

На правах рукописи



Гончаров Алексей Викторович

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

1.4.12. Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск-2023

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель:

**Кривцов Евгений Борисович**

кандидат химических наук

Официальные оппоненты

**Доломатов Михаил Юрьевич**, д-р хим. наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра «Технологии нефти и газа», профессор

**Гринько Андрей Алексеевич**, канд. хим. наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина

Защита состоится 24 мая 2023 года в 15<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук ([http://petroleum.su/wp-content/uploads/2023/02/Dissertaciya\\_GoncharovAV\\_.pdf](http://petroleum.su/wp-content/uploads/2023/02/Dissertaciya_GoncharovAV_.pdf))

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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 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. Однако переработка нефтяных остатков сопряжена с рядом трудностей, обусловленных их сложным химическим составом, который характеризуется высоким содержанием смолисто – асфальтовых компонентов и сернистых соединений. 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. 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. 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 радикалообразующих 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 термокрекинга в присутствии инициирующих добавок.

**Целью** диссертационной работы являлось исследование состава и выявление основных закономерностей деструкции серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов высокосернистых нефтяных остатков в процессе инициированного 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 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** заключается в том, что **впервые**:

1. Получены новые данные о термической стабильности и реакционной способности смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых 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 инициирующих 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 тяжелых нефтяных 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).

**Достоверность** сделанных в диссертации выводов и сформулированных положений подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования на поверенном сертифицированном оборудовании, воспроизводимостью и согласованностью результатов исследования.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: X Международной конференции «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2018); Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова, посвященном 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2019); III Международной научно-технической конференции «Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири» (Томск, 2019); VIII Всероссийской конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа" (Томск, 2019); Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова, посвященном 75-летию Победы в Великой Отечественной войне «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2020); XI Международной конференции «Химия нефти и газа», посвященной 50-летию Института химии нефти СО РАН (Томск, 2020); Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова, посвященном 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (Томск, 2021); XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (Томск, 2021); IX Международной научно-практической конференции

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2021); XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера (Томск, 2022); XII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2022).

**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.

**Личный вклад автора.** Автор диссертационной работы участвовал в постановке цели и задач исследования, осуществлял поиск и анализ литературных источников, планировал проведение экспериментов, принимал участие в выполнении экспериментальных работ, в обработке и обсуждении результатов исследования и их представлении в форме устных докладов на конференциях различного уровня, а также участвовал в подготовке статей по теме диссертации для публикации в научных журналах.

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен обзор зарубежных и отечественных литературных данных по теме исследования. Описаны достижения в области изучения состава индивидуальных высокомолекулярных – ароматических и серосодержащих соединений, а также смолисто-асфальтеновых компонентов, входящих в состав тяжелых нефтяных остатков. Представлен обзор современного уровня исследований по разработке новых процессов переработки тяжелого углеводородного сырья, в частности применение соединений различной природы.

**Во второй главе** приведены характеристики объектов исследования и используемых в работе методов исследования. Объектами исследования являлись сернистый гудрон Омского нефтеперерабатывающего завода (ОГ), высокосернистый мазут Новокуйбышевского НПЗ (НМ) и гудрон, полученный из нефти Зюзеевского месторождения (ЗГ). Основные различия нефтяных остатков заключаются в содержании смолисто-асфальтеновых компонентов (табл. 1), которое достигает 58,3 % от массы исходных нефтяных остатков, а также содержанием серы от 1,80 до 6,43 % мас. Различное содержание

асфальтенов в объектах исследования обусловлено природой и химическим составом товарных нефтей, перерабатываемых на НПЗ.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики объектов исследования

Объект	Элементный состав, мас. %			Вещественный состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %			
	С	Н	S	Масла	Смолы	Асф.	T <sub>н.к.</sub>	200 –360 °С	360 –500 °С	>500 °С
ОГ	85,49	10,99	1,80	65,8	33,1	1,1	500,0	0,0	0,0	100,0
НМ	82,28	10,73	3,04	60,7	33,6	5,7	343,0	1,4	77,9	20,7
ЗГ	81,56	9,58	6,43	41,7	37,8	20,5	474,0	0,0	0,0	100,0

В данной работе в качестве гетерогенных твердофазных добавок использовали карбонат и ацетат кальция. Соли кальция выбраны на основании того, они способны взаимодействовать с сернистыми соединениями, содержащимися в нефтях и нефтепродуктах. Кроме того, при разложении ацетата кальция образуется ацетон, который влияет на агрегативную устойчивость асфальтенов, а также образуется карбонат, который способен взаимодействовать с серой. Количество добавки карбоната и ацетата кальция для каждого объекта исследования определялось также согласно молярному отношению кальция к сере в сырье: 1:50 – 1:1.

Кроме того, в работе проводились исследования влияния радикалообразующих добавок (дидодеканоил пероксид (ДДП), дикумилпероксид (ДКП)) на состав продуктов крекинга гудронов. Данные органические пероксиды растворяются в сырье, а также при низкой температуре разлагаются с образованием радикалов, которые взаимодействуют с макрорадикалами смол и асфальтенов и тем самым препятствуют конденсации нефтяных высокомолекулярных компонентов в кокс. Количество радикалообразующих добавок, применяемых при крекинге, для каждого объекта исследования составляло 0,1– 2,5 % мас.

Определение основных физико-химических характеристик объектов исследования и продуктов их крекинга выполнены на аттестованном оборудовании в лаборатории УВМСН Института химии нефти СО РАН.

Также, во второй главе представлены методики определения фракционного состава жидких продуктов крекинга, а также их разделения на масла, смолы и асфальтены, методики определения содержания серы рентгенофлуоресцентным методом, установления индивидуального состава серосодержащих соединений с использованием газо-жидкостной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором. Углеводородный состав газов крекинга определялся газовой хроматографией. Представлена методика определения структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов на основании совместного использования данных элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии.

**В третьей главе** приведены результаты определения оптимальных условий крекинга тяжелых нефтяных остатков, а также исследования термической стабильности их компонентов и влияния на них иницирующих добавок.

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

Для определения влияния температуры процесса на состав продуктов крекинга объектов исследования, были выполнены эксперименты по крекингу мазута Новокуйбышевского НПЗ при температурах 400, 450 и 500 °С. Результаты представлены на рисунке 1. Установлено, что с увеличением температуры крекинга увеличивается коксообразование вследствие реакций конденсации по маршруту смолы→асфальтены→кокс. Кроме того, повышение температуры приводит к интенсификации реакций деструкции вторичных смол с образованием низкомолекулярных компонентов, что способствует газообразованию и снижению выходы целевых продуктов.

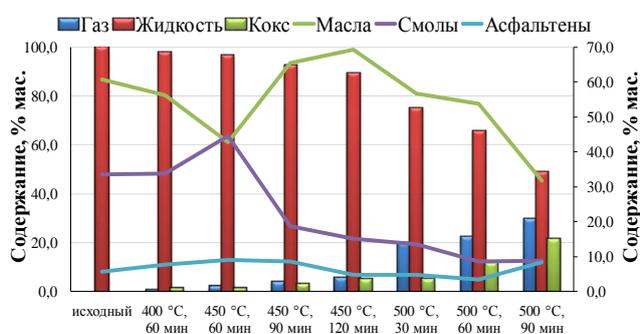


Рисунок 1 – Материальный баланс продуктов крекинга НМ

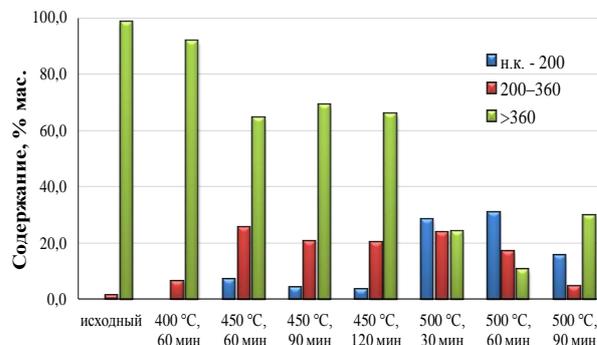


Рисунок 2 – Фракционный состав жидких продуктов крекинга НМ

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга (рис. 2) показал, что при увеличении температуры крекинга мазута содержание фракции н.к. – 200 °С увеличивается вследствие крекинга компонентов масел, из-за чего содержание фракции >360 °С снижается. Так, исходя из полученных данных по выходам побочных продуктов крекинга и наибольшему содержанию светлых фракций оптимальной температурой крекинга для мазута НМ является 500 °С.

Для определения оптимальной продолжительности процесса крекинга компонентов нефтяных остатков проведен крекинг при температуре 500 °С. Продолжительность процесса крекинга объектов исследования составляла 15, 30, 45 и 60 мин (табл. 2). Было установлено, что, несмотря на различный химический состав, при крекинге всех объектов исследования наблюдается схожая закономерность: с увеличением продолжительности термообработки наблюдается интенсификация образования газообразных и коксоподобных продуктов, вследствие выход жидких продуктов снижается.

Таблица 2 – Состав продуктов крекинга гудронов при температуре 500 °С

Условия	Содержание компонентов, % мас.							
	Г <sup>1</sup>	Ж <sup>2</sup>	К <sup>3</sup>	М <sup>4</sup>	С <sup>5</sup>	А <sup>6</sup>	н.к.–200 °С	200–360 °С
гудрон Омского НПЗ								
Исходный	0,0	100,0	0,0	64,9	34,0	1,1	0,0	0,0
45 мин	11,8	77,1	11,1	59,1	15,1	2,9	24,6	31,8
мазут Новокуйбышевского НПЗ								
Исходный	0,0	100,0	0,0	60,7	33,6	5,7	0,0	1,4
30 мин	19,7	75,1	5,2	56,7	13,5	4,9	27,9	23,4
гудрон Зюзеевской нефти								
Исходный	0,0	100,0	0,0	41,7	37,8	20,5	0,0	0,0
15 мин	10,4	72,1	17,5	53,5	9,9	8,7	18,8	26,3

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

При крекинге ОГ и НМ протекают процессы деструкции смол с образованием низкомолекулярных компонентов, а также конденсации в асфальтены, которые в свою очередь являются прекурсорами образования кокса. При этом значительное количество асфальтенов в составе ЗГ (20,5 % мас.), существенно упрощает уплотнение их в коксоподобные продукты (рис. 3) (в сравнении с крекингом ОГ и НМ).

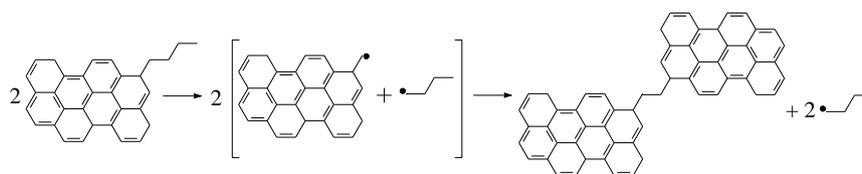


Рисунок 3 – Предполагаемая схема конденсации асфальтенов в процессе крекинга нефтяных остатков

Увеличение продолжительности процесса приводит к снижению содержания фракции 200 – 360, что объясняется преобладанием реакции крекинга компонентов дизельной фракции, над их образованием, вследствие автокаталитических реакций, на поверхности кокса, которого в этом промежутке времени становится достаточно, чтобы на его поверхности крекировались компоненты фракции 200 – 360 °С.

На основании совокупности данных: материального баланса, вещественного и фракционного состава, можно сделать вывод об оптимальной продолжительности термообработки объектов исследования: для ЗГ – продолжительность крекинга 15 мин, НМ – 30 мин, а для ОГ – 45 мин. Дальнейшие эксперименты по термообработке объектов исследования в присутствии иницирующих добавок проводились в этих условиях.

### ***Крекинг нефтяных остатков в присутствии твердофазных добавок***

В табл. 3 представлен материальный баланс и компонентный состав продуктов крекинга нефтяных остатков в присутствии твердофазных добавок. Установлено, что применение добавки карбоната кальция приводит к интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов с образованием компонентов масел и светлых фракций в

составе жидких продуктах крекинга; реакции конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга замедляются.

Таблица 3 – Состав продуктов крекинга нефтяных остатков в присутствии твердофазных добавок

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г <sup>1</sup>	Ж <sup>2</sup> /S <sub>общ</sub>	К <sup>3</sup>	М <sup>4</sup> /S <sub>общ</sub>	С <sup>5</sup>	А <sup>6</sup>	н.к.–200 °С	200–360 °С
гудрон Омского НПЗ								
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
0,14 % мас. СаСО <sub>3</sub>	9,0	86,3 / 0,81	4,7	66,0 / 0,65	16,6	3,7	35,3	43,1
0,19 % мас. Са(Ас) <sub>2</sub>	12,9	74,9 / 1,12	12,2	57,4 / 0,74	17,0	0,5	22,8	36,9
мазут Новокуйбышевского НПЗ								
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
0,19 % мас. СаСО <sub>3</sub>	9,8	89,3 / 2,46	0,9	78,8 / 2,00	6,7	3,8	27,5	33,9
0,42 % мас. Са(Ас) <sub>2</sub>	10,8	79,4 / 2,41	9,8	62,2 / 1,44	14,2	3,0	21,9	34,4
гудрон Зюзеевской нефти								
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
0,88 % мас. Са(Ас) <sub>2</sub>	14,5	66,6 / 2,84	18,9	49,6 / 1,83	13,1	4,0	26,0	24,8

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

Крекинг с ацетатом кальция способствует повышению содержания смол (в сравнении с термокрекингом), что может свидетельствовать о замедлении реакций их конденсации в асфальтены, также дальнейшей конденсации вторичных асфальтенов в твердые продукты крекинга, вследствие этого их содержание в составе жидких продуктов увеличивается. 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 (рис. 4).

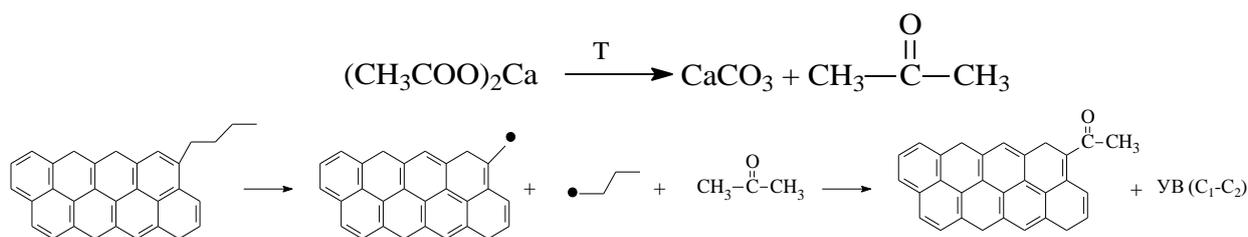


Рисунок 4 – Предполагаемая схема взаимодействия продуктов разложения ацетата кальция и высокомолекулярных компонентов

При анализе данных фракционного состава жидких продуктов крекинга нефтяных остатков установлено, что добавление ацетата и карбоната кальция в оптимальных количествах способствует увеличению выхода светлых фракций, вследствие глубокой деструкции смолистых компонентов с образованием низкомолекулярных фрагментов, которые накапливаются в составе масел.

### Крекинг нефтяных остатков в присутствии радикалообразующих добавок

Применение ДДП и ДКП при крекинге НМ и ОГ (табл. 4) способствует интенсификации реакции деструкции высокомолекулярных компонентов, что способствует снижению доли смол и асфальтенов в продуктах крекинга гудрона практически в 2-3 раза, и приводит к образованию компонентов, которые попадают в состав масел. Это объясняется взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при разложении радикалообразующей добавки, что позволяет замедлить протекание реакций их конденсации в твердые продукты крекинга (рис. 5).

Таблица 4 – Состав продуктов крекинга нефтяных остатков в присутствии радикалообразующих добавок

Образец	Содержание компонентов, % мас.							
	Г <sup>1</sup>	Ж <sup>2</sup> /Собщ	К <sup>3</sup>	М <sup>4</sup> /Собщ	С <sup>5</sup>	А <sup>6</sup>	н.к.–200 °С	200–360 °С
гудрон Омского НПЗ								
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
0,5 % мас. ДДП	10,1	87,8 / 1,13	2,1	59,6 / 0,66	18,6	9,6	18,6	32,0
1,0 % мас. ДКП	8,6	85,7 / 0,66	5,7	63,1 / 0,64	17,2	5,4	25,2	33,9
мазут Новокуйбышевского НПЗ								
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
1,0 % мас. ДДП	7,2	87,9 / 2,22	4,9	67,6 / 1,47	11,8	8,5	25,4	42,0
1,5 % мас. ДКП	8,2	86,6 / 2,18	5,2	63,6 / 1,09	16,5	6,5	24,9	35,0
гудрон Зюзеьевской нефти								
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
1,5 % мас. ДДП	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

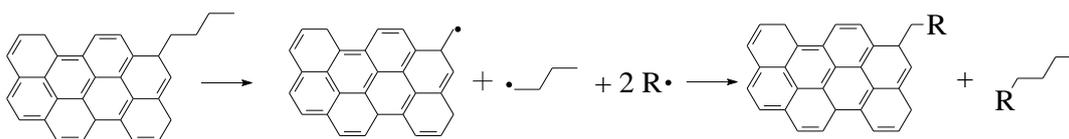


Рисунок 5 – Предполагаемая схема взаимодействия радикалообразующей добавки и продуктов термического распада асфальтенов

Применение добавки ДДП при крекинге ЗГ (табл. 4) приводит к интенсификации реакций уплотнения асфальтенов в твердые продукты крекинга (в сравнении с термокрекингом), что связано с высоким исходным содержанием асфальтенов в составе гудрона. Кроме того, введение ДДП в реакционную зону способствует крекингу смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел, вследствие этого их содержание в жидких продуктах увеличивается.

Анализ данных фракционного состава показал, что применение радикалообразующих добавок позволяет увеличить выходы фракции н.к. – 360 °С, вследствие образования компонентов дизельной фракции, в результате чего увеличивается содержание светлых фракций в жидких продуктах крекинга гудронов.

### Кинетические закономерности крекинга высокосернистых нефтяных остатков

Для того, чтобы понимать какие компоненты крекируются в каждом объекте исследования с наибольшей и наименьшей скоростью были рассчитаны эффективные константы скоростей реакций крекинга компонентов нефтяных остатков. Расчет проводился согласно формализованной схеме превращений компонентов гудронов и составленной кинетической модели [Д. Е. Дмитриев, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 2. – С. 118–125.], представленной на рис. 6. В приведенной схеме маршруты  $k_2, k_3, k_4, k_6, k_8$  и  $k_9$  являются реакциями распада высокомолекулярных компонентов

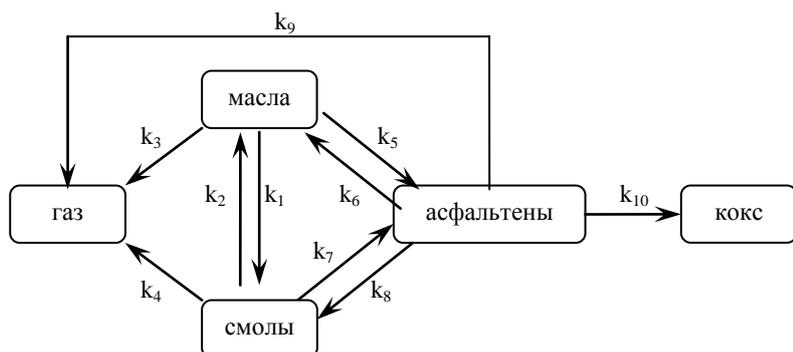


Рисунок 6 – Формализованный механизм термических превращений высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков

(смола, асфальтенов) и образования соединений с меньшей молекулярной массой, а маршруты  $k_1, k_5, k_7$  и  $k_{10}$  – реакции конденсации. Согласно представленным в табл. 5 данным установлено, что в процессе крекинга для трех объектов наблюдаются

схожие закономерности: смолы быстро крекируются до масел, а асфальтены быстро конденсируются в кокс, о чем свидетельствуют высокие значения констант ( $k_2$ ) и ( $k_{10}$ ).

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

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

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

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

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

Стоит отметить, что для ЗГ реакции деструкции асфальтенов с образованием смол ( $k_8$ ) и масел ( $k_6$ ) в разы выше, чем для двух других объектов. Вероятно, высокое содержание асфальтенов ЗГ позволяет им активно участвовать в реакциях как конденсации, так и деструкции.

Введение в реакционную среду иницирующих добавок 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.

Таблица 5 – Изменение констант скоростей реакций термических превращений компонентов нефтяных остатков в различных условиях ( $\cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>)

Объект	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>	k <sub>7</sub>	k <sub>8</sub>	k <sub>9</sub>	k <sub>10</sub>
ОГ	Константы скоростей реакций крекинга									
	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 ацетата кальция									
	0,6	4,2	0,8	0,4	0,1	1,2	0,4	2,7	0,2	6,2
НМ	Константы скоростей реакций крекинга									
	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 ДДП									
	0,5	2,7	0,5	0,3	0,1	0,8	0,6	0,2	0,2	4,2
ЗГ	Константы скоростей реакций крекинга									
	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 ДДП									
	0,7	4,1	0,4	0,2	0,2	2,4	0,5	1,8	0,5	6,9

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 ( $k_6, k_8$ ).

**В четвертой 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.

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

Согласно данным СГА исходных объектов исследования (табл. 6), усредненные молекулы смол имеют близкую молекулярную массу и представлены одно – двухблочными структурами ( $m_a=1,51-1,59$ ). Доля атомов углерода в ароматических фрагментах ( $f_a$ ) не превышает 32 % отн., в случаях со смолами НМ и ЗГ это связано с развитым алифатическим обрамлением молекул, а в случае ОГ это объясняется тем, что углеродный каркас преимущественно состоит из насыщенных структур.

При термической обработке объектов исследования изменения структурных параметров усредненных молекул смол имеют схожие закономерности. При этом, основные изменения в структуре смол обусловлены не отрывом структурных блоков, а процессами деструкции внутри них. Сокращается общее число циклов, преимущественно за счет деструкции насыщенных колец, также наблюдается отрыв алифатического обрамления, вследствие увеличивается доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

Таблица 6 – Структурно-групповые параметры смол исходных нефтяных остатков и жидких продуктов крекинга

Показатель		ОГ			НМ			ЗГ		
		исх.	45 мин	0,19 мас. % Ca(Ac) <sub>2</sub>	исх.	30 мин	1,0 мас. % ДДП	исх.	15 мин	1,5 мас. % ДДП
Молекулярная масса	а.е.м.	639	411	423	600	472	315	655	329	315
Число атомов в средней молекуле:	S	0,34	0,41	0,28	0,76	0,55	0,34	1,84	0,56	0,60
Число блоков в молекуле	m <sub>a</sub>	1,52	1,57	1,58	1,51	1,61	1,26	1,59	1,75	1,32
Кольцевой состав:	K <sub>a</sub>	3,06	3,38	3,52	3,08	3,70	1,97	3,38	3,03	2,26
	K <sub>нас</sub>	7,33	4,70	1,52	3,24	0,48	5,05	4,43	0,25	3,26
Фактор ароматичности	f <sub>a</sub>	29,81	51,12	54,93	32,01	50,78	41,52	31,64	63,66	47,98
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C <sub>a</sub>	12,99	14,90	15,76	13,07	15,67	8,77	13,62	13,62	10,00
	C <sub>н</sub>	28,03	13,39	5,92	13,17	1,95	11,51	17,76	1,06	9,91
	C <sub>п</sub>	2,56	0,86	7,01	14,59	13,24	0,83	11,67	6,72	0,93

\*C<sub>a</sub> – углерод в ароматических циклах, C<sub>н</sub> – углерод в нафтеновых кольцах, C<sub>п</sub> – углерод в алифатических фрагментах; количество колец: K<sub>a</sub> – ароматических, K<sub>нас</sub> – насыщенных; f<sub>a</sub> – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

Согласно полученным данным (табл. 7) установлено, что основные различия в структурных параметрах исходных нефтяных остатков 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<sub>п</sub>), что также обуславливает их большую молекулярную массу (в сравнении с асфальтенами НМ).

При термическом крекинге структура асфальтенов НМ не претерпевают особых изменений, что может свидетельствовать об их термической стабильности. Основные изменения заключаются в изменении соотношения ароматических циклов к насыщенным, что способствует увеличению f<sub>a</sub> до 64,96 %. При термообработке ОГ и ЗГ молекулы асфальтенов которых имеют более крупные структуры (по сравнению с НМ) претерпевают значительные изменения: снижение молекулярной массы вследствие отрыва структурных блоков, а также ароматических и нафтеновых циклов в них. 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.

Таблица 7 – Структурно-групповые параметры асфальтенов исходных нефтяных остатков и жидких продуктов крекинга

Показатель	а.е.м.	ОГ			НМ			ЗГ		
		исх.	45 мин	0,19 мас. % Ca(Ac) <sub>2</sub>	исх.	30 мин	1,0 мас. % ДДП	исх.	15 мин	1,5 мас. % ДДП
Молекулярная масса		2142	569	903	718	702	432	1552	686	679
Число атомов в средней молекуле:	S	2,74	0,41	1,3	1,11	1,00	0,58	2,86	1,00	1,48
Число блоков в молекуле	m <sub>а</sub>	4,34	1,89	2,6	2,03	2,25	1,59	3,38	2,17	1,93
Кольцевой состав:	K <sub>а</sub>	16,40	4,98	9,6	5,59	7,38	3,49	11,87	6,75	5,08
	K <sub>нас</sub>	31,05	9,24	8,5	7,79	5,16	7,42	12,02	7,00	13,48
Фактор ароматичности	f <sub>а</sub>	43,24	53,23	61,8	46,48	64,96	50,31	44,11	59,33	44,21
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C <sub>а</sub>	65,22	21,38	39,1	23,06	29,72	15,08	45,72	27,60	20,26
	C <sub>н</sub>	80,31	18,30	22,7	24,66	17,22	14,10	49,37	17,97	23,83
	C <sub>п</sub>	5,31	0,48	1,5	1,89	1,03	0,79	8,56	0,96	1,74

\*C<sub>а</sub> – углерод в ароматических циклах, C<sub>н</sub> – углерод в нафтеновых кольцах, C<sub>п</sub> – углерод в алифатических фрагментах; количество колец: K<sub>а</sub> – ароматических, K<sub>нас</sub> – насыщенных; f<sub>а</sub> – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

В результате термической обработки нефтяных остатков молекулы асфальтенов и смол становятся более компактными, ароматичными, с незначительным числом атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы.

### *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.

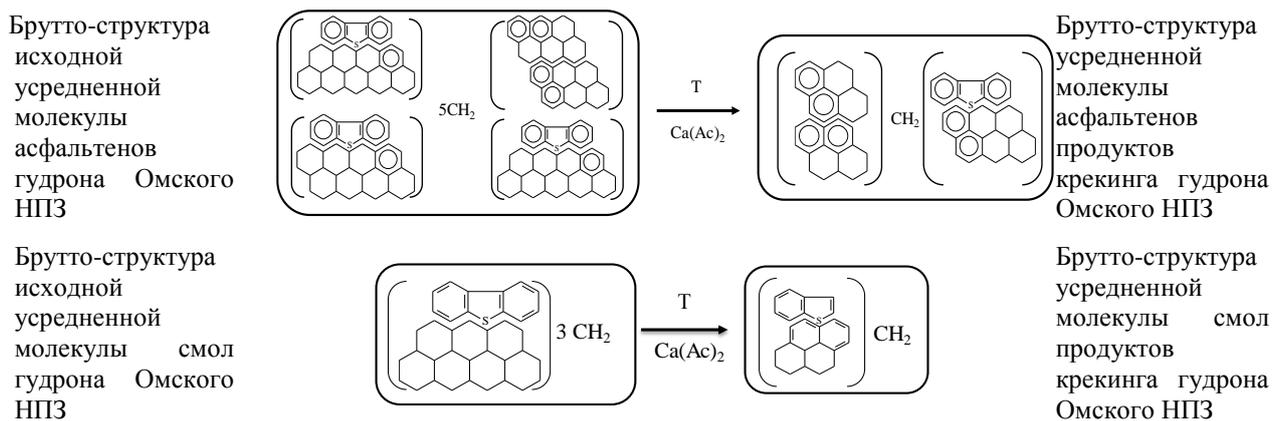


Рисунок 7 – Гипотетическая схема превращения смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ в присутствии ацетата кальция

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение о том, что крекинг в присутствии твердофазных добавок способствует протеканию более глубокой деструкции молекул смол и асфальтенов нефтяных остатков, что находит отражение в снижении молекулярной массы усредненной молекулы, снижении числа структурных блоков и циклов в них. Снижение числа ароматических циклов, а также числа

атомов серы в усредненной молекуле, 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. 7). Асфальтены данного гудрона представлены крупной четырехблочной структурой со значительным числом ароматических и нафтеновых циклов, что также может обуславливать их низкую термическую и химическую стабильность.

### ***Влияние радикалообразующих добавок на изменение структуры молекул смол и асфальтенов***

На основании экспериментальных данных, представленных в таблицах 6 и 7, установлено, что крекинг в присутствии радикалообразующих добавок способствует протеканию более глубоких реакций деструкции молекул высокомолекулярных компонентов, входящих в состав нефтяных остатков (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 тиофена, которые накапливаются в составе масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга (рис. 8, 9). Кроме того, снижается число атомов углерода в алифатических заместителях за счет их крекинга с образованием компонентов, которые входят в состав газообразных продуктов крекинга. 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.

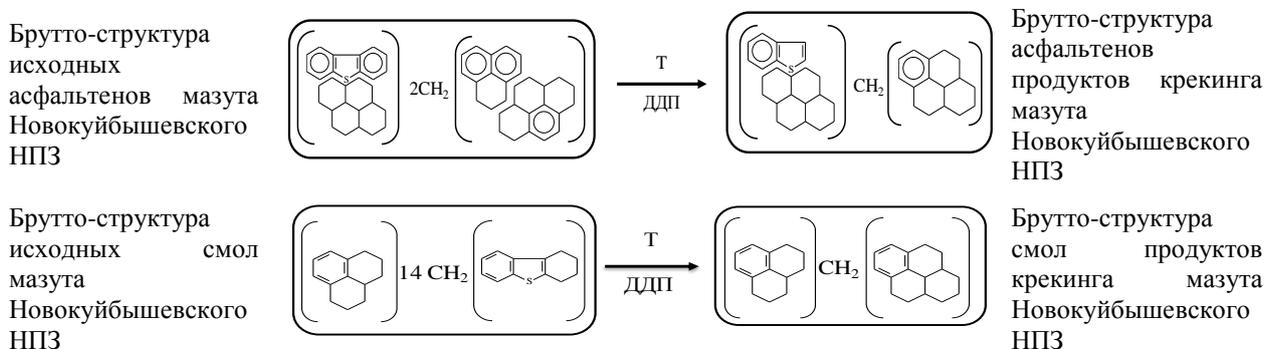


Рисунок 8 – Гипотетическая схема превращения смол и асфальтенов мазута Новокуйбышевского НПЗ в присутствии дидодеканоил пероксида

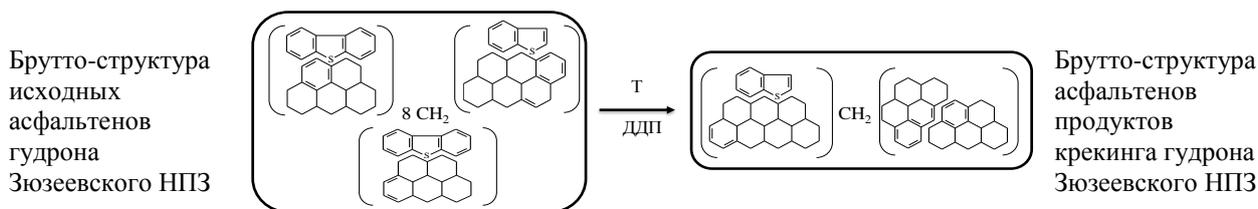


Рисунок 9 – Гипотетическая схема превращения асфальтенов гудрона Зюзеевского НПЗ в присутствии дидодеканоил пероксида

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.

**В пятой главе** представлены закономерности распределения сернистых соединений в составе продуктов термического и инициированного крекинга. Показано влияние твердофазных и радикалообразующих добавок на трансформацию серосодержащих соединений (СС).

При анализе результатов определения содержания серы в составе продуктов крекинга нефтяных остатков (рис. 10) было установлено, что крекинг нефтяных остатков 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.

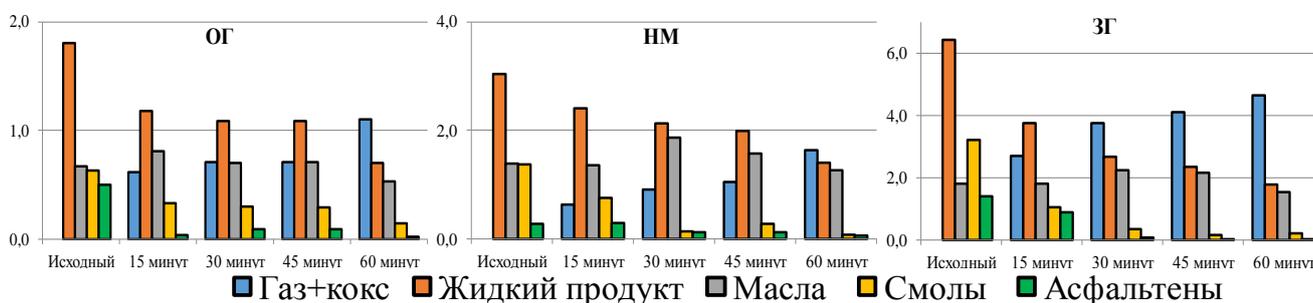


Рисунок 10 – Содержание серы в продуктах крекинга нефтяных остатков

Увеличение продолжительности процесса термообработки до 60 минут способствует интенсификации реакций крекинга и конденсации высокомолекулярных серосодержащих компонентов нефтяных остатков в побочные продукты, что в свою очередь приводит к снижению содержания серы в составе жидких продуктов.

Для понимания путей трансформации серосодержащих компонентов нефтяных остатков, методом газожидкостной хроматографии были установлены закономерности распределения СС: тиофен (Т), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ) и их гомологи в жидких продуктах крекинга. На рисунке 11 представлено распределение СС в объектах с низким (ОГ) и высоким (ЗГ) содержанием серы. Известно, что асфальтены являются одним из источников низкомолекулярных СС в процессе крекинга тяжелого углеводородного

сырья. Таким образом, содержание различных групп СС в маслах, будет зависеть от термической стабильности смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных остатков.

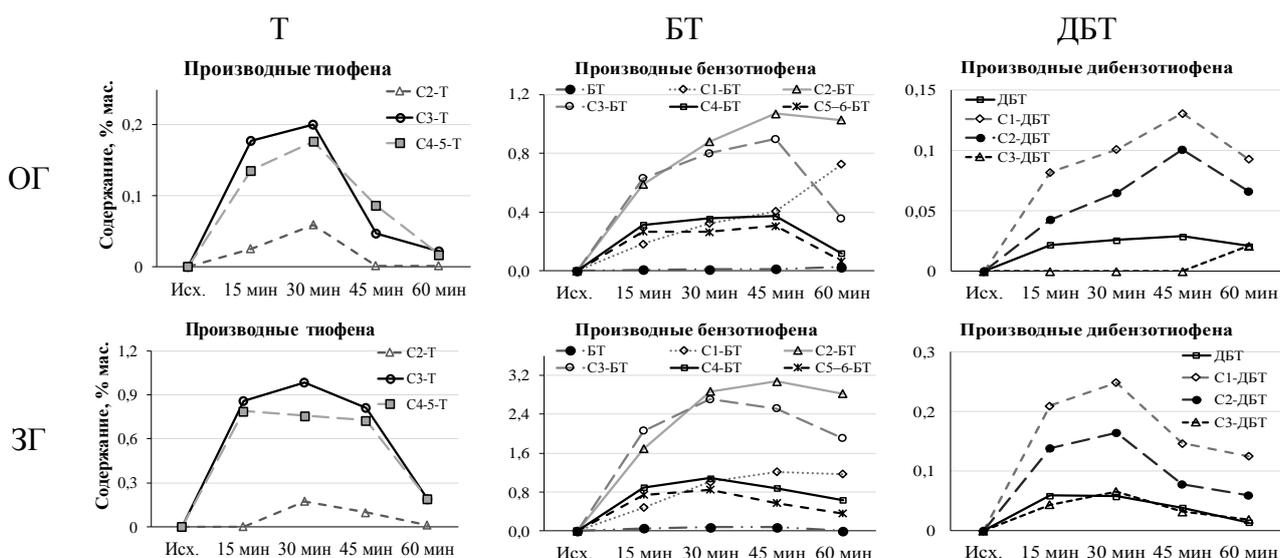


Рисунок 11 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга нефтяных остатков

Термическая обработка нефтяных остатков приводит к образованию широкого набора производных тиофена, которые отсутствовали в маслах исходных нефтяных остатков. При крекинге объектов исследования наблюдается увеличение содержания гомологов БТ, преимущественно за счет С<sub>1-3</sub>-бензотиофенов, которые 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.

Полученные данные позволяют рассчитать эффективные константы образования и расходования СС в процессе крекинга высокосернистого нефтяных остатков. 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.

При расчете эффективных констант скоростей образования и расходования установлено (табл. 8), что наименьшими значениями констант скоростей расходования для всех объектов исследования характеризуются гомологи бензотиофена – (С<sub>1-3</sub>)-БТ, что свидетельствует об интенсивном протекании реакций крекинга высокомолекулярных соединений уже на начальных этапах термообработки, что также хорошо согласуется с

термической стабильностью компонентов исходных объектов исследования, а также обусловлено деалкилированием как исходных высокомолекулярных соединений, так и соответствующих СС с большим числом (С<sub>3</sub>-;С<sub>4</sub>-) заместителей.

Таблица 8 – Константы скоростей реакций образования и расходования сернистых соединений в процессе крекинга нефтяных остатков

Константа	C <sub>2</sub> - Т	C <sub>3</sub> - Т	C <sub>4-5</sub> - Т	БТ	C <sub>1</sub> - БТ	C <sub>2</sub> - БТ	C <sub>3</sub> - БТ	C <sub>4</sub> - БТ	C <sub>5-6</sub> - БТ	ДБТ	C <sub>1</sub> - ДБТ	C <sub>2</sub> - ДБТ
гудрон Омского НПЗ (10 <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup> )												
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 <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup> )												
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 Зюзеевской нефти (10 <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup> )												
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

При этом отличительной чертой гудрона Зюзеевской нефти является то, что значения констант расходования гомологов (С<sub>1</sub>–С<sub>2</sub>)-ДБТ выше, чем их образования (для ОГ и НМ наблюдается обратная зависимость), что может быть следствием их деалкилирования с образованием голаядерного ДБТ, а также интенсивного протекания реакций образования твердых коксоподобных продуктов крекинга.

#### **Влияние твердофазных добавок на трансформацию серосодержащих соединений**

Данные распределения серы в составе продуктов крекинга гудронов в присутствии ацетата и карбоната кальция представлены на рис. 12. Установлено, что применение добавки ацетата кальция при крекинге объектов исследования способствует снижению содержания серы в составе жидких продуктов крекинга гудронов вследствие их взаимодействия с продуктами распада ацетата кальция (рис. 13). При этом образованные низкомолекулярные СС не накапливаются в составе масел, вероятно за счет их конденсации в побочные продукты крекинга.

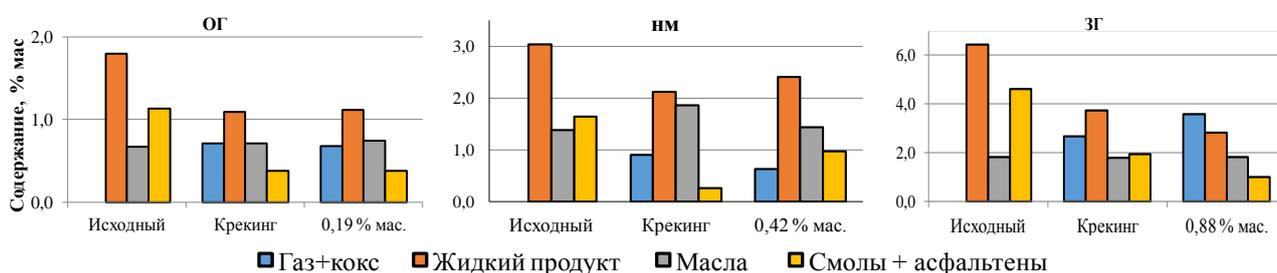


Рисунок 12 – Содержание серы в продуктах крекинга нефтяных остатков в присутствии ацетата кальция

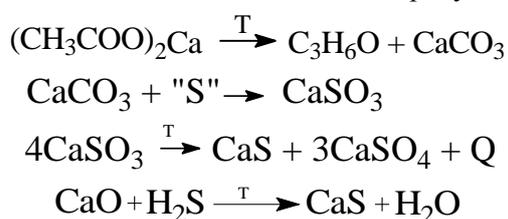


Рисунок 13 – Предполагаемая схема взаимодействия продуктов распада карбоната и ацетата кальция с сернистыми соединениями

Термообработка ЗГ с добавкой ацетата кальция 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.

Крекинг Омского гудрона в присутствии добавки ацетата кальция (0,19 % мас.) способствует увеличению содержания  $C_{1-3}$ -замещенных бензотиофена в составе масел (рис. 14), вследствие деструкции серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов и дальнейшим концентрированием их в составе масел. При увеличении количества добавки наблюдается снижение количества гомологов бензотиофена (в три раза) и дибензотиофена в составе масел. Снижение содержания данных сернистых компонентов объясняется как деструкцией с образованием голаядерного тиофена и его  $C_{1-2}$ -замещенных гомологов, так и интенсификацией реакций конденсации серосодержащих структурных фрагментов смол и асфальтенов в продукты уплотнения. Дальнейшее увеличение количества ацетата кальция до 9,75 % мас. способствует снижению новообразованных гомологов бензотиофена, вследствие концентрирования их в твердых продуктах крекинга.

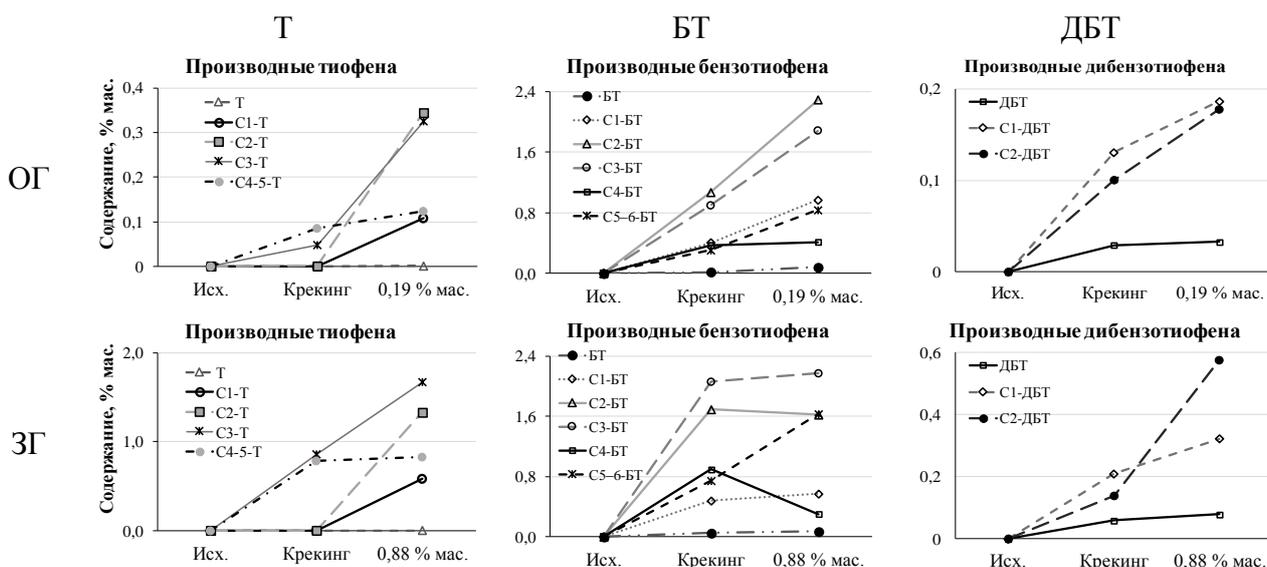


Рисунок 14 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга нефтяных остатков в присутствии ацетата кальция

Крекинг ЗГ в присутствии добавки ацетата кальция способствует увеличению доли  $C_{1-3}$ -замещенных тиофенов в составе масел, это связано с тем, что в составе исходных высокомолекулярных компонентов содержится большее количество тиофеновых фрагментов, чем в структуре молекул смол и асфальтенов ОГ.

## Влияние радикалообразующих добавок на трансформацию серосодержащих соединений

При анализе данных распределения серы в составе продуктов крекинга нефтяных остатков в присутствии ДДП (рис. 15) было установлено, что применение добавки способствует протеканию реакций конденсации СС в продукты уплотнения. 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 содержания серы в жидких продуктах крекинга.

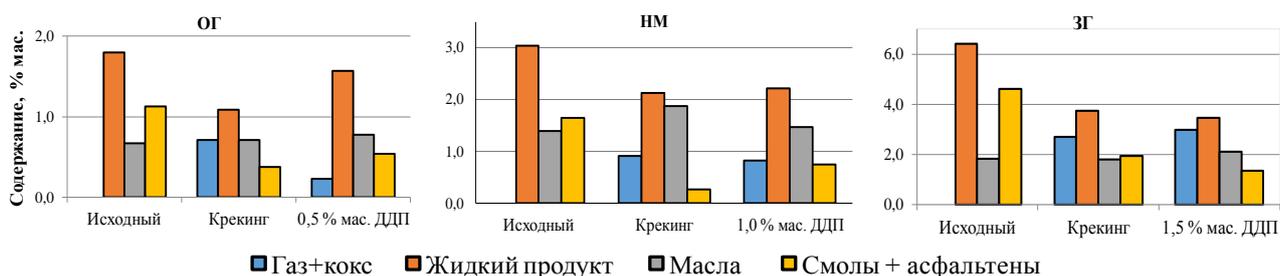


Рисунок 15 – Содержание серы в продуктах крекинга нефтяных остатков в присутствии дидодеканоил пероксида

Крекинг нефтяных остатков в присутствии ДДП способствует образованию метилзамещенных производных тиофена (рис. 16). Это можно объяснить взаимодействием серосодержащих фрагментов молекул смол и асфальтенов с продуктами разложения добавки, в результате которого снижается их термическая стабильность, что способствует повышению количества тиофена и его гомологов в составе продуктов, а также образуется дополнительное количество производных дибензотиофенов.

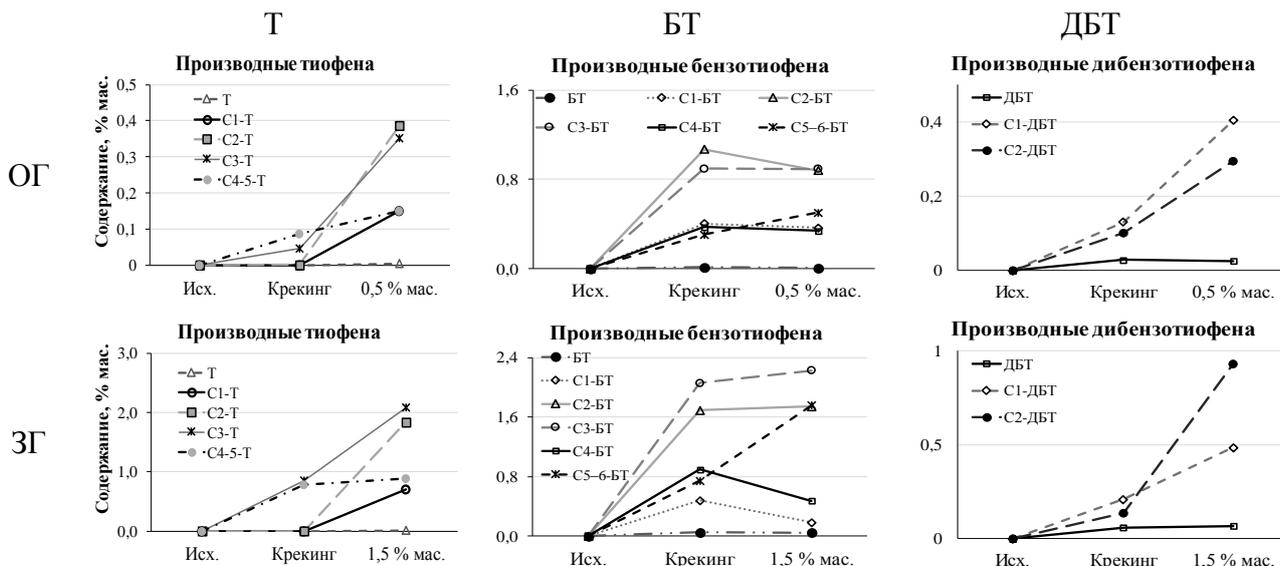


Рисунок 16 – Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга нефтяных остатков в присутствии дидодеканоил пероксида

Введение в реакционную зону добавки ДДП (0,1 % мас.) при крекинге гудрона Омского НПЗ 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.

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

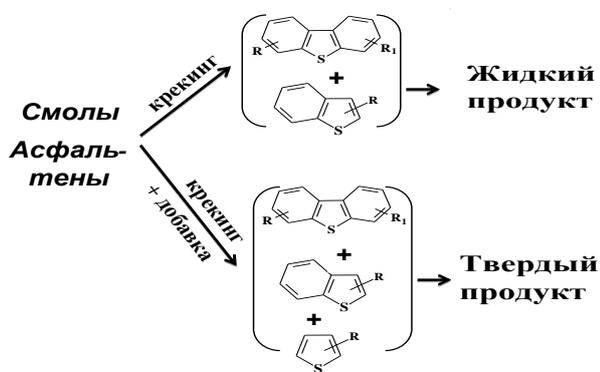


Рисунок 17 – Предполагаемая схема трансформации серосодержащих фрагментов смол и асфальтенов

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 способствует увеличению содержания

новообразованных низкомолекулярных СС в составе жидких продуктов крекинга, а также дальнейшей их конденсации в твердые продукты крекинга (рис. 17).

## 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 нефтяных остатков. С использованием кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений компонентов исследуемых нефтяных остатков. 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 SO, 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 инициирующих 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 инициирующих 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Krivtsov, E. B. Radical-generating additives application in the process of high sulfur vacuum residue initiated cracking / E. B. Krivtsov, A. K. Golovko, A. V. Goncharov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2051. – No. 1. – 020154.
2. Goncharov, A. V. Changes in the composition of resins and asphaltenes of high-sulfur vacuum residues during the cracking process / A. V. Goncharov, E. B. Krivtsov, N. N. Sviridenko, A. K. Golovko // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2167. – No. 1. – 020115.
3. 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. – 2019. – V. 597. – No. 1. – 012022.
4. Goncharov, A. V. Changes of the Resins Molecules Structure of High-Sulfur Vacuum Residues in the Cracking Process / A. V. Goncharov, E. B. Krivtsov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2310. – 020112.
5. Гончаров, А. В. Влияние добавки карбоната кальция на состав продуктов акватермолиза гудрона / А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 4. – С. 12–16.
6. 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.
7. Гончаров, А. В. Изменение структуры высокомолекулярных компонентов высокосернистого гудрона в процессе инициированного крекинга / А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 5. – С. 704–712.
8. Гончаров, А. В. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона / А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – № 6. – С. 717–723.
9. 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.
10. 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.
11. Патент 2773319, С1 Российская Федерация, МПК С10G 9/00. Способ переработки гудрона / Е. Б. Кривцов, А. В. Гончаров ; заявитель и патентообладатель ИХН СО РАН. – № 2021122439; заявл. 26.07.2021; опубл. 01.06.2022. Бюл. № 16. – 6 с.