

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти

Сибирское отделение Российской академии наук



На правах рукописи

Бояр Станислав Витальевич

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЁЛЫХ
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ В ПРИСУТСТВИИ
ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА И МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР ЗОЛ ПЫЛЕВИДНОГО
СЖИГАНИЯ БУРОГО УГЛЯ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, Копытов М.А.

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	8
1.1 Нефтяные остатки – состав, свойства, основные проблемы переработки.....	8
1.2 Теоретические основы термической переработки тяжёлого нефтяного сырья	12
1.3 Основные промышленные процессы термической переработки тяжелого углеводородного сырья	13
1.3.1 Термический крекинг	14
1.3.2 Висбрекинг	16
1.3.3 Замедленное коксование	17
1.3.4 Пиролиз	19
1.3.5 Получение технического углерода, нефтяных пеков, нефтяных битумов	22
1.4 Использование крекинг-добавок в термической переработке тяжёлого углеводородного сырья	22
1.5 Постановка задачи исследования.....	27
Глава 2. Экспериментальная часть.....	29
2.1 Объекты исследования.....	29
2.2 Методы исследования	35
2.2.1 Крекинг нефтяных остатков	35
2.2.2 Получение нефтяных остатков.....	36
2.2.3 Определение вещественного состава	37
2.2.4 Анализ газообразных продуктов крекинга	37
2.2.6 Спектроскопия протонного магнитного резонанса.....	38
2.2.7 Элементный анализ	39
2.2.8 Определение молекулярной массы	39
2.2.9 Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов	39
2.2.10 Рентгеноструктурный анализ асфальтенов и твёрдых коксоподобных продуктов	40

2.2.11 Инфракрасная спектроскопия	41
2.2.12 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	42
Глава 3. Оценка влияния добавки подсолнечного масла на нефтяные остатки	43
3.1 Оценка влияния подсолнечного масла на термическую деструкцию нефтяных остатков и их компонентов.....	43
3.2 Влияние подсолнечного масла на макроструктуру асфальтенов	51
Глава 4. Термические превращения нефтяных остатков	55
4.1 Влияние температуры и продолжительности крекинга нефтяных остатков на состав продуктов	55
4.2 Термический крекинг нефтяных остатков в присутствии добавки подсолнечного масла .	57
4.3 Термический крекинг нефтяных остатков в присутствии добавок подсолнечного масла и микросфер зол ТЭЦ с высоким содержанием железооксидных соединений.....	67
4.4 Структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых веществ	78
Выводы.....	88
Список сокращений.....	90
Список литературы	92

Введение

Несмотря на активный поиск в ряде стран альтернативных источников энергии и углеводородного сырья на сегодняшний день, главным источниками энергии в мире остаётся нефть, уголь и природный газ (рисунок 0.1) [1]. На данный момент нефть остаётся ключевым сырьём для многих отраслей.

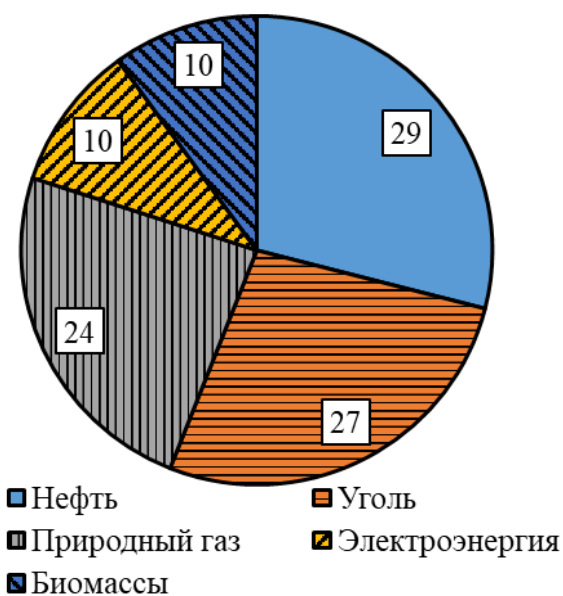


Рисунок 0.1 – Доля сырья в совокупном потреблении энергии (в процентах) (2021 год)

В мире и в РФ в частности для переработки на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) используются преимущественно нефти легких и средних типов. По мере истощения традиционных запасов лёгких нефтей относительная доля тяжелых нефтей в добычи продолжит расти, поэтому со временем вопрос глубокой переработки и облагораживания нефтяных остатков не будет терять своей актуальности, т.к. потребность в продуктах нефтепереработки скорей всего снижаться не будет.

Ключевой проблемой, возникающей при переработке тяжелых нефтей и нефтяных остатков, является образование коксоподобных продуктов, вследствие высокого содержания смолисто-асфальтеновых компонентов в исходном сырье. Наличие коксоподобных продуктов в системе ведёт к дезактивации катализаторов и преждевременному выходу оборудования из строя, что делает переработку тяжелого нефтяного сырья каталитическими методами не целесообразным, необходима предварительная подготовка сырья, которая позволит снизить негативное влияние коксообразования, именно поэтому более 70 % тяжёлого углеводородного сырья в мире перерабатывается термическими методами [2]. В настоящее время ведутся работы по исследованию возможности управлять качеством получаемых в термических процессах продуктов за счёт введения различных «крекинг-добавок» [3–8]. Для снижения накопления

коксообразных веществ и улучшения стабильности продуктов используют добавки полярных соединений (например, ацетона) в количестве 0,001-0,050 мас. % [9]. Известно применение кислородсодержащих промоторов, которые не только снижают вязкость и выход коксоподобных продуктов, но и увеличивают выход бензиновых фракций [10]. Помимо этого, могут использоваться различные гетерогенные добавки, такие, как бурый уголь [3,11], наноразмерные порошки металлов и оксидов металлов [7].

Так же в качестве крекинг-добавок могут выступать отработанные пищевые растительные масла, отходы производства растительных масел и дешёвые не пищевые масла. Известно, что добавки растительных масел способны влиять на агрегативную устойчивость нефтяной дисперсионной систем [12–18], что может сказываться на составе и стабильности продуктов термической переработки тяжелого нефтяного сырья. Использование отработанных растительных масел при термическом облагораживании тяжёлого нефтяного сырья может привести к более высоким выходам топливных фракций и более низким выходам коксоподобных продуктов.

Работы по совместной конверсии углеводородного сырья и растительных масел уже проводились [19,20], однако на данный момент мало информации о влиянии добавки растительных масел на термические превращения смолисто-асфальтеновых компонентов тяжёлого нефтяного сырья. Понимание поведения высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в термических процессах в присутствии растительных масел и продуктов его деструкции позволит влиять на направленность превращения компонентов таким образом, чтобы замедлять образование нецелевых продуктов.

Цель работы: выявление закономерностей превращений компонентов нефтяных остатков в процессе термического крекинга в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать влияние добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на состав продуктов термического крекинга.
2. Исследовать влияние магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на термические превращения смеси нефтяных остатков и подсолнечного масла.
3. Провести сравнительный анализ структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с подсолнечным маслом и магнитными микросферами зол пылевидного сжигания бурого угля.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние подсолнечного масла на состав продуктов термического крекинга нефтяных остатков.

2. Влияние магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на состав продуктов термического крекинга смеси нефтяных остатков с подсолнечным маслом.

3. Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов – продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с подсолнечным маслом и магнитными микросферами зол пылевидного сжигания бурого угля.

Научная новизна работы заключается в том, что **впервые**:

– Изучено совместное влияние подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на состав продуктов термического крекинга нефтяных остатков (с температурой кипения выше 350 °С). Показано, что присутствие двух добавок в исходном сырье приводит к изменению состава получаемых продуктов крекинга, а именно: к увеличению выхода светлых фракций и снижению содержания смолисто-асфальтеновых веществ в жидких продуктах крекинга.

– Получены данные о влиянии добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга. Установлено, что в присутствии подсолнечного масла уменьшаются общие размеры нафтено-ароматического ядра в среднем структурном блоке вторичных смол и асфальтенов в сравнении со смолами и асфальтенами выделенными из жидких продуктов крекинга, полученных без добавки подсолнечного масла. Это обусловлено влиянием триглицеридов жирных кислот (основные компоненты растительных масел) и образующиеся при их деструкции жирных кислот, которые могут влиять на процессы рекомбинации макрорадикалов.

Практическая значимость работы. Полученные данные имеют значение для модернизации способов переработки нефтяных остатков. Использование крекинг-добавок позволяет получить дополнительные количества светлых фракций (НК-360°С) и снизить образование побочных продуктов (смолисто-асфальтеновых вещества и коксоподобных продуктов). Вовлечение в переработку в качестве крекинг-добавок отработанных растительных масел и компонентов зол, образованных при пылевидном сжигании бурых углей, частично решает проблему их утилизации.

Практическая значимость результатов диссертационной работы подтверждается патентом на изобретение РФ № 2664550 «Способ переработки нефтяных остатков в дистиллятные фракции» Копытов М.А., Бояр С.В., Головки А.К.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и научных форумах: Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018, 2021, 2022); Международная научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2021, 2023); Международная конференция «Химия

нефти и газа» (Томск, 2018, 2020, 2022); XXV Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2021).

Достоверность результатов подтверждается выполнением параллельных серий экспериментов и воспроизводимостью экспериментальных данных, их согласованностью между собой, выполнением анализов современными физико-химическими методами исследования в соответствии со стандартными методиками ГОСТ на сертифицированном оборудовании.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы участвовал в обосновании научной темы, в постановке цели и задач исследования, осуществлял поиск, подбор и анализ литературных данных, планировал проведение экспериментов, определял методы исследования, принимал участие в выполнении экспериментальных работ, в обработке, интерпретации и обсуждении полученных результатов исследования. Результаты диссертационной работы были представлены автором в форме устных докладов на конференциях различного уровня, а также в статьях научных журналов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных списком ВАК, из них 3 статьи, входящие в базу научного цитирования Scopus и/или Web of Science, материалы и тезисы 14 докладов на международных и российских конференциях и 1 патент РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, списка сокращений, выводов и списка литературы из 136 наименований. Работа изложена на 103 страницах и содержит 22 таблиц и 47 рисунков.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Нефтяные остатки – состав, свойства, основные проблемы переработки

Нефтяные остатки (НО) являются продуктами фракционирования нефти. В зависимости от НПЗ и проводимых на нем процессов, в ходе переработки сырья могут образовываться различные виды нефтяных остатков: мазуты, гудроны, тяжелые газойли и т.д.

В практике исследования таких объектов пользуются способом Ричардсона, основанном на различной растворимости групповых компонентов в различных растворителях. Таким образом, выделяют следующие компоненты [21]:

- растворимые в низкомолекулярных растворителях (изооктан, петролейный эфир) – масла и смолы;
- не растворимые в низкомолекулярных алканах C₅-C₈, но растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде – асфальтены;
- не растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, но растворимые в сероуглероде и хинолине – карбены;
- не растворимые ни в каких растворителях – карбоиды.

Под термином масла принято подразумевать высокомолекулярные углеводороды смешанного строения. Из масел выделяют парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды методом хроматографического разделения [21]. В углеводородном составе НО чаще всего преобладают полициклические ароматические структуры.

Главными компонентами, определяющими физико-химические свойства НО являются смолы и асфальтены, которые характеризуются высоким содержанием металлов (V, Ni, Fe, Mo и др.) и гетероатомов (кислород, азот и сера). Молекулярная структура смолисто-асфальтеновых компонентов имеет сложное строение и сильно варьируется в зависимости от исходного сырья. Исследованию смолисто-асфальтеновых компонентов посвящено много работ [22–24], но не смотря на это их структура и химические свойства не достаточно изучены. При рассмотрении таких веществ характеризуют усредненные структуры молекул, данные о которых получают различными физико-химическими методами (рентгеноструктурный анализ (РСА), криоскопия, протонно-магнитный резонанс (ПМР), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и др.) [21].

В литературе [21] встречается следующее определение термина смолы – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета. Смолы представляют из себя сложную смесь высокомолекулярных компонентов, по

способу выделения разделяют на бензольные (нейтральные) и спиртобензольные (полярные) смолы. Молекулы смол представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие до 5-6 колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные через алифатические структуры [21]. Молекулярная масса смол в среднем колеблется от 700 до 1000 а.е.м. В молекулах, как правило присутствуют гетероатомы, атомы серы и азота, которые могут входить в циклическую ароматическую структуру типа тиофена, пиррола, пиридина. Кислородсодержащие группы могут находиться на периферии в виде кислотных, эфирных или сложноэфирных групп [25].

Выделенные асфальтены представляют из себя твёрдые вещества от темно-бурого до черного цвета. В отличие от смол, образуют пространственные в большей степени конденсированные кристаллоподобные структуры. У асфальтенов выше чем у смол отношение C / H , молекулярная масса, степень ароматичности и т.д. Благодаря наличию трёх и более ароматических (или гетероароматических) колец в молекуле, асфальтены имеют практически плоское пространственное строение. Сами молекулы асфальтенов образуют ассоциаты в виде пачек параллельно расположенных плоских молекул (в которых по данным рентгеноструктурного анализа находятся в среднем 4-5 параллельных слоёв) [25]. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены склонны к ассоциации, на что сильно влияет среда. Это накладывает сложности в определении молекулярной массы асфальтенов, разница в полученных результатах может быть до 1-2 порядков [21]. В среднем значения молекулярной массы ассоциатов асфальтенов могут колебаться от 2000 до 140000 а.е.м.

Асфальтены, как и смолы можно разделить на несколько фракций, в работе [26] авторы делили их на две фракции – А1 и А2 [26]. Фракция А1 состоит из конденсированного ароматического ядра с низкой долей алифатических заместителей. Фракция А2 содержит меньшую долю конденсированного ароматического ядра и большую долю алифатических заместителей. Для осаждения фракции А1 авторы использовали минимальное количество осадителя, в качестве которого использовали гептан, для фракции А2 – максимальное.

По данным рентгеновской дифракции, Йен и др. [27,28] предложили модель асфальтенов, которая представлена на рисунке 1.1. Модель Йена впоследствии была дополнена Маллинсом [29–31], из которой следует, что молекулы асфальтенов в зависимости от концентрации могут образовывать наноагрегаты, а при высоких концентрациях – кластеры.

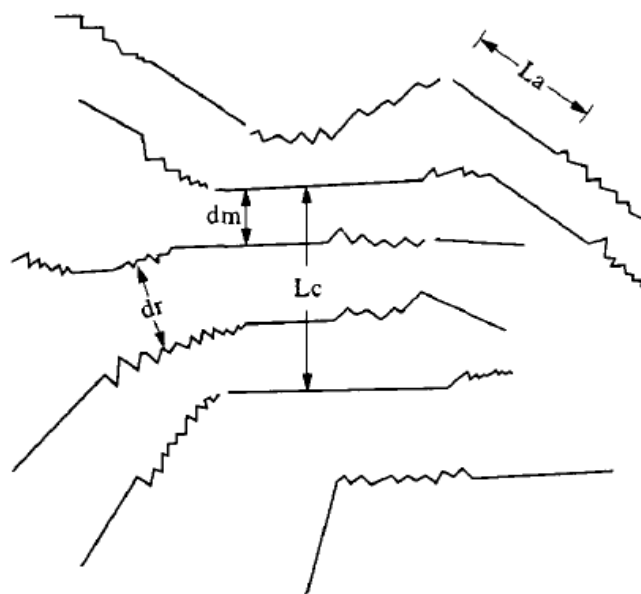


Рисунок 1.1 – Поперечный разрез модели асфальтенов; структура зигзаг обозначает алкильные цепочки или нафтеновые кольца, прямые линии – края ароматических колец [28,32]

Карбены и карбоиды в нефтях и нативных (не преобразованных) тяжелых нефтяных остатках отсутствуют, но появляются при проведении термических процессов. Считается, что карбены имеют преимущественно линейную полиароматическую структуру и растворимы лишь в сероуглероде и хинолине. Карбоиды имеют шитую трехмерную структуру, из-за чего не растворяются ни в каком растворителе [21].

Под действием сил межмолекулярного взаимодействия смолисто-асфальтеновые вещества формируют ассоциаты – пакеты конденсированных ароматических углеводородов. Они распределены в жидкой углеводородной фазе и образуют ядра сложных структурных единиц (ССЕ). В ближнем слое к асфальтеновому ядру находятся смолы, окружающие ядро сольватной оболочкой. Затем следует переходный слой из углеводородов средней молекулярной массы. Такая структура является дисперсной фазой, а дисперсионной средой – углеводороды низкой молекулярной массы (рисунок 1.2) [33]. В тяжелых нефтяных остатках масла (т.е. углеводороды средней молекулярной массы) могут выступать в качестве дисперсионной среды. С увеличением концентрации асфальтенов, они могут выделяться в виде отдельной фазы.

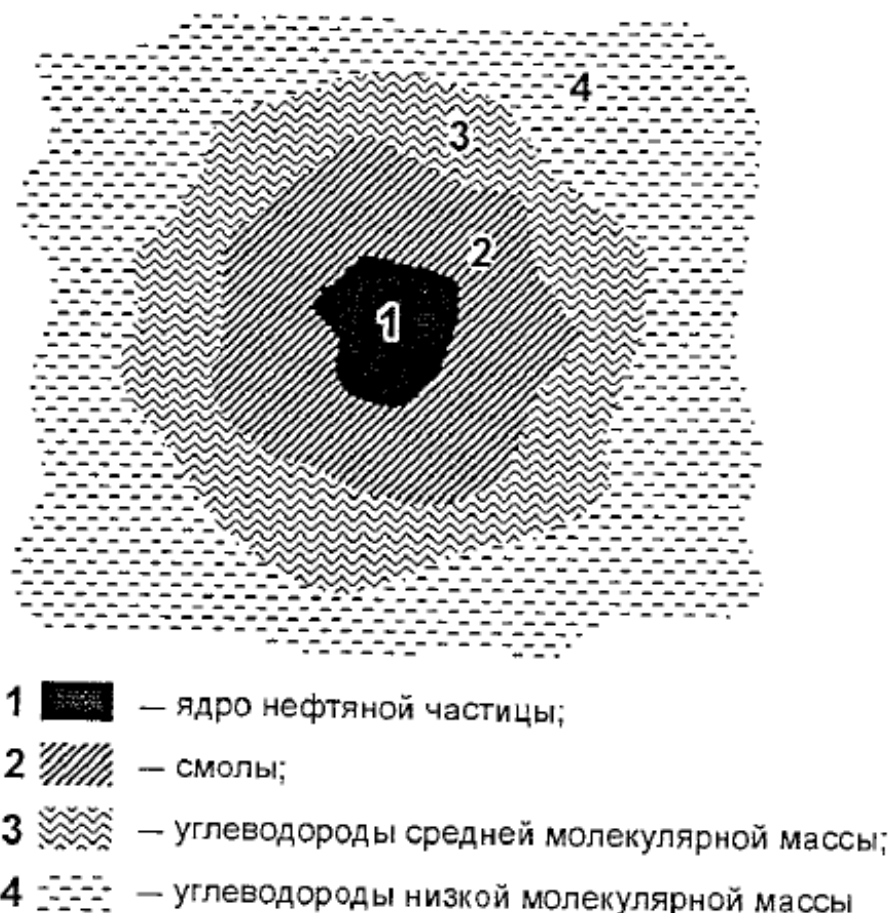


Рисунок 1.2 – Модель сложной структурной единицы [33]

Химическая активность смолисто-асфальтеновых веществ обусловлена наличием реакционноспособных центров, в качестве которых могут выступать алкильные заместители и функциональные группы, основными химическими реакциями являются сульфирование, окисление, гидрирование, галогенирование, хлорметилирование, деалкилирование и др. [34].

Основным процессом переработки НО является крекинг – разрушение молекул углеводородного сырья под действием высоких температур до более мелких по массе и длине углеводородной цепи. Одновременно с ним может протекать и обратная реакция – конденсации, т.е. образование новых компонентов с более высокой молекулярной массой. Этот процесс ответственен за образование коксоподобных продуктов, которые негативно влияют на оборудование и качество получаемых продуктов. Образование коксоподобных продуктов происходит вследствие последовательных реакциям конденсации, которые дают продукты с увеличивающейся молекулярной массой и фактором ароматичности по схеме [35]:

углеводороды → смолы → асфальтены → коксоподобные продукты.

Таким образом, на глубину крекинга и термодеструкции НО оказывают влияние углеводородный состав и высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые компоненты [26,36–38].

Считается, что, если коксуемость сырья, определенная по методу Конрадсона, превышает 4 мас. %, то его нельзя перерабатывать традиционными каталитическими методами [39], т.к. коксоподобные продукты будут быстро дезактивировать активные центры катализатора. Обычно в тяжелых нефтях и нефтяных остатках имеется высокое содержание смолисто-асфальтеновых веществ, справедливо ожидать от такого сырья и высокие значения коксуемости, именно поэтому почти 70 % всего тяжёлого углеводородного сырья перерабатывается без катализаторов в термических процессах [40].

Другой проблемой при переработки НО является высокое содержание гетероатомов – серы, кислорода и азота. В зависимости от исходного сырья, содержание компонентов может варьироваться: сера – от 0,01 до 14,00 мас. %, кислород – от 0,05 до 3,60 мас. %, азот – не более 1,70 мас. % [25]. Из-за ужесточения экологических нормативов одним из ключевых показателей является содержание серы. Она способствует коррозии оборудования, отравляет катализаторы крекинга и приводит к выбросам оксидов серы в атмосферу при использовании нефтепродуктов. В нефтяном сырье гетероатомные компоненты присутствуют в виде сульфидных, меркаптановых, кислотных, эфирных и других групп. Также могут входить в кольцевые структуры, замещая атом углерода, например, тиофеновые, фурановые, пиррольные, и пиридиновые циклы [41].

Высокое содержание металлов также создаёт проблемы для каталитической переработки, т.к. они являются каталитическими ядами. По содержанию, основными металлами для НО являются ванадий и никель, они концентрируются в смолисто-асфальтеновых веществах. С увеличением молекулярной массы, степени ароматичности, содержание гетероатомов и концентрация металлов, как правило, возрастает [33].

1.2 Теоретические основы термической переработки тяжёлого нефтяного сырья

Крекинг (распад) – процесс термического разложения крупных молекул с образованием более мелких по массе или длине углеродной цепи. Этот вид крекинга без применения катализаторов до середины XX века применяли для получения из тяжелых нефтяных остатков дополнительных количеств бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью, но низкой химической стабильностью.

В основе термических процессов лежат два типа реакции (рисунок 1.3). Первый тип реакций – приводящий к разрыву связи C-C и образованию продуктов с более низкой молекулярной массой, данные реакции являются эндотермическими. Второй тип реакции – «конденсация» [42,43], образовавшиеся радикалы могут реагировать с низкомолекулярными алкенами или вступать в реакции рекомбинации, что приводит к образованию продуктов с

большей молекулярной массой. В зависимости от температуры, давления и химического состава сырья возможны протекания преимущественно процессов крекинга или конденсации (рисунок 1.3).

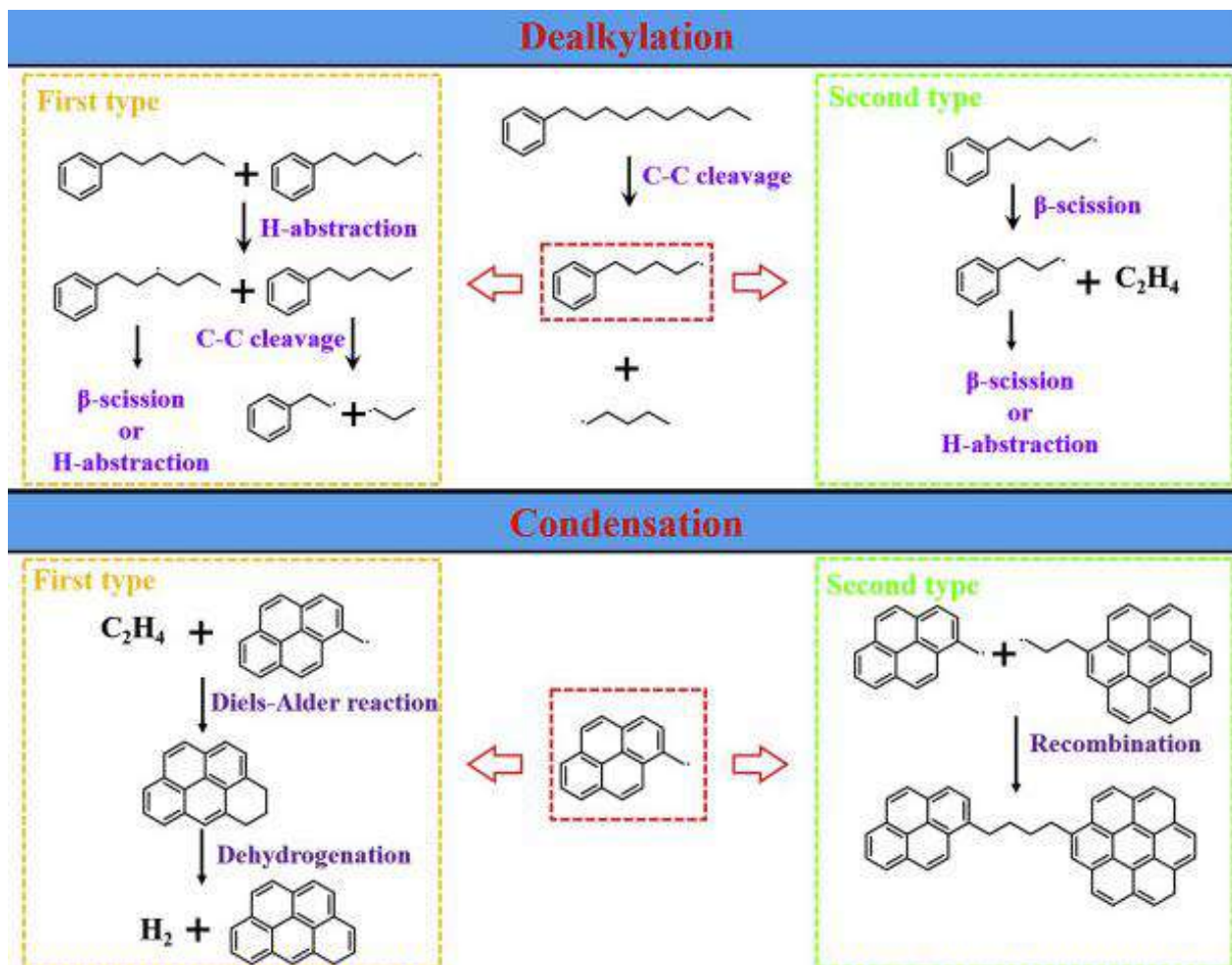


Рисунок 1.3 – Схема возможных механизмов реакции [43]

1.3 Основные промышленные процессы термической переработки тяжелого углеводородного сырья

Условно способы по облагораживанию и переработки нефтяных остатков можно разделить на процессы связанные с удалением части углерода (крекинг, коксование, каталитический крекинг) и процессы, связанные с добавлением водорода и увеличением отношения Н / С (гидрокрекинг). Несмотря на то, что простые промышленные термические процессы переработки нефтяных остатков считаются устаревшими, на данный момент в мире более 70 % тяжелого углеводородного сырья перерабатывается термическими методами (крекинг и коксование) (рисунок 1.4) [2]. Это в первую очередь связано с простотой технологии и низкими капитальными вложениями для осуществления данных процессов.

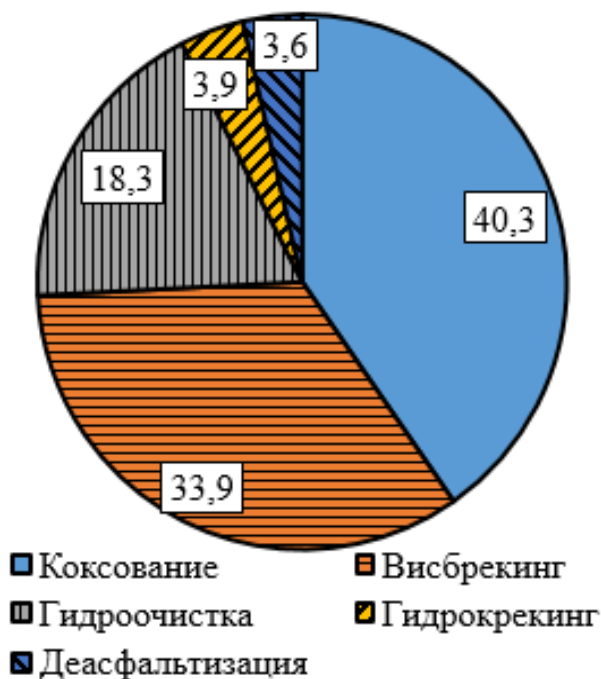


Рисунок 1.4 – Доля использования процессов переработки тяжелого нефтяного сырья [2,40]

Существует несколько основных видов термических процессов, отличающихся условиями, назначением, вариантами исполнения, получаемыми продуктами:

1. Термический крекинг,
2. Висбрекинг,
3. Замедленное коксование,
4. Пиролиз,
5. Процесс получения технического углерода (сажи),
6. Процесс получения нефтяных пеков (пекование),
7. Процесс получения нефтяных битумов.

1.3.1 Термический крекинг

Термический крекинг (ТК) нефтяных остатков проводится при температуре 440-570 °С, давлении от 0,5 до 7,0 МПа и времени от 30 до 1200 с [25], в качестве сырья используют мазут, гудрон, смесь тяжелых каталитических газойлей и дистиллятных экстрактов. Помимо целевого продукта – термогазойля (фракция 200-480 °С), получают также углеводородные газы, бензиновую фракцию и другие продукты крекинга, также ТК используется для термоподготовки сырья и для получения маловязкого крекинг-остатка [11].

Состав и выход продуктов ТК зависит от исходного сырья, его молекулярной массы и условий проведения процесса. На состав и качество продуктов влияет температура, давление и продолжительность процесса. ТК протекает в основном по цепному радикальному механизму с

разрывом связей С-С в молекулах парафиновых (C_5 и выше), нафтеновых, алкилароматических и высококипящих непредельных углеводородов сырья и связи С-Н в низкомолекулярных парафиновых и других углеводородах. Одновременно с разрывом связей происходят реакции приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов – смол, асфальтенов, карбенов, карбойдов и коксоподобных продуктов.

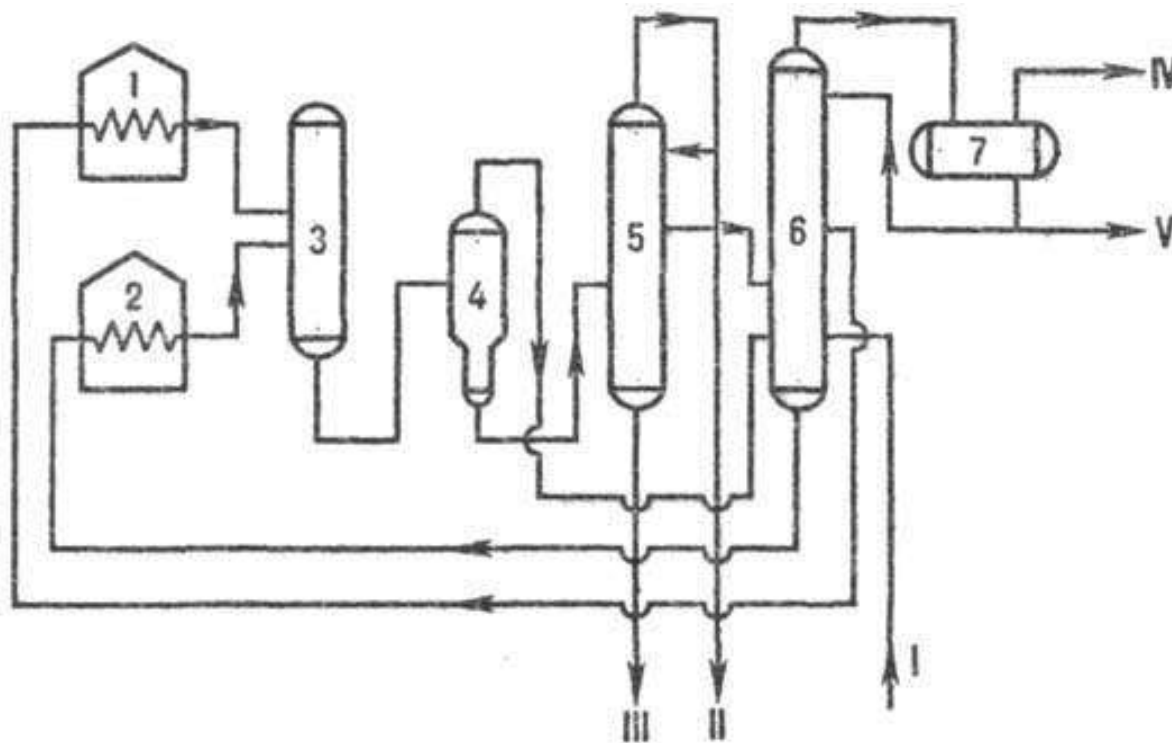


Рисунок 1.5 – Технологическая схема двухпечного термического крекинга:

1, 2 - печи крекинга соответственно легкого и тяжелого сырья; 3-реакционная камера; 4, 5-испарители соответственно высокого и низкого давлений; 6-ректификационная колонна; 7-газовый сепаратор; I-сырье; II-легкий газойль; III - крекинг-остаток; IV-газ; V-бензин

[25,44,45]

Схема двухпечного термического крекинга представлена на рисунке 1.5. Сырьё подают насосом через теплообменники в нижнюю часть ректификационной колонны и одновременно в верхнюю часть испарителя низкого давления. Из испарителя сырьё, разбавленное тяжелыми газойлевыми фракциями, направляют в низ ректификационной колонны. Объединенный поток сырья и рециркулята насосом прокачивают через печь тяжелого сырья в верхнюю часть реакционной камеры. Газойлевые фракции, собранные на тарелке колонны, насосом подают через печь крекинга тяжелого сырья в реакционную камеру. От поступающих из реакционной камеры продуктов крекинга в испарителе высокого давления отделяется крекинг-остаток, который самотёком перетекает в испаритель низкого давления. Из крекинг-остатка там выделяются пары газойлевых фракций. Тяжелую часть паров конденсируют и возвращают в смеси с сырьем на крекинг, а легкую часть выводят с установки через верх. Поток паров из

испарителя высокого давления поступает на разделение в ректификационную колонну. С верха колонны уходят газы и пары бензина, которые охлаждаются и конденсируются, затем разделяются в газосепараторе [44].

1.3.2 Висбрекинг

Висбрекинг используют для снижения вязкости котельного топлива, основным продуктом является топочный мазут, также в качестве побочных продуктов образуются газ, бензиновые и керосиновые фракции. Процесс реализуется при температуре 450-480 °С и давлении 1-3 МПа. Время процесса может варьироваться от 2 до 30 мин. В качестве сырья используют нефтяные остатки, гудроны, асфальты, экстракты, тяжелые газойли. Существует различные варианты технического исполнения процесса: печной, с выносной реакционной камерой и комбинированная схема. При печном висбрекинге температура процесса 480-500 °С, продолжительность около 2 мин. Висбрекинг с выносной реакционной камерой выполняется при температуре 430-450 °С и времени контакта 10-15 мин.

Наиболее распространенным является комбинированная схема висбрекинга с вакуумной перегонкой крекинг-остатка. Целевым продуктом является тяжелый вакуумный газойль, образующийся легкий вакуумный газойль используют как разбавитель.

На рисунке 1.6 рассмотрена одна из возможных схема реализации процесса висбрекинга. Подогретый мазут поступает с нефтеперегонной установки. Мазут подается насосом 1 в змеевик трубчатой печи 2, на выходе из печи сырье поступает в реактор 3, где при давлении около 1,7 МПа происходит процесс висбрекинга. Полученная смесь продуктов через редукционный клапан 4 направляется в фракционирующую колонну 8, до попадания в колонну смесь охлаждается за счет подачи в линию холодного газойля, который нагнетаемого насосом 7, через теплообменник 6. Остальная часть охлажденного газойля (рециркулят) возвращается этим же насосом в среднюю зону колонны 8, балансовое количество газойля отводится с установки через холодильник 5.

Выходящие из колонны 8 сверху бензиновые пары конденсируются, газы охлаждаются в аппарате воздушного охлаждения 11. Из аппарата смесь поступает в водяной холодильник 12, а затем, в горизонтальном сепараторе 13 (также является сборником орошения) жирные газы отделяются от нестабильного бензина. Часть бензина подается насосом 14 на верхнюю тарелку колонны в качестве орошения, оставшийся – отводится с установки, легкая керосиновая фракция отбирается из колонны с промежуточной тарелки и насосом 10 выводится с установки. На некоторых установках эта легкая фракция предварительно продувается водяным паром в

выносной отпарной колонне. С низа колонны 8 остаток – утяжеленный висбрекинг-мазут – направляется насосом 9 в вакуумную ступень.

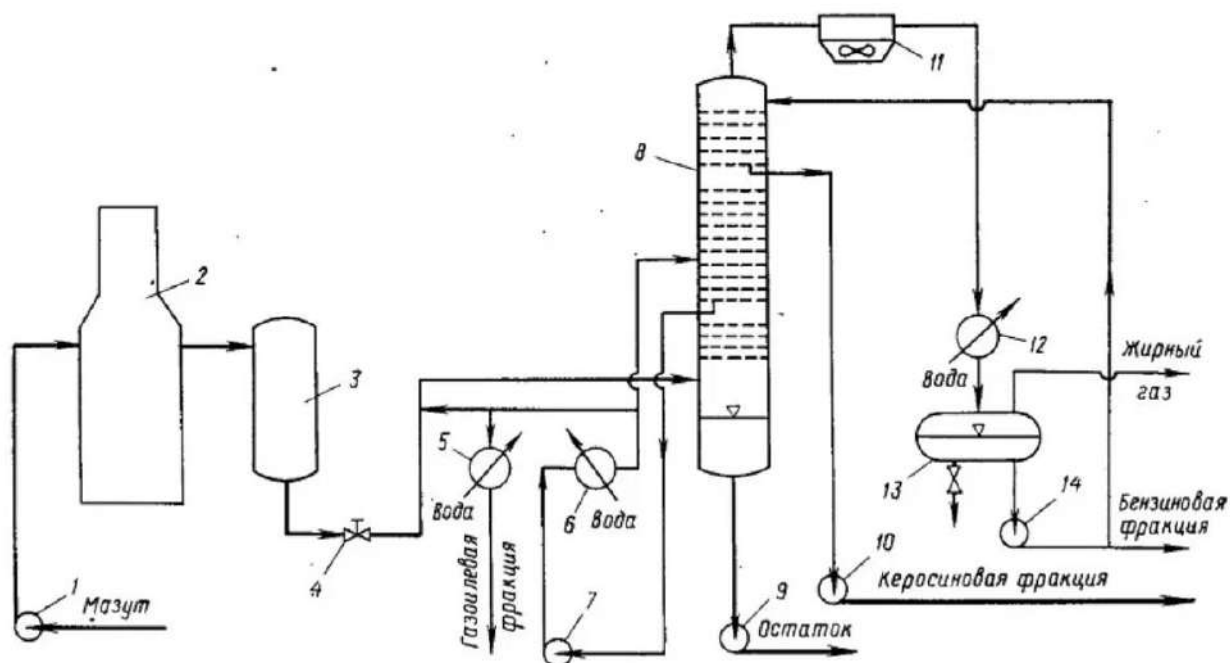


Рисунок 1.6 – Технологическая схема установки висбрекинга [46]

1.3.3 Замедленное коксование

Коксование используют для получения коксов различных марок. Существуют несколько видов процесса коксования: непрерывное коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса, периодическое коксование в кубах, замедленное коксование. Ниже будет кратко рассмотрим только замедленное коксование, так как этот процесс наиболее распространён.

Замедленное коксование используется для получения нефтяных коксов. Процесс проводится при давлении 3-4 МПа и температуре 470-540 °С. В качестве сырья используют мазуты, гудроны, газойли, асфальты, экстракты, тяжелую смолу пиролиза и др. Помимо основного продукта, также образуются газы, бензиновые и газойлевые фракции. При данном способе, в зависимости от сырья, получают до 60 % дистиллятных фракций и различные виды кокса. Особенностью данного способа коксования является возможность получения различных продуктов в зависимости от технологических параметров и состава сырья [40]. На рисунке 1.7 представлена схема установки замедленного коксования.

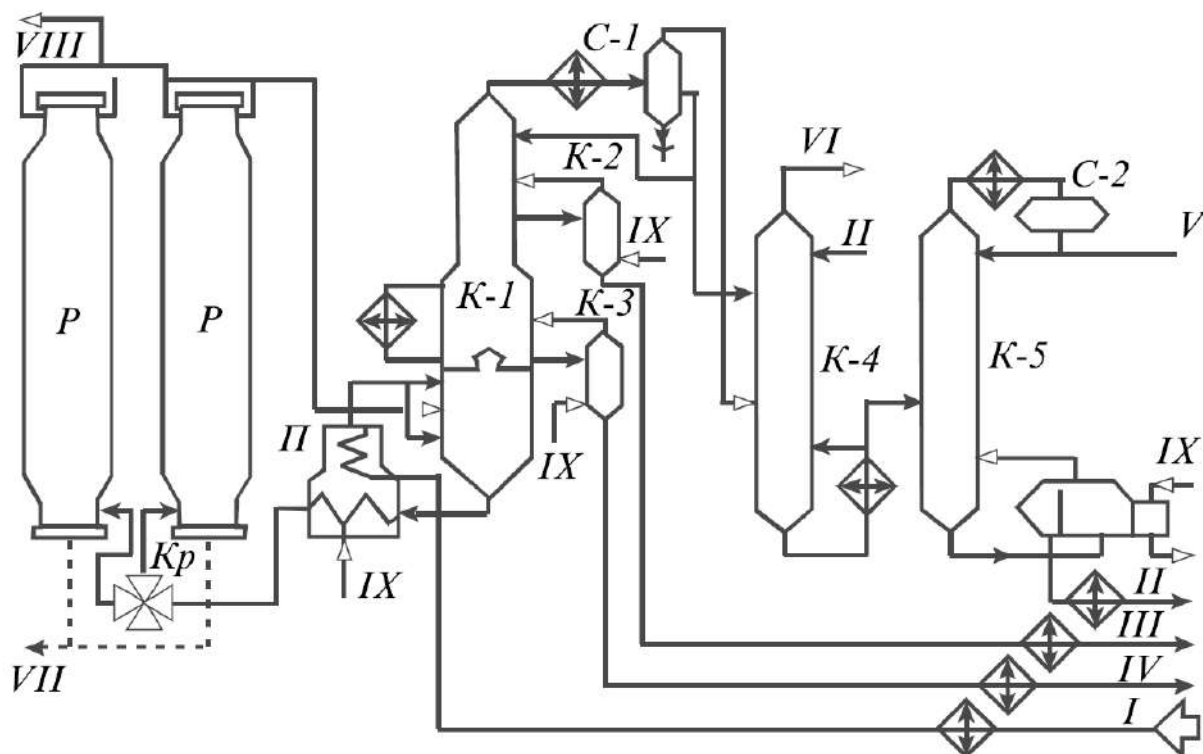


Рисунок 1.7 – Схема двухблочной установки замедленного коксования:

*I — сырье; II — стабильный бензин; III — легкий газойль; IV — тяжелый газойль;
V — головка стабилизации; VI — сухой газ; VII — кокс; VIII — пары отпарки камер; IX —
водяной пар*

Сырье — гудрон или крекинг-остаток (или их смесь) нагревают в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи и направляют на верхнюю каскадную тарелку колонны *K-1*. Часть сырья подают на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рисайкла, под нижнюю каскадную тарелку этой колонны — горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В результате контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревается (до температуры 390-405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются, а тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

Вторичное сырье с низа колонны *K-1* забирают печным насосом и направляют в реакционные змеевики печей (их две, работают параллельно). В печах вторичное сырье нагревается до 490-510 °С и поступает через четырехходовые краны двумя параллельными потоками в две работающие камеры; две другие камеры в это время находятся в цикле подготовки. Входя в низ камер, горячее сырье постепенно заполняет их; так как объем камер большой, время пребывания сырья в них также значительно и там происходит крекинг сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в колонну *K-1*, а утяжеленный остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс. Фракционирующая часть установки замедленного коксования включает основную ректификационную колонну *K-1*,

отпарные колонны *K-2* и *K-3*, фракционирующий абсорбер *K-4* для дэтанализации газов коксования и колонну стабилизации бензина *K-5*.

Колонну *K-1* разделяют полуглухой тарелкой на две части: нижнюю, которая является конденсатором смешения, а не отгонной секцией колонны; и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секции ректификационных колонн. В верхней части *K-1* осуществляют разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкий и тяжелые газойли. В колонне *K-1* температурный режим регулируется верхним острым и промежуточными циркуляционными орошениями. Легкий и тяжелый газойли выводят через отпарные колонны соответственно *K-2* и *K-3*. Газы и нестабильный бензин из сепаратора *C-1* направляют в фракционирующий абсорбер *K-4*. В верхнюю часть *K-4* подают охлажденный стабильный бензин, в нижнюю часть подводят тепло посредством кипятильника с паровым пространством. С верха *K-4* выводят сухой газ, а снизу — насыщенный нестабильный бензин, который подвергают стабилизации в колонне *K-5*, где отгоняют пропан-бутановую фракцию. Стабильный бензин охлаждают, очищают от сернистых соединений щелочной промывкой и выводят с установки.

1.3.4 Пиролиз

Пиролиз используется для получения низших алкенов. Он проводится при атмосферном давлении, высоких температурах (до 900-1000 °С) и низком времени контакта (не более 1-5 с). В качестве сырья используют газообразные и жидкие углеводороды, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты и НО. Основными продуктами процесса являются этилен, пропилен, бутен, бутадиен и др.

Для примера, на рисунке 1.8 рассмотрена схема пиролизной печи — наиболее распространенного аппарата для пиролиза в промышленности. Печь имеет вертикальные трубные змеевики с многопоточным движением сырья. В течении десятых долей секунды происходит нагрев сырья и его пиролиз, затем быстрое охлаждение, во избежание образования нежелательных побочных продуктов. Для охлаждения применяют закалочный-испарительный агрегат (это трубчатый теплообменный аппарат) в котором от газообразных продуктов интенсивно отводится тепло. Далее пиролизный газ поступает на ректификационную колонну для первичного фракционирования [47].

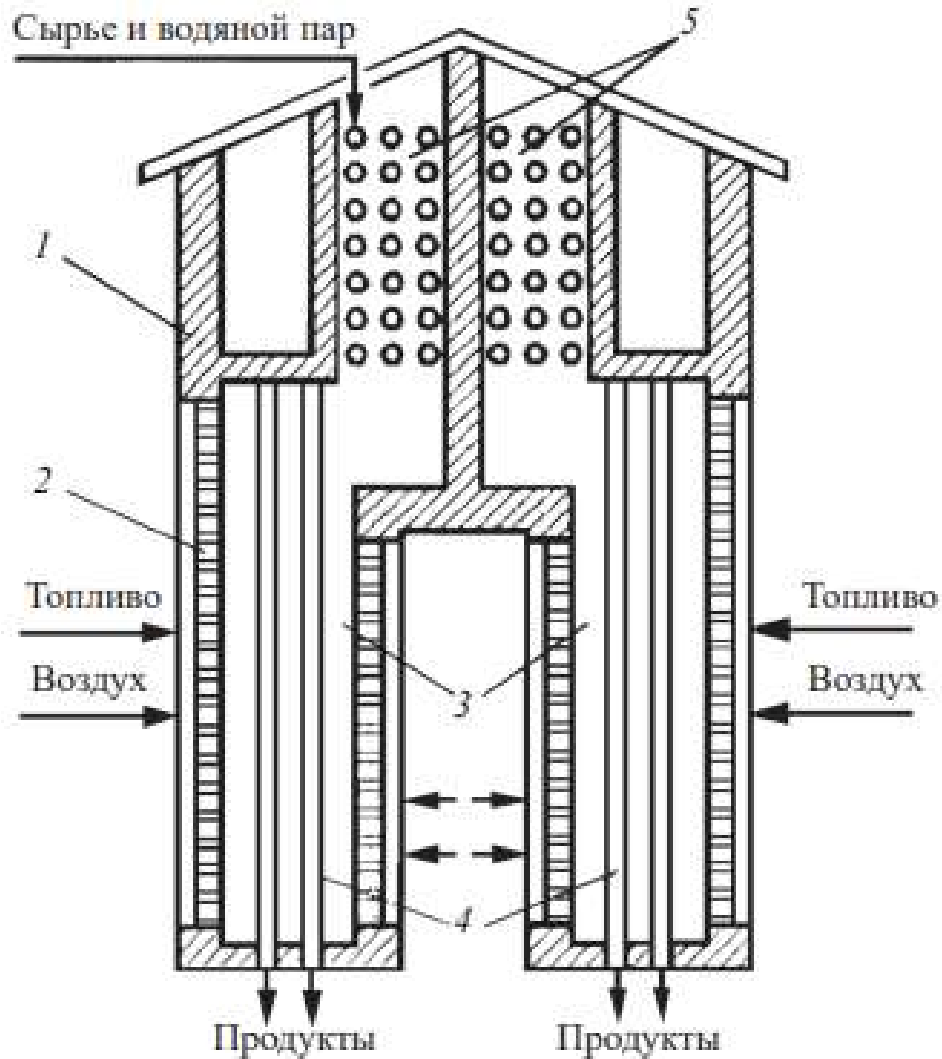


Рисунок 1.8 – Схема пиролизной печи [47]

1 – корпус; 2 – панельные горелки; 3 – радиантные камеры; 4 – вертикальные трубы; 5 – конвекционная камера

Главной проблемой при пиролизе НО является образование значительного количества твёрдых продуктов, что ведёт к коксовым отложениям на змеевиках печей и порче оборудования. Невысокий выход целевых продуктов и высокое коксообразование привели к тому, что в промышленности почти не проводят пиролиз тяжелого нефтяного сырья. Однако сам процесс пиролиза является перспективным, т.к. позволяет увеличить глубину переработки тяжелого сырья, увеличить выход ценных продуктов. Для реализации этого процесса в промышленности ведутся разработки нового аппаратного оформления процесса. В 1990 году был подан патент на плёночный реактор крекинга и пиролиза тяжелых нефтяных остатков, который представлен на рисунке 1.9 [48].

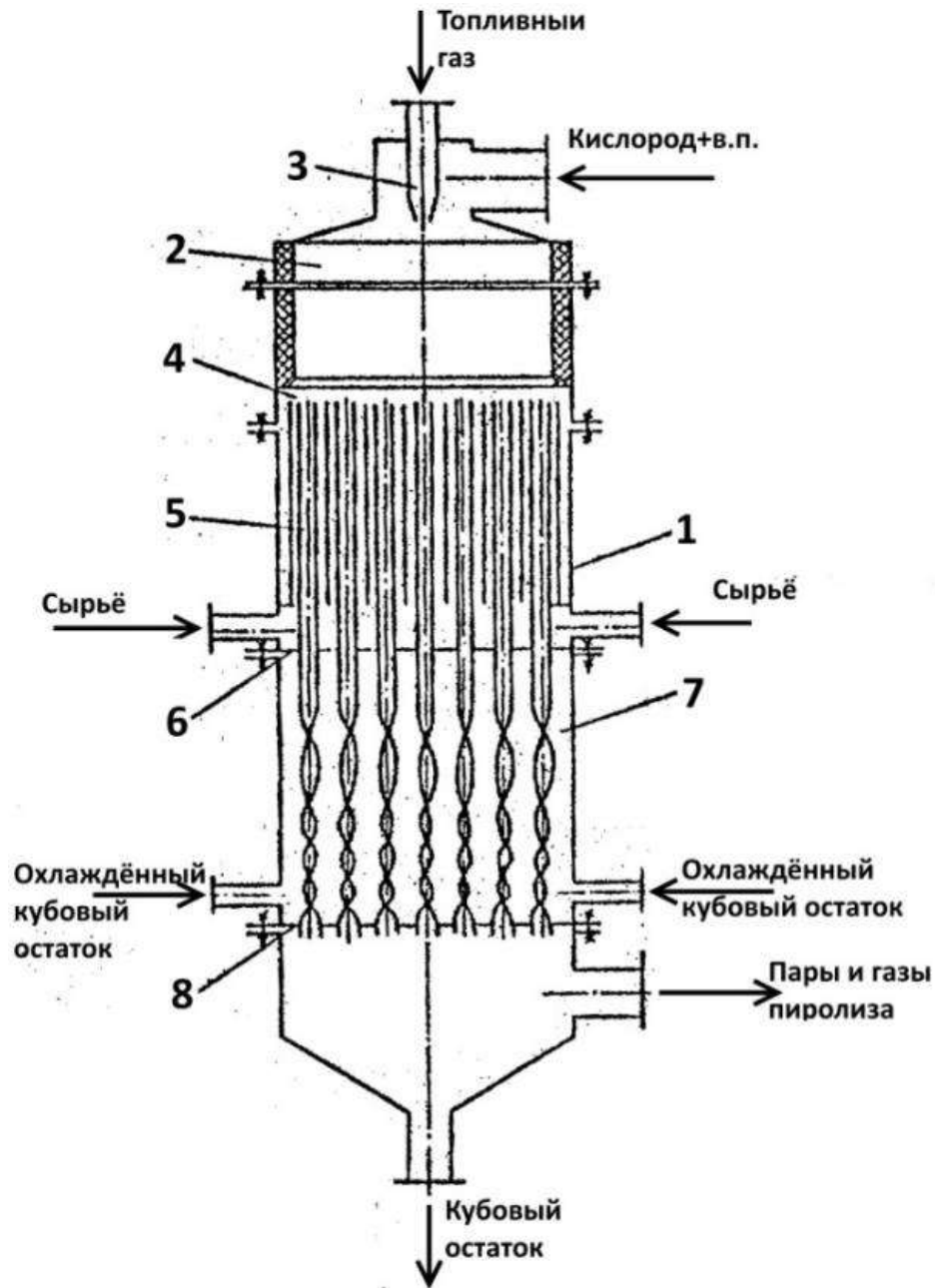


Рисунок 1.9 – Плёночный реактор крекинга и пиролиза тяжелых нефтяных остатков [48]:
 1 – корпус; 2 – камера сгорания; 3 – горелка; 4 – реакционная камера; 5 – реакционные трубы;
 6, 8 – трубные решетки; 7 – камера заалки

Сырьё, нагретое до 100-200 °С, подаётся в реакционную камеру на трубную решетку, и попадает в пространство между трубками и кожухами (рисунок 1.9), затем поднимается вверх, переливается во внутреннюю полость трубок, создавая тонкую плёнку по периметру трубок, и стекает вниз. В горелку подают топливный газ и кислород с водяным паром. Продукты сгорания и водяной пар с температурой 900-1100 °С нагревают поверхностные слои плёнки сырья, стекающей по внутренней поверхности трубок. Испарившиеся продукты крекинга, газы пиролиза и сгорания выводятся из пленочного реактора ниже камеры заалки через штуцер. Неиспарившаяся часть попадает на тонкую плёнку хладагента, образованную в трубках камеры

закалки. Тонкую плёнку хладагента в трубках создают подачей охлажденного кубового остатка в штуцер над трубной решеткой в межтрубное пространство. Охлажденный кубовой остаток поднимается вверх, обволакивая и охлаждая трубки, переливается через верхние края трубок и образует тонкую плёнку. Стекающая неиспарившаяся часть сырья, попав на плёнку, охлаждается. Закручивание пленки и потока в трубках предотвращает унос капелек неиспарившегося сырья с парогазовой смесью из реактора [48]. Основными достоинствами данной схемы является простота, отказ от жаропрочных материалов и отсутствие коксообразования на поверхности труб реакционной зоны, т.к. кокс выносится потоками сырья. Однако, как сообщается в [49], ввиду практических сложностей процесс пиролиза на данном реакторе недостаточно изучен.

1.3.5 Получение технического углерода, нефтяных пеков, нефтяных битумов

Процесс *получения технического углерода (сажи)* проводится при очень высоких, по сравнению с другими процессами, температурах (1200-2000 °С), и малым временем контакта – сотые доли секунды. В качестве сырья процесса используют нефтяной термогазойль, антраценовое масло, хризеновую фракцию, пековый дистиллят, газовое сырьё. Выход сажи возрастает с увеличением температуры и давления. Предпочтительным сырьём является высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью, т.к. дают высокий выход качественной сажи [47]. Процесс включает в себя разложение сырья, охлаждение сажегазовой смеси, разделение с дальнейшей очисткой и грануляцией.

Процесс *получения нефтяных пеков (пекование)* проводится при пониженном давлении, температуре 360-420 °С и длительной продолжительности. В качестве сырья используют тяжелые нефтяные остатки или тяжелое дистиллятное сырьё. Кроме пека получают газы и керосино-газойлевые фракции [47].

Сырьём для *производства окисленных нефтяных битумов* в основном являются тяжелые нефтяные остатки: мазутов тяжелых нефтей, гудронов, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков и др. Процесс окисления проводится при давлении 0,3-0,8 МПа и температуре 240-270 °С.

1.4 Использование крекинг-добавок в термической переработке тяжёлого углеводородного сырья

Известно значительное число работ [4,5,7,50–54], 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 связи с тем, что при термическом крекинге тяжелого нефтяного сырья (ТНС) происходит образование значительного количества твёрдых коксоподобных продуктов, ведется поиск способов снижения коксообразования и увеличения выхода жидких продуктов. Из литературных источников известно о способах, позволяющих инициировать первый тип реакций (рисунок 1.3) – деструкции углеводородов и замедлять второй тип реакций (рисунок 1.3) – процесс коксообразования. Для этого используют различные добавки: твёрдофазные гетерогенные [5,7,50], радикал-образующие [53], ПАВы и растворители влияющие на агрегативную устойчивость компонентов нефтяного сырья в процессе термической переработки [55,56] и добавки, выступающие в роли доноров водорода [57]. Помимо этого, перераспределением водорода можно влиять на состав продуктов термического крекинга и процесс коксообразования. Соответственно, также используют добавки, влияющие на реакции гидрирования-дегидрирования [58].

Достаточно много работ [4,59–62] посвящено использованию отходов полимерных материалов при совместной конверсии тяжелого углеводородного сырья – это позволяет частично решить проблему утилизации отходов и увеличить выход светлых фракций. В работе [4] исследовали возможность совместной переработки полимерных материалов и высококипящих компонентов нефтей в процессе каталитического крекинга. В качестве полимеров использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТ), а в качестве нефтяного сырья – вакуумный дистиллят. Добавки влияли на состав продуктов термолиза, изменяя выходы газа, бензиновой и газойлевых фракций. Также, были отмечены незначительные изменения в физико-химических свойствах продуктов крекинга. А сами добавки ПЭВД, ПП и ПЭТ при определенных условиях практически полностью превращались в целевые продукты. В работе [61] перерабатывали гидрокрекингом тяжелую нефть и вакуумные остатки вместе с пластиковыми отходами, в результате, продукты имели более низкую вязкость, более высокий выход дистиллятных фракций, увеличивалось отношение H / C , значительно снижался выход коксоподобных продуктов. Так же, методом ХМС было показано, что при переработке с пластиковыми отходами вакуумного остатка, содержащего большее количество асфальтенов, в жидких продуктах значительно возрастает число УВ с длиной цепи от C_8 до C_{16} .

В работе [62] исследовалось влияние различных катализаторов на совместный крекинг вакуумного остатка и полиэтилена высокой плотности. На крекинг вакуумного остатка катализаторы не оказывали влияния, т.к. катализатор закоксовывался в течении нескольких минут. Наилучший результат показал совместный крекинг смеси вакуумного остатка и полиэтилена высокой плотности с катализатором CAT-Z (ZSM-5, соотношение $Si / Al = 35$,

количество катализатора 10 мас. %), выход жидких продуктов увеличился с 34 до 83 мас. % при этом выход кокса составлял 1,79 мас. %. В составе жидких продуктов увеличивалось содержание парафинов, олефинов и нафтенов, а содержание ароматических соединений снижалось. Примечательным является присутствие олефинов в жидких продуктах крекинга смеси вакуумного остатка и полимера, тогда как в жидких продуктах крекинга вакуумного остатка они отсутствовали, что говорит о влиянии катализатора CAT-Z на процесс дегидрирования.

В работе [7] проводили крекинг мазута с магнитными микросферами энергетических зол, содержащих оксиды железа. В результате крекинга, в продуктах увеличивался выход дистиллятных фракций, а также изменялся материальный баланс, что говорит о существенном влиянии добавки на процесс крекинга.

В работе [63] исследовали крекинг гудрона с иницирующими добавками ацетата и карбоната кальция. Результаты показали, что добавки в небольших количествах (менее 1 мас. %) приводят к увеличению выхода светлых фракций, меньшему выходу смолисто-асфальтовых и коксоподобных компонентов в продуктах крекинга и большему выходу газообразных продуктов. Применение добавки карбоната и ацетата кальция интенсифицировали процессы деструкции высокомолекулярных компонентов, что и приводило к увеличению выхода светлых фракций.

В работе [3] проводили совместную конверсию бурого угля и НО с добавлением изопропилового спирта (ИПС), который может выступать в роли алкилирующего агента и увеличивать отношение Н/С в получаемых продуктах. Результаты показали увеличение выхода дистиллятных фракций и газообразных продуктов. Добавка ИПС приводила к увеличению выхода низкомолекулярных компонентов и снижению выхода высокомолекулярных компонентов (смола, асфальтенов).

В диссертации [64] при рассмотрении крекинга добавок упоминается об возможном использовании парафинов или изопарафинов; олефинов или изоолефинов; оксидов, гидроксидов и карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов; солей ароматических сульфокислот (например, натриевые соли сульфокислот нафталина). Эти соединения могут препятствовать образованию высокомолекулярных соединений.

В работе [55] оценивали влияние ПАВов: (метил-бис-(олеилэтил)-2-гидроксиэтил аммоний метосульфат и этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол (добавки вводились в количестве 1 мас. %) на выход дистиллятных фракций в процессе термического крекинга нефтяного битума БНК-90/30. Процесс проводили следующим образом: нагревали автоклав до 380 °С, затем до 415-420 °С в течении 6-7 мин и снижали до 380 °С в течении 6-7 мин. В результате совместной переