. ацетата кальция), что вероятно связано с интенсификацией реакций крекинга высокомолекулярных компонентов гудрона, а также концентрированием СС в составе масел.

5.2 Влияние радикалообразующих добавок на трансформацию серосодержащих соединений

Данные распределения серы в составе продуктов крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ и гудрона Омского НПЗ в присутствии дикумилпероксида представлены в табл. 5.6. Установлено, что применение добавки ДКП (0,1 % мас.) при крекинге Новокуйбышевского гудрона способствует изменению направленности протекающих реакций по сравнению с термокрекингом. Образованные при деструкции высокомолекулярных компонентов СС не накапливаются в составе масел, а конденсируются в побочные продукты крекинга. Увеличение количества добавки

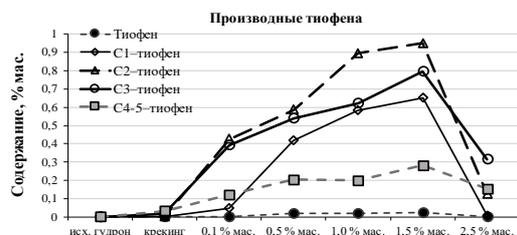
приводит к интенсификации реакций конденсации серосодержащих соединений в твёрдые продукты, что также позволяет снизить содержание серы в жидких продуктах крекинга.

При крекинге гудрона Омского НПЗ применение ДКП (0,1 % мас.) способствует снижению содержания серы в составе жидких продуктах (относительно исходного содержания) за счет реакций крекинга масел и конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты ($S_{\text{общ}}$ в маслах, смол и асфальтенах снижается). Увеличение добавки ДКП позволяет интенсифицировать реакции конденсации смол и асфальтенов в твердые продукты крекинга, что вероятно связано с взаимодействием высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при деструкции ДКП.

Таблица 5.6 – Содержание серы в продуктах крекинга гудронов в присутствии дикумилпероксида

Условия	Газ + Кокс	Жидкий продукт	Масла	Смолы	Асфальтены
	Содержание, % мас.				
мазут Новокуйбышевского НПЗ (500 °С, 30 минут)					
Исходный	0,00	3,04	1,39	1,37	0,28
Крекинг	0,91	2,13	1,87	0,14	0,12
0,1 % мас.	1,35	1,69	1,34	0,22	0,13
0,5 % мас.	1,27	1,77	1,39	0,24	0,14
1,0 % мас.	0,95	2,09	1,35	0,38	0,36
1,5 % мас.	0,86	2,18	1,09	0,51	0,58
2,5 % мас.	1,87	1,17	0,61	0,29	0,27
гудрон Омского НПЗ (500 °С, 45 минут)					
Исходный	0,00	1,80	0,67	0,63	0,50
Крекинг	0,71	1,09	0,71	0,29	0,09
0,1 % мас.	0,87	0,93	0,75	0,10	0,08
0,5 % мас.	1,07	0,73	0,64	0,06	0,03
1,0 % мас.	1,14	0,66	0,64	0,01	0,01
1,5 % мас.	1,11	0,69	0,62	0,05	0,02
2,5 % мас.	1,11	0,69	0,60	0,07	0,02

Крекинг гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дикумилпероксида в количестве 0,1 – 1,5 % мас. приводит к увеличению содержания производных Т и ДБТ (в сравнении с продуктами термического крекинга).



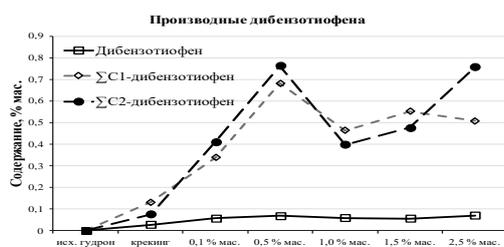


Рисунок 5.11 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии дикумилпероксида (500 °С, 30 минут)

Это обусловлено наличием в реакционной среде радикалов, образованных при разложении ДКП, которые способствуют вовлечению в реакции крекинга высокомолекулярные серосодержащие компоненты, что приводит к увеличению содержания в составе продуктов тиофена и его гомологов, а также образованию дополнительного количества производных дибензотиофенов. Кроме того, снижение содержания производных бензотиофена может свидетельствовать об их расходовании, предположительно за счет разрушения с образованием менее сложных серосодержащих структур (производные тиофена), количество которых в маслах повышается. Увеличение количества добавки до 2,5 % мас. приводит снижению содержания новообразованных производных тиофена, бензотиофена в 2 и 4 раза соответственно, что обусловлено их конденсацией в побочные продукты крекинга.

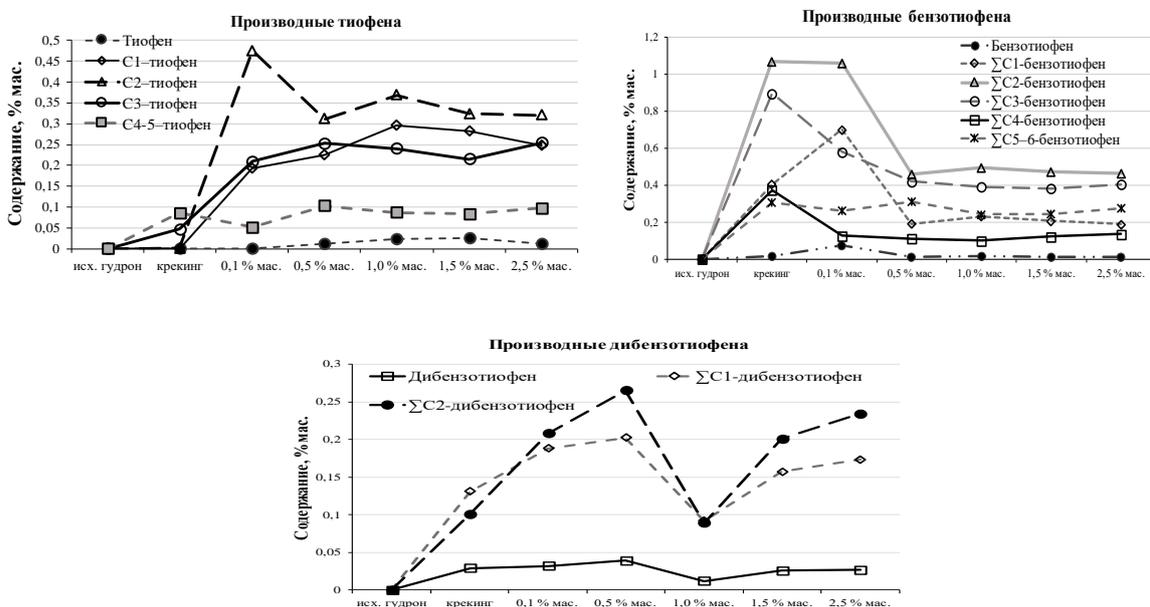


Рисунок 5.12 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии дикумилпероксида (500 °С, 45 минут)

Согласно полученным данным, в процессе крекинга гудрона Омского НПЗ образуется широкий набор производных Т, БТ и ДБТ, при этом в маслах жидких

продуктов крекинга преобладают замещенные БТ. Применение добавки ДКП (0,1 % мас.) приводит к увеличению содержания сернистых соединений (производных тиофена – в 4 раза, дибензотиофена – в 2 раза – по сравнению с термокрекингом), что, вероятно, обуславливается наличием свободных радикалов, которые способствуют интенсификации реакций крекинга серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов, с образованием СС которые концентрируются в маслах. Увеличение добавки ДКП до 1,0 % мас. приводит к снижению содержания гомологов БТ и ДБТ практически в 2 раза, что является следствием изменения маршрутов трансформации СС, а также способствует ускорению их конденсации в твердые продукты крекинга.

При анализе данных распределения серы в составе продуктов крекинга гудронов в присутствии дидодеканоил пероксида (табл. 5.7) было установлено, что применение добавки (0,1 % мас.) способствует протеканию реакций конденсации сернистых соединений в продукты уплотнения. Увеличение количества добавки ДДП (0,5 – 2,5 % мас.) при крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ приводит к незначительному увеличению содержания серы в составе масел, это связано с интенсификацией реакций крекинга молекул смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных СС, которые накапливаются в маслах. В случае крекинга гудрона Омского НПЗ при увеличении количества добавки СС, образованные при деструкции высокомолекулярных компонентов, не накапливаются в составе масел, а конденсируются в побочные продукты крекинга, что также позволяет снизить содержание серы в жидких продуктах крекинга.

Таблица 5.7 – Содержание серы в продуктах крекинга гудронов в присутствии дидодеканоил пероксида

Условия	Газ + Кокс	Жидкий продукт	Масла	Смолы	Асфальтены
	Содержание, % мас.				
мазут Новокуйбышевского НПЗ (500 °С, 30 минут)					
Исходный	0,00	3,04	1,39	1,37	0,28
Крекинг	0,91	2,13	1,87	0,14	0,12
0,1 % мас.	0,60	2,44	1,59	0,62	0,23
0,5 % мас.	0,72	2,32	1,13	0,87	0,32
1,0 % мас.	0,82	2,22	1,47	0,57	0,18
1,5 % мас.	0,85	2,19	1,56	0,43	0,2
2,5 % мас.	0,95	2,09	1,57	0,36	0,16
гудрон Омского НПЗ (500 °С, 45 минут)					
Исходный	0,00	1,80	0,67	0,63	0,50
Крекинг	0,71	1,09	0,71	0,29	0,09
0,1 % мас.	0,23	1,57	0,78	0,54	0,25
0,5 % мас.	0,67	1,13	0,6	0,28	0,25
1,0 % мас.	0,71	1,09	0,62	0,24	0,23
1,5 % мас.	0,76	1,04	0,64	0,22	0,18
2,5 % мас.	0,74	1,06	0,65	0,21	0,2

гудрон Зюзеевской нефти (500 °С, 15 минут)					
Исходный	0,00	6,43	1,82	3,20	1,41
Крекинг	2,69	3,74	1,80	1,04	0,90
0,5 % мас.	3,57	2,86	1,51	0,89	0,46
0,75 % мас.	3,62	2,81	1,67	0,74	0,4
1,0 % мас.	3,45	2,98	2,01	0,59	0,38
1,5 % мас.	2,97	3,46	2,12	0,81	0,53

При крекинге гудрона Зюзеевской нефти применение добавки ДДП (0,5 % мас.) позволяет снизить содержание серы в составе жидких продуктах (относительно термического крекинга) за счет реакций крекинга масел и конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты ($S_{\text{общ}}$ в маслах, смолах и асфальтенах снижается). Повышение количества добавки ДДП приводит к ускорению реакций крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных серосодержащих компонентов, которые накапливаются в составе масел ($S_{\text{общ}}$ в маслах увеличивается), замедляются реакции конденсации асфальтенов в кокс, что также приводит к увеличению серы в жидких продуктах крекинга.

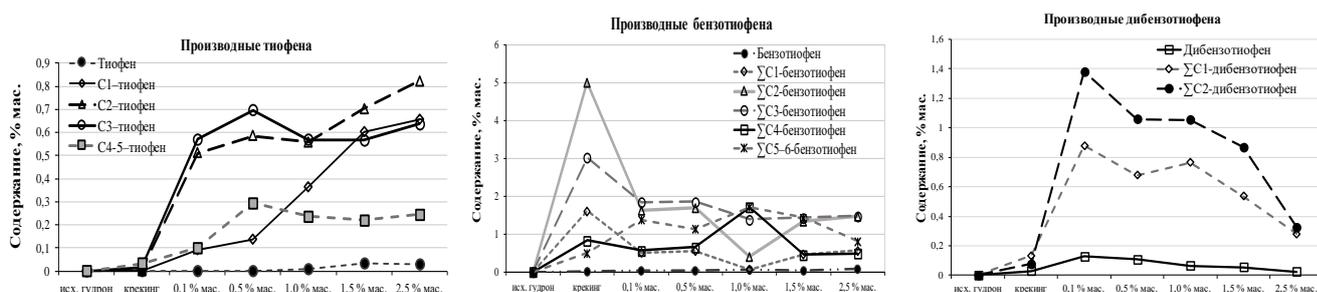


Рисунок 5.13 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 30 минут)

Крекинг мазута Новокуйбышевского НПЗ (рис. 5.13) в присутствии ДДП (0,1 % мас.) способствует образованию метилзамещенных гомологов тиофена, а также C_{1-2} -ДБТ (в сравнении с продуктами термического крекинга). Это можно объяснить взаимодействием серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов с продуктами разложения добавки, и приводит к снижению их термической стабильности, в результате чего повышается количество тиофена и его гомологов в составе продуктов, а также наблюдается образование дополнительного количества производных дибензотиофенов.

Увеличение количества добавки приводит к снижению содержания новообразованных гомологов дибензотиофена практически в 4 раза (относительно продуктов крекинга с 0,1 % мас. добавки), что, может свидетельствовать об их расходовании, вследствие деструкции с образованием низкомолекулярных

серосодержащих структур (производные тиофена), сумма которых в маслах увеличивается в 2 раза. Кроме того, снижение общего количества СС может быть следствием их конденсации в твердые продукты крекинга, о чем так же свидетельствует снижение $S_{\text{общ}}$ в составе жидких продуктов крекинга.

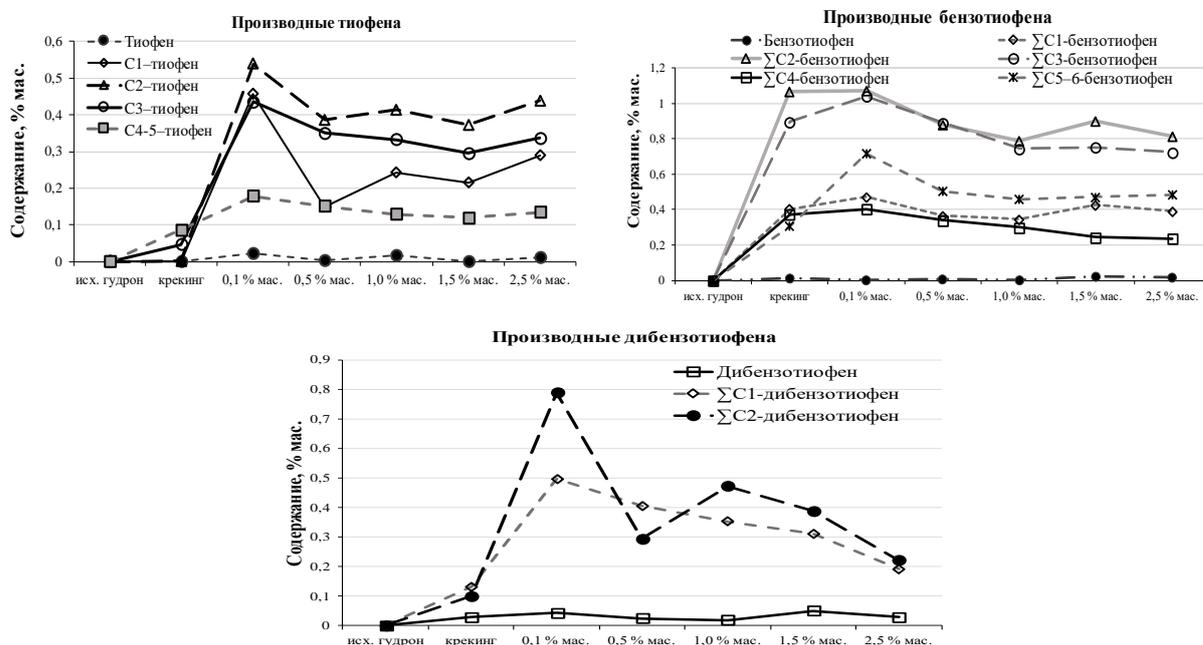


Рисунок 5.14 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 45 минут)

Введение в реакционную зону добавки ДДП (0,1 % мас.) при крекинге гудрона Омского НПЗ (рис. 5.14) способствует повышению содержания гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена (преимущественно C_{3-5} -замещенные гомологи), что связано со взаимодействием серосодержащих фрагментов смол и асфальтенов с радикалами, которые образуются при термическом разложении ДДП, а также позволяют ускорить реакции крекинга высокомолекулярных компонентов.

При анализе данных содержания сернистых соединений в продуктах крекинга гудрона нефти Зюзеевского месторождения (рис. 5.15), было установлено, что применение ДДП позволяет инициировать реакции деструкции компонентов, содержащих сернистые соединения и входящих в состав высокомолекулярных компонентов, о чем может свидетельствовать увеличение содержания гомологов Т, БТ и ДБТ в маслах. При этом высокое содержание $S_{\text{общ}}$ в исходном гудроне способствует образованию значительного количества СС (в сравнении с НГ и ОГ). С увеличением количества добавки (до 1,5 % мас.) сумма гомологов Т и ДБТ увеличивается в 3 раза (относительно термического крекинга), что может являться следствием вовлечения в процессы крекинга большего числа сернистых фрагментов смол и асфальтенов, чем при термическом крекинге гудрона.

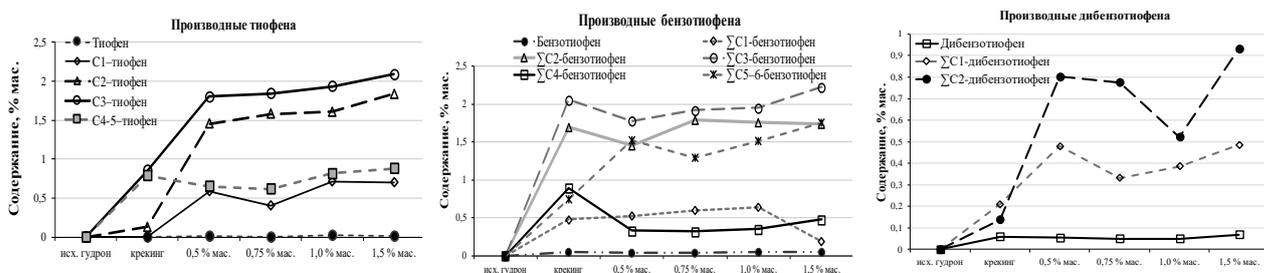


Рисунок 5.15 – Содержание типов сернистых соединений гудрона Зюзеевской нефти в присутствии дидодеканоил пероксида (500 °С, 15 минут)

Таким образом, согласно полученным данным, в процессе термического крекинга гудронов образуется широкий набор производных Т, БТ и ДБТ, при этом качественный состав образовавшихся сернистых соединений не зависит от продолжительности термообработки. Термический крекинг гудронов приводит к накоплению СС в составе масел, основную долю которых занимают производные бензотиофена.

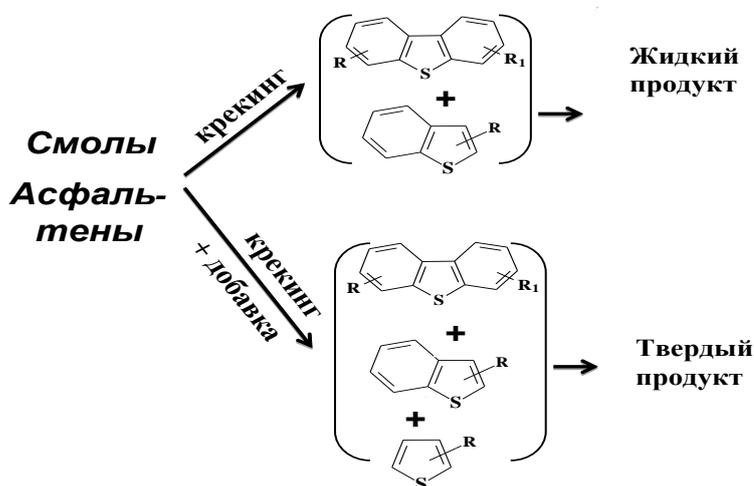


Рисунок 5.16 – Предполагаемая схема трансформации серосодержащих фрагментов смол и асфальтенов

Применение твердофазных и радикалообразующих добавок приводит к снижению содержания гомологов БТ в 2 – 4 раза, вероятно, это объясняется изменением маршрутов трансформации серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов, приводящего к ускорению их конденсации в твердые продукты крекинга. Кроме того, применение добавок приводит, что способствует увеличению содержания новообразованных низкомолекулярных СС в составе жидких продуктов крекинга, а также дальнейшей их конденсации в твердые продукты крекинга (Рис. 5.16).

Выводы

1. Выявлена зависимость глубины превращения компонентов высокосернистых нефтяных остатков от температуры и продолжительности крекинга. Показано, что при небольшой температуре процесса (400 – 450 °С) протекают реакции конденсации смол в асфальтены и кокс. При увеличении температуры и продолжительности крекинга ускоряются реакции деструкции масел и смол с образованием дистиллятных фракций, а также увеличиваются газо- и коксообразование, что является схожей чертой для всех объектов исследования.
2. В зависимости от исходного содержания высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) значительно изменяется материальный баланс процесса, компонентный и фракционный состав жидких продуктов крекинга гудронов. С использованием кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений компонентов исследуемых гудронов. Наибольшие значения констант у реакций конденсации асфальтенов в кокс, причем скорость этих реакций зависит не только от исходной концентрации асфальтенов, но и от особенностей структурной организации их молекул. В результате полученных данных были подобраны оптимальные условия для проведения термической обработки объектов исследования.
3. Показано, что крекинг высокосернистых остатков в присутствии оптимального количества твердофазных и радикалообразующих добавок приводит к увеличению содержания углеводородной части (масел) в продуктах крекинга, снижению содержания смол и асфальтенов за счет замедления реакций конденсации смол по маршруту смолы→асфальтены→кокс. При крекинге в присутствии твердофазных добавок, это можно объяснить взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов с группой СО, которая образуется при разложении добавки ацетата кальция и способствует замедлению реакций конденсации и препятствует процессам структурирования асфальтенов. В случае с дикумилпероксидом и дидодеканоил пероксидом, замедление реакций конденсации, связано со способностью образованных радикалов инициировать радикально-цепные реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов, тем самым меняя направление протекающих реакций, а также ускоряя реакции крекинга.
4. Согласно данным структурно-группового анализа при термическом и инициированном крекинге остатков наблюдается уменьшение молекулярной массы молекул смол и асфальтенов, вследствие снижения числа структурных блоков, при этом молекулы становятся более ароматическими, уменьшается число алифатических

заместителей и нафтеновых колец. Снижение содержания атомов серы, в совокупности с уменьшением количества ароматических колец и структурных блоков в усредненной молекуле асфальтенов свидетельствует о том, что в первую очередь происходит отрыв фрагментов, содержащих бензо- и дибензотиофеновые структуры. При крекинге гудронов в присутствии иницирующих добавок эти фрагменты не накапливаются в составе жидких продуктов крекинга, а далее конденсируются в кокс, в результате чего снижается содержание серы в целевых продуктах.

5. Согласно результатам газо-жидкостной хроматографии установлено, что при термическом крекинге из исходных молекул смол и асфальтенов образуется набор производных тиофена, бензо- и дибензотиофенов, которые накапливаются в составе жидких продуктов крекинга. При этом, набор гомологов не зависит от продолжительности процесса. Более половины от общего количества образовавшихся сернистых соединений приходится на долю производных бензотиофена. Применение иницирующих добавок приводит к новообразованию низкомолекулярных серосодержащих структур, что способствует увеличению содержания производных тиофена и бензотиофена в составе жидких продуктов крекинга, а также дальнейшей их конденсации в твердые продукты крекинга.

Список сокращений

НПЗ – Нефтеперерабатывающий завод

ТУС – тяжелое углеводородное сырье

НМ – мазут Новокуйбышевского НПЗ

ОГ – гудрон Омского НПЗ

ЗГ – гудрон Зюзеевской нефти

ДКП – дикумилпероксид

ДДП – дидодеканоил пероксид

ГЖХ – газожидкостная хроматография

СГА – структурно-групповой анализ

СС – сернистые соединения

ССС – серосодержащие соединения

Т – тиофен

БТ – бензотиофен

ДБТ – дибензотиофен

Список литературы

1. Leon A.Y. Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene/ Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. // *Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 4. – P. 3868 – 3877.
2. Che Y. Vacuum Residue Thermal Cracking: Product Yield Determination and Characterization Using Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectrometry and a Fluidized Bed Reactor / Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y. // *Energy Fuels*. – 2018. – Vol. 32. – № 2. – P. 1348 – 1357.
3. Boysen R.B. The automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characterization / R.B. Boysen, J.F. Schabron // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – P. 4654 – 4661.
4. Sjoblom J. Model molecules mimicking asphaltenes / J. Sjoblom, S. Simon, Zh. Xu // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 218. – P. 1 – 16.
5. Flego C. Direct Insertion Probe-Mass Spectrometry: A Useful Tool for Characterization of Asphaltenes / Flego C., Zannoni C. // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – № 11. – P. 6041 – 6053.
6. Wong G.K. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure / Wong G.K., Yen T.F. // *J. of Petroleum Science and Engineering*. – 2000. – № 28. – P. 55 – 64.
7. Галимова, Г.А. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 60 – 64.
8. Ancheyta J. Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils / J. Ancheyta, F. Trejo, M.S. Rana. CRC Press–Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, 2009. – 441 p.
9. Chiaberge S. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments / Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – P. 4486 – 4495.
10. Lababidi H.M.S. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils / H.M.S. Lababidi, H.M. Sabti, F.S. AlHumaidan // *Fuel*. – 2014. – № 117. – P. 59 – 67.
11. Madhusudan, K. R. High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 43. – P. 187 – 202.

12. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. Ч. 2. // Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. – 304 с.
13. Конь М.Я. и др. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом // М.: Химия, 1986. – 184 с.
14. ГОСТ 10585-99 Топливо нефтяное. Мазут. Минск: Изд-во стандартов, 1999. – 7 с.
15. Нефти СССР. – Справочник. – Т.3. // М.: Химия, 1972. – 615 с.
16. Котов С.В. Влияние состава гудронов, как сырья окисления, на качественные показатели дорожных битумов / С.В. Котов, С.В. Леванова, З.Р. Мадумарова, В.А. Погуляйко, Л.В. Зиновьева, В.А. Тыщенко // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 1. – С. 45 – 49.
17. Тюкилина П.М. Оценка возможности изменения физико-химических свойств дорожных битумов подбором группового состава гудронов западносибирских нефтей / П.М. Тюкилина, Л.В. Зиновьева, В.Н. Мельников, В.А. Тыщенко, А.А. Пименов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 7. – С. 15 – 19.
18. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие//М.: КДУ, 2008. – 278 с.
19. Гальперн Г.Д. Гетероатомные компоненты нефти / Г.Д. Гальперн // Успехи химии. – 1976. – Т.45. – С. 1395 – 1427.
20. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. Новосибирск, Наука, 1983. – 238 с.
21. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. – 243 с.
22. Ляпина Н.К. Современное состояние проблемы исследования сераорганических соединений нефтей / Н.К. Ляпина // – Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – № 2. – С. 332 – 354.
23. ГОСТ 31378 – 2009. Нефть. Общие технические условия. – 11 с.
24. Сираева И.Н. Сернистые соединения нефтей различного типа / И.Н. Сираева, Н.К. Ляпина // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 1. – С. 135 – 139.
25. Clark P.D. Some chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 2. Influence of pH on the high temperature hydrolysis of tetrahydrothiophene and thiophene / P.D. Clark, J.B. Hune, J.D. Tyrer // Fuel. – 1984. – Vol. 63. – P. 125–128.
26. Nikitina T.S. Group-structural composition of 450-500 and 500-540 °C distillates of Usinsk crude oil / T.S. Nikitina, N.K. Lyapina, Y.S. Brodskii, A.A. Berg, A.D. Ulendeyeva // Petroleum Chemistry U.S.S.R. – 1991. – Vol. 31. – No. 6. – P. 754 – 762.

27. Behbehani H. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method / H. Behbehani, M.K. Andari // *Petroleum Science and Technology*. – 2000. – Vol. 18. – No. 1–2. – P. 51 – 61.
28. Jameel A.G.A. Surrogate formulation and molecular characterization of sulfur species in vacuum residues using APPI and ESI FT-ICR mass spectrometry / A.G.A. Jameel, A.B.S. Alqaity, F. Campuzano, A.H. Emwas, S. Saxena, S.M. Sarathy, W.L. Roberts // *Fuel*. – 2021. – Vol. 293. – P. 120471.
29. Самедова Ф.И. Компонентный состав вакуумных остатков (> 450 °C) нефтей месторождений Азери, Гюнешли / Ф.И. Самедова, Б.А. Гусейнова, Г.М. Гасанова, Б.М. Алиев // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2015. – № 7. – С. 13 – 16.
30. Самедова Ф.И. Углеводородный состав нефтей месторождений Азери, Чыраг, Гюнешли / Ф.И. Самедова, Б.А. Гусейнова, Ф.З. Алиева, Б.М. Алиев // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*. – 2012. – № 4. – С. 59 – 63.
31. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
32. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
33. Hong E. Study of Asphaltene Solubility and Precipitation / E. Hong // *Fuel*. – 2004. – No. 83. – P. 1881 – 1887.
34. Badikova A.D. Spectral methods of analysis capabilities for investigation / A.D. Badikova, R.U. Muhamadeev, R.N. Shiryaeva, A.G. Mustafin, A.V. Rullo, I.G. Ibragimov // *SOCAR Proceedings*. – 2019. – Vol. 4. – P. 32 – 38.
35. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. / В.Д. Рябов. – Москва: Техника, 2004. – 287 с.
36. Boussingault M. Memoire sur la Composition des Bitumes // *Annales de Chimie et de Physique*. – 1973. – Vol. LXIV, – P. 141–151.
37. Доломатов М.Ю. Исследование характеристик электронной структуры нефтяных смол и асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // *Башкирский химический журнал*. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 211 – 218.
38. Филимонова Т.А. Состав и строение высокомолекулярных компонентов нефти / Т.А. Филимонова, Ю. Г. Кряжев, В. Ф. Камьянов // *Нефтехимия*. – 1979. – Т. 20. – № 5. – С. 696 – 713.
39. Speight J.G. Petroleum Asphaltenes Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2004. – V. 59. – no 5. – P. 467 – 477.

40. Speight J.G., Moschopedis S.E. On the molecular structure of petroleum asphaltenes. In *Chemistry of Asphaltenes*, Bunger J.W. and Li N.C., Eds., *Advances in Chemistry Series № 195*. American Chemical Society. Washington, D.C., – 1981. – P. 1–15. 76.
41. Leon O., Rogel E., Espidel J., Torres G. Structural characterization and self-association of asphaltenes of different origins. Paper presented at AIChE Spring National Meeting. Houston. March 14–18, 1999. *Third International Symposium on the Thermodynamics of Heavy Oils and Asphaltenes*. – P. 37–43.
42. Mitra-Kirtley S. Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy / S. Mitra-Kirtley, O. C. Mullins, J. V. Eip, S. J. George, J. Chen, S. P. Cramer // *Journal of the American Chemical Society*. –1993. – Vol. 115. – no. 1. – P. 252 – 258.
43. Moschopedis S.E. Investigation of hydrogen bonding by oxygen functions in Athabasca bitumen / S. E. Moschopedis, J. G. Speight // *Fuel*. – 1976. – Vol. 55. – no 3. – P. 187 – 192.
44. Moschopedis S.E. Oxygen functions in asphaltenes / S. E. Moschopedis, J. G. Speight // *Fuel*. – 1976. – Vol. 55. – no 4. – P. 334 – 336.
45. Rose K.D., Francisco M.A. Characterization of acidic heteroatoms in heavy petroleum fractions by phase-transfer methylation and NMR spectroscopy / K.D. Rose, M.A. Francisco // *Energy Fuels*. – 1987. – Vol. 1. – no 3. – P.233 – 239.
46. Rose K.D. A two-step chemistry for highlighting heteroatom species in petroleum materials using ¹³C NMR spectroscopy / K.D. Rose, M.A. Francisco // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – Vol. 110. – no 2. – P. 637 – 638.
47. Kelemen S.R. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach / S. R. Kelemen, G.N. George, M.L. Gorbaty // *Fuel*. – 1990. – Vol. 69. – no 8. – P. 939 – 944.
48. Mullins O.C. Sulfur and nitrogen molecular structures in asphaltenes and related materials quantified by XANES spectroscopy. In *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*. Sheu, E.Y. and Mullins, O.C., Eds., Plenum Press, New York, Chap. 2. 1995.
49. Hunt J.E. Characterization of asphaltenes from processed residues / J.E. Hunt, R.E. Winans, J.T. Miller // *ACS Division of Fuel Chemistry*. – 1997. – Vol. 42. – no 2. – P. 427 – 430.
50. Гринько А.А. Серусодержащие структурные фрагменты смолисто-асфальтеновых компонентов нефти: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. / Гринько А.А. – Томск, 2011. – 26 с.

51. Ахметов А.Ф. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков основная проблема глубокой переработки нефти / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 2. – С. 93 – 98.
52. Берг Г.А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков / Г.А. Берг, С.Г. Хабибуллин. –Л.: Химия, 1986. – 192 с.
53. Петрова Л.М. Структурные особенности фракций асфальтенов и нефтяных смол / Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова, Т.Р. Фосс, Г.В. Романов // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 4. – С. 262 – 266.
54. Петрова Л.М. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика / Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова, И.М. Зайдуллин, Д.Н. Борисов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 94 – 100.
55. Каримов Р.М., Влияние содержания парафинов, смол и асфальтенов на товарные качества нефти / Р.М. Каримов, БН. Мастобаев // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 1. – С. 97 – 102.
56. Trejo F. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes / F. Trejo, G. Cendeno, Z. Ancheyda // Fuel. – 2004. – No. 83. – P. 2169 – 2175.
57. Абдрафикова И.М. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии / И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, И.И. Вандюкова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 9. – С. 179 – 183.
58. Евдокимов И.Н. Выявление порога агрегирования асфальтенов нефти методом измерения показателя преломления / И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев, А.А. Фесан // Бурение и нефть. – 2014. – № 7–8. – С. 46 – 47.
59. Коржов Ю.В. Агрегирование и коагуляция асфальтенов в пленке нефти: физические характеристики продуктов поверхностных отложений / Ю.В. Коржов, С.А. Орлов // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 32. – № 12. – С. 62 – 74.
60. Ахметов Б.Р. Особенности оптических спектров поглощения нефтей и нефтяных асфальтенов / Б.Р. Ахметов, И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // Наука и технология углеводородов. – 2002. – № 3. – С. 25 – 30.
61. Ширяева Р.Н. Исследование структуры асфальтенов спектральными методами / Р.Н. Ширяева, А.С. Асадуллина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 3. – С. 31 – 34.

62. Рыскулова Г.Р. Исследование состава асфальтенов высоковязких нефтей методом ИК-спектроскопии / Г.Р. Рыскулова, Р.Н. Ширяева, Д.В. Серебренников // Вестник Башкирского государственного университета. – 2016. – Т. 21. – №4. – С. 928 – 930.
63. Сафиева, Р. З. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев, Л. В. Иванова // Вестник Башкирского государственного университета. – 2008. – Т. 13. – № 4. – С. 859 – 894.
64. Hong E. Study of Asphaltene Solubility and Precipitation / E. Hong // Fuel. – 2004. – No. 83. – P. 1881 – 1887.
65. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Издательство Ленингр. университета, 1980. – 172 с.
66. Winniford R. S., Witherspoon P A. // In Konferenz fiber lie Cherrne und chemische Verarbeitung des Erdols und Erdgases. – Budapest, 1968. – S. 967 – 980.
67. Магарил Р.З. Исследование механизма образования кокса при термическом разложении асфальтенов / Р.З. Магарил, Э.И. Аксенова // Химия и технология топлив и масел. – 1970. – № 7. – С. 22 – 24.
68. Ferris S.W. Aromatic structures in asphaltic fractions / S. W. Ferris, E. P. Black, J. B. Clelland // Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1967. – Vol. 6. – no 2. – P. 127 – 132.
69. Сафина И.Р. Применение метода SARA – анализа для характеристика нефтяных дисперсных систем / И. Р. Сафина, Д. А. Ибрагимова, Э. А. Яушев, Р.Р. Хисмиеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 24. – С. 212 – 213.
70. Groenzin, H. Molecular size and structure of asphaltenes from various/ H. Groenzin, O.C. Mullins // Energy Fuels. – 2000. – No. 14. – P. 677–678.
71. Yevdokimov I.N., Losev A.P. Oil and gas nanotechnology for the field development and operation. Natural nano-objects in the oil and gas environments [Neftegazovye nanotehnologii dlja razrabotki i jekspluatcii mestorozhdenij. Prirodnye nanoob'ekty v neftegazovyh sredah]: instructions aid. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2008, Part 5, P. 32–33.
72. Strausz, O. P. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story/ O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown // Fuel. – 1992. – Vol. 71. – No. 12. – P. 1355 – 1363.
73. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть I): Учебное пособие / Р.З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
74. Ганеева Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034 – 1050.

75. Мартьянов О.Н. Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них / О.Н. Мартьянов, Ю.В. Ларичев, Е.В. Морозов, С.Н. Трухан, С.Г. Казарян // Успехи химии. – 2017. – Т. 86. – № 11. – С. 999 – 1023.
76. Mullins O.C. The Modified Yen Model / O.C. Mullins // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. N 4.P. 2179 – 2207.
77. Юсупова Т.Н. Физико-химические процессы в продуктивных нефтяных пластах / Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Г.В. Романов, Е.Е. Барская // Ин-т органической и физической химии А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. – М.: Наука, 2015. – 412 с.
78. Hoepfner M.P. The fractal aggregation of asphaltenes / M.P. Hoepfner, C. Vilas Boas FaVero, N. Haji-Akbari, H.S. Fogler // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – P. 8799 – 8808.
79. Корнеев Д. С. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолитического разложения асфальтенов нефти Усинского месторождения / Д. С. Корнеев, В. Н. Меленевский, Г. С. Певнева, А. К. Головкин // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 130 – 136.
80. Rueda-Velázquez R.I. Characterization of Asphaltene Building Blocks by Cracking under Favorable Hydrogenation Conditions / R. I. Rueda-Velázquez, H. Freund, K. Qian, W. N. Olmstead, M. R. Gray // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – no 4. – P. 1817 – 1829.
81. Гринько А.А. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головкин // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 249 – 255.
82. Sozinov S. A. Thermal-Decomposition Products of Hexane-Insoluble Asphaltenes from Coal Pitch / S. A. Sozinov, L. V. Sotnikova, A. N. Popova, L. M. Hitsova // *Coke and Chemistry*. – 2018. – Vol. 61. – no 11. – P. 447 – 452.
83. Moschopedis S. E. Thermal decomposition of asphaltenes / S. E. Moschopedis, S. Parkash, J. G. Speight // *Fuel*. – 1978. – Vol. 57. – P. 431 – 434.
84. Антипенко, В. Р. Состав продуктов аналитического пиролиза фракций смол и асфальтенов усинской нефти / В. Р. Антипенко, А. А. Гринько, В. Н. Меленевский // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54. – № 3. – С. 176 – 185.
85. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков Москва: Химия, 1978. – 424 с.
86. Ахметов С.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых / С.А. Ахметов, М.Х. Ишимиров, А.А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 373 с.

87. Eshraghian A. Thermal cracking of Athabasca VR and bitumen and their maltene fraction in a closed reactor system / A. Eshraghian, M.M. Husein // *Fuel*. – 2017. – Vol. 190. – P. 396 – 408.
88. Giavarini C. Stability of bitumens produced by thermal processes. / C. Giavarini // *Fuel*. – 1981. – Vol. 60. – № 5. – P. 401 – 404.
89. Rogel E. Theoretical approach to the stability of visbroken residues. / E. Rogel // *Energy and Fuels*. – 1998. – Vol. 12. – № 5. – P. 875 – 880.
90. Speight J.G. Visbreaking: A technology of the past and the future. / J.G. Speight // *Scientia Iranica*. – 2012. – Vol. 19. – № 3. – P. 569 – 573.
91. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Пути снижения коксообразования на установках висбрекинга / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – С. 217 – 224.
92. Joshi J.B. Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review / J.B. Joshi, A.B. Pandit, K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.N. Sawarkar, D. Tandon, Y. Ram, M.M. Kumar // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 47. – No. 23. – P. 8960 – 8988.
93. Харитоновна Е.Ю. Коксование тяжелых остатков различного происхождения / Е.Ю. Харитоновна, А.Р. Караев, В.З. Мордкович, И.А. Маслов, А.А. Каменев, Э.Б. Митберг, И.Е. Кузора, А.И. Елшин // *Нефтехимия*. – 2007. – Т. 47. – № 4. – С. 318 – 328.
94. Капустин, В. М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / В. М. Капустин, О. Ф. Глаголева // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3 – 12.
95. Валявин, Г. Г. Место процесса замедленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов / Г. Г. Валявин, Е. А. Хухрин, К. Г. Валявин // *Химия и технология топлив и масел*. – 2007. – № 3. – С. 15 – 18.
96. Hsu C.S. Coking and Visbreaking / C. S. Hsu, P. R. Robinson // *Petroleum Science and Technology*. – 2019. – P. 245 – 252.
97. Muhieddine A. S. Reactivities of various alkyl dibenzothiophenes in oxidative desulfurization of middle distillate with cumene hydroperoxide / A. S. Muhieddine, T. Al-Shamary, R. Al-Majren // *Energy Fuels*. – 2017. – Т. 31. – №. 7. – P. 74 – 78.
98. Рудко В.А. Изучение углеводородного и микроэлементного состава и свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева, С.Ю. Романовский, Д.О. Кондрашев // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института*. – 2017. – № 38. – С. 69 – 75.
99. Manek E. Hydrocracking of vacuum residue with solid and dispersed phase catalyst: Modeling of sediment formation and hydrodesulfurization / E. Manek, J. Haydari // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 159. – P. 320 – 327.

100. Магомедов Р.Н. Состояние и перспективы деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) / Р.Н. Магомедов, А.З. Попова, Т.А. Марютина, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 267 – 290.
101. Furimsky E. Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds // Fuel Processing Technology. – 2000. – Vol. 67. – P. 205 – 230.
102. Gray M.R. Kinetics of cracking and devolatilization during coking of Athabasca residues / M.R. Gray, W.C. McCaffrey, I. Huq, T. Le // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2004. – Vol. 43. – P. 5438 – 5445.
103. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М: Техника, 2001. – 384 с.
104. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
105. Литвинцев И.Ю. Пиролиз / И.Ю. Литвинцев // Химический журнал. – 2006. – С. 42 – 46.
106. Беличенко Е.Е. Отличительная особенность и оценка энергопотребления при плазмохимическом гидрокрекинге / Е.Е. Беличенко, Ю.Е. Беличенко, А.Б. Гренадеров // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2011. – №4. – С. 47 – 49.
107. Siauw H.N. Catalytic cracking of Canadian nonconventional feedstocks. 1. Cracking characteristics of gas oils derived from coprocessing distillate and shale oil / H.N. Siauw, P.M. Rahimi // Energy Fuels. – 1991. – Vol. 5. – P. 595 – 601
108. Хаджиев С.Н. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти / С.Н. Хаджиев, И.М. Герзелиев, В.М. Капустин, Х.М. Кадиев, К.И. Дементьев, О.А. Пахманова // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 1. – С. 33 – 39.
109. Gao H. Study on the catalytic cracking of heavy oil by proper cut for higher conversion and desirable products / H. Gao, G. Wang, R. Li, Ch. Xu, J. Gao // Energy Fuels. – 2012. – № 3. – P. 1880 – 1891.
110. Бикбова Г.Р. Обзор катализаторов процесса каталитического крекинга и анализ возможности их расчета по универсальной кинетической модели / Г.Р. Бикбова, Г.И. Маннанова, И.М. Губайдуллин // Информационные технологии и нанотехнологии. Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы (г. Самара, 26-29 мая): в 4 т.– Самара: Издательство Самарского университета. – 2020. – Т. 3.– С. 190 – 199.

111. Бодрый А.Б. Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации / А.Б. Бодрый, И.Ф. Усманов, Г.Ф. Гариева, Н.С. Карпов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 14 – 18.
112. Доронин В.П. Перспективные разработки: Катализаторы крекинга и добавки к ним / В.П. Доронин, П.В. Липин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.В. Короткова, В.И. Гордено // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 82 – 87.
113. Седгхи, Р.Б.Ф. Изучение влияния добавок ZSM-5 к катализаторам крекинга для повышения выхода легких олефинов и пропилена / Р.Б.Ф. Седгхи, В.М. Капустин, И.М. Герзелиев, В.Ф. Третьяков // Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012.
114. Бодрый, А.Б. Микросферический катализатор крекинга "Октифайн" и способ его приготовления / А.Б. Бодрый, И.Ф. Усманов, Э.М. Рахматуллин, А.Ш. Тагиров, Р.С. Илибаев, Л.В. Суркова, Г.Ф. Гариева // Катализ в промышленности. – 2014. – № 9. – С. 3.
115. Бодрый, А.Б. О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга / А.Б. Бодрый, Э.М. Рахматуллин, Р.С. Илибаев, Г.Ф. Гариева // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 19 – 22.
116. Stratiev D.S. Fluid catalytic cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality / D.S. Stratiev, I.K. Shishkova, D.S. Dobrev // Fuel Processing Technology. – 2012. – Vol. 94. – № 1. – P. 16 – 25.
117. Deng R. Experimental study of the deep catalytic cracking process in downer reactor / R. Deng, F. Wei, Ya. Jin, Q. Zhang, Y. Jin // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41. – P. 6015 – 6019.
118. Meyers R.A. Handbook of Petroleum Refining Processes / R.A. Meyers. McGraw-Hill Education, 2003. – 900 p.
119. Sahu R. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues / R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y.P. Jeon, Ch. W. Lee // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 27. – P. 12 – 24.
120. Nguyen M.T. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil / M.T. Nguyen, N.T. Nguyen, J. Cho [et. al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 43. – P. 1 – 12.
121. Ancheyta J. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residue / J. Ancheyta, J.G. Speight. CRC Press–Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, 2007. – 364 p.
122. Kressmann S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading / S. Kressmann, F. Morel, V. Harle, S. Kasztelan // Catalysis Today. – 1998. – Vol. 43. – P. 203 – 215.

123. Нефедов Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков / Б.К. Нефедов // Катализ в промышленности. – 2007. – № 4. – С. 31 – 37.
124. Castañeda L.C. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils / L.C. Castañeda, J.A.D. Muñoz, J. Ancheyta // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 220 – 222. – P. 248 – 273.
125. Speight J.G. Handbook of Petroleum Refining / J.G. Speight. CRC Press–Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, 2017. – 753 p.
126. Scherzer J. Hydrocracking science and technology / J. Scherzer, A.J. Gruia. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1996. – 305 p.
127. Ахмадова Х.Х. Становление и развитие процесса висбрекинга тяжелого углеводородного сырья / Х.Х. Ахмадова, А.М. Сыркин, Л.Ш. Махмудова. М. : Химия, 2008. – 208 с.
128. Телекова Л.Р. Висбрекинг: новые тенденции и технологии / Л.Р. Телекова, А.В. Дияковская // Qolloquium Journal. – 2020. – № 3–2. – С. 98 – 100.
129. Тараканов Г.В. Термическая переработка нефтяных и газоконденсатных остатков в среде водорода / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2015. – № 1. – С. 32 – 40.
130. Menoufy, M.F. A Comparative study on hydrocracking and hydrovisbreaking combination for heavy vacuum residue conversion / M.F. Menoufy, H.S. Ahmed, M.A. Betiha, M.A. Sayed // Fuel. – 2014. – Vol. 119. – P. 106-110.
131. Smith E. CANMET (Canada Centre for Mineral and Energy) research and development in relation to Canada's energy commodity resources / E. Smith, D.K. Faurshou, E.D. Dainty, A.W. Ashbrook. – Canada: N.p., 1976 – 104 p.
132. Ancheyta J. Heavy Oil Refining. Reactors and process modeling / J. Ancheyta. TsOP "Professiya", St. Petersburg, 2015. – 583 p.
133. Solari R.B. Asphaltene Hydroconversion / R.B. Solari // Developments in Petroleum science. – 2000. – Vol. 40. – P. 149 – 171.
134. AlHumaidan F. Thermal cracking kinetics of Kuwaiti vacuum residues in Eureka process / F. Alhumaidan, H.M.S. Lababidi, H. Al-Rabiah // – Fuel. – 2013. – Vol. 103. – P. 923 – 931.
135. Hauser, A. Study on thermal cracking of Kuwaiti heavy oil (vacuum residue) and its SARA fractions by NMR spectroscopy / A. Hauser, F. Humaidan, H. Al-Rabiah, M.A. Halabi // Energy & Fuels. – 2014. – Vol. 28. – P. 4321 – 4332.
136. Kohli K. Hydrocracking of heavy crude / residues with waste plastic / K. Kohli, R. Prajapati, S. Maity, B.K. Sharma // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. – Vol. 140. – P. 179 – 187.

137. Малолетнев А.С. Термический крекинг тяжелых нефтяных остатков в смеси со сланцем / А.С. Малолетнев, М.К. Юлин, А.Б. Воль-Эпштейн // *Химия твердого топлива*. – 2011. – № 4. – С. 20 – 25.
138. Копытов М.А. Термические превращения компонентов нефтяного остатка в присутствии ферросфер зол тэц и подсолнечного масла / М.А. Копытов, С.В. Бояр, М.В. Можайская // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 384 – 393.
139. Golmohammadi M. Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles / M. Golmohammadi, S.J. Ahmadi, J. Towfighi // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 113. – P. 136 – 143.
140. Крючков В.А. Влияние подачи активирующего газа в реакционную зону реактора на термический крекинг кувейтского гудрона / В.А. Крючков, М.В. Крючков // *НефтеГазоХимия*. – 2018. – № 2. – С. 14 – 20.
141. Соснин Г.А. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов / Г.А. Соснин, О.О. Заикина, П.М. Елецкий, В.А. Яковлев // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 145 – 154.
142. Намсараев З.Б. Совместная гидроконверсия биомассы водорослей и водной растительности прибрежной зоны озера Байкал и тяжелых нефтяных остатков с получением биотоплива / З.Б. Намсараев, Х.М. Кадиев, А.У. Дандаев, Д.Д. Бархутова, А.А. Мельникова, Е.В. Иванов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2017. – № 6. – С. 3 – 5.
143. Байкенов М.И. Термическое разложение смеси гудрона с первичной каменноугольной смолой с добавками соединений железа / М.И. Байкенов, Е.В. Кочегина, З.С. Халикова, З.Б. Абсат, А.Б. Каримова, Н.Ж. Рахимжанова, А. Тусипхан, Г.Г. Байкенова // *Химия твердого топлива*. – 2019. – № 2. – С. 37 – 45.
144. Ongarbayev, Y. Obtaining coke from heavy oil residues / Y. Ongarbayev, S. Oteuli, Y. Tileuberdi, G. Maldybaev, S. Nurzhanova // *Combustion and Plasma Chemistry*. – 2020. – Vol. 18. – No. 1. – P. 43 – 48.
145. Eshraghian A. Catalytic thermal cracking of Athabasca VR in closed reactor system / A. Eshraghian, M.M. Husein // *Fuel*. – 2018. – Vol. 217. – P. 409 – 419.
146. Biswas S. Effect of different catalyst on the co-cracking of Jatropha oil, vacuum residue and high density polyethylene / S. Biswas, S. Majhi, P. Mohanty, K.K. Pant, D.K. Sharma // *Fuel*. – 2014. – Vol. 133. – P. 96 – 105.
147. Nguyen-Huy C. Oxidative cracking of vacuum residue with steam over NiK/CeZr-Al catalysts / C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // *Fuel*. – 2017. – Vol. 192. – P. 149 – 157.

148. Kaushik P. Ultrasound cavitation technique for up-gradarion of vacuum residue / P. Kaushik, A. Kumar, T. Bhaskar, D. Tandon, H.B. Goyal // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 93. – P. 73 – 77.
149. Cheng Z.M. Effects of Supercritical Water in Vacuum Residue Upgrading / Z.M. Cheng, Y. Ding, L.Q. Zhao, P.Q. Yuan, W.K. Yuan // *Energy Fuels*. –2009. – Vol. 23. – No. 6. – P. 3178 – 3183.
150. Bianco A.D. Thermal cracking of petroleum residues: 2. Hydrogen–donor solvent addition / A.D. Bianco, N. Panariti, B. Prandini, P.L. Belframe, P. Carniti // *Fuel*. – 1993. – Vol. 72. – P. 81 – 85.
151. Хаджиев, С. Н. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах сообщение 2 / С. Н. Хаджиев, К. И. Дементьев, И. М. Герзелиев // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 3 – 11.
152. Supramono D. Synthesis of activated carbon using mixed vacuum residue and castor oil / D. Supramono, A. Hendrawan // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2062. – P. 020052.
153. Тимошкина, М. А. Некоторые аспекты висбрекинга нефтяного гудрона в присутствии рапсового масла / М. А. Тимошкина, А. И. Юсевич // *Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. – 2012. – № 4. – С. 119 – 123.
154. Юсевич, А. И. Особенности совместного термокрекинга нефтяных остатков и растительных масел / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // *Нефтехимия*. – 2010. – Т. 50. – № 3. – С. 241 – 246.
155. Кадиев Х.М. Гидрогенизационная переработка шинной резины в смеси с гудроном в присутствии ультрадисперсных катализаторов / Х.М. Кадиев, А.Е. Батов, А.У. Дандаев, Л.А. Зекель // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 6. – С. 905 – 912.
156. Антоновский, В.Л. Термолиз органических пероксидов в растворе / В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72. – № 11. – С. 1055 – 1080.
157. Кривцов, Е.Б. Влияние радикалообразующих добавок на состав продуктов инициированного крекинга битума месторождения Баян-Эрхэт / Е.Б. Кривцов, А.К. Головки // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – Т. 27. – № 1. – С. 31 – 37.
158. Павловский Ю.П. Термохимические свойства трет-бутил- и кумилпроизводных пероксидных соединений / Ю.П. Павловский, Н.С. Качурина, С.И. Герасимчук, Ю.Я. Ван-Чин-сян // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 8. – С. 1265 – 1270.
159. Кривцов, Е. Б. Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона / Е. Б. Кривцов, А. В. Гончаров // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 394 – 400.

160. Matyjaszewski K. Handbook of Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, T.P. Davis. – West Sussex: Wiley Sons, 2002. – 936 p.
161. Moad D. The Chemistry of Radical Polymerization / D. Moad, D.H. Solomon. – Science, 2006. – 639 p.
162. Matyjaszewski K. Controlled/Living radical polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT / K. Matyjaszewski. – Washington D.C.: American Chemical Society, 2000. – 496 p.
163. Murakami K. Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material / K. Murakami, M. Sato, N. Tsubouchi, Ya. Ohtsuka, K.Sugawara // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 129. – P. 91 – 97.
164. Liu Sh. Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal / Sh. Liu, M. Wang, K. Zhang, Zh. Yu, S. Yang, J. Shangguan, G. Zhang, W. Du, J. Li, Yu. Liu // Carbon Resources Conversion. – 2021. – Vol. 4. – P. 142 – 149.
165. Zhang Yu. Highly effective decarboxylation of the carboxylic acids in fast pyrolysis oil of rice husk towards ketones using CaCO₃ as a recyclable agent / Yu. Zhang, H. Cui, W. Yi, F. Song, P. Zhao, L. Wang, J. Cui // Biomass and Bioenergy. – 2017. – Vol. 102. – P. 13 – 22.
166. Сюняев З.И. Нефтяной углерод / З.И. Сюняев. – М. : Химия, 1980. – 271 с.
167. Adanez J. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere / J. Adanez, L.F. de Diego, F. Garcia-Labiano // Fuel. –1999. – Vol. 78. – P. 583 – 592.
168. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К. Способ конверсии гудронов // Патент России № 2664548. 2018.
169. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Басин М.Б., Имаров А.К., Усманов Р.М. Способ переработки остаточных нефтепродуктов // Патент России № 1587911. 1994.
170. Wang X. Effects of liquefaction parameters of cellulose in supercritical solvents of methanol, ethanol and acetone on products yield and compositions / X. Wang, X. Xie, J. Sun, W. Liao // Bioresource Technology. – 2019. – Vol. 275. – P. 123 – 129.
171. Goncharov A.V. Thermal destruction of the components of high-sulfur vacuum residues / A.V. Goncharov, E.B. Krivtsov, N.N. Sviridenko, A.K. Golovko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Tomsk: Institute of Physics Publishing, – 2019. – P. 012022.
172. ГОСТ Р 51947 – 2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М.: Изд-во стандартов, – 2003. – 4 с.

173. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В. Нефтяные смолы и асфальтены / Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
174. Камьянов В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443 – 449.
175. Камьянов В.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450 – 459.
176. Камьянов В.Ф. Химический состав нефтей Западной Сибири / В.Ф. Камьянов, Т.А. Филимонова, Л.В. Горбунова. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 177 – 269, 281 – 286.
177. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 288 с.
178. Головки А.К. Структурно-групповой состав компонентов нефтей Восточной и Юго-Восточной Монголии / А.К. Головки, Ю.А. Головки, Л.В. Горбунова // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – С. 266 – 273.
179. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612415 от 06.04.10.
180. Boek E.S. Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation / E.S. Boek, D.S. Yakovlev, T.F. Headen // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – № 3. – P. 1209 – 1219.
181. Wang W. A new approach to deep desulfurization of gasoline by electrochemically catalytic oxidation and extraction / W. Wang, Sh. Wang, Yu. Wang, H. Liu, Zh. Wang // Fuel Processing Technology. – 2007. – Vol. 88. – P. 1002 – 1008
182. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М.: Изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 888 с.
183. ГОСТ 31371.7 – 2008. Газ природный. определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200068105>.
184. Дмитриев Д.Е. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 2. – С. 118 – 125.
185. 184 Кривцов, Е. Б. Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона / Е.Б. Кривцов, А.В. Гончаров // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 394 – 400.

186. Гончаров, А.В. Изменение структуры высокомолекулярных компонентов высокосернистого гудрона в процессе иницированного крекинга / А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 5. – С. 704 – 712
187. Гончаров, А. В. Расчет констант скоростей реакций термического крекинга и конденсации асфальтенов высокосернистых гудронов/ А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов // Химия твердого топлива. – 2022. – № 2. – С. 26 – 33.
188. Гончаров, А. В. Влияние дикумилпероксида на изменение структуры молекул асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых гудронов / А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов, С. С. Юрлов // Химия твердого топлива. – 2022. – № 2. – С. 48 – 54.
189. Варфоломеев, Д.Ф. Сырье коксования и эффективность его использования / Д.Ф. Варфоломеев, А.И. Стехун. – М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1987. – 55 с.
190. Philp R.P. Heteroatomic Compound produced by pyrolysis of asphaltenes, coals, and source rocks / R.P. Philp, A. Bakel // Energy Fuels. – 1988. – Vol. 2. – P. 59 – 64.
191. Dartiguelongue C. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling / C. Dartiguelongue, F. Behar, H. Budzinski, G. Scacchi, P.M. Marquaire // Organic Geochemistry. – 2006. – Vol. 37. – P. 98–116.
192. Li T. DFT Study on the Dibenzothiophene Pyrolysis Mechanism in Petroleum / T. Li, J. Li, H. Zhang, K. Sun, J. Xiao // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – P. 8876 – 8895.
193. Потапенко О. В. Влияние [Н]-донорной активности углеводородов на превращения тиофеновых соединений в условиях каталитического крекинга / О. В. Потапенко, В. П. Доронин, Т. П. Сорокина // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 60 – 65.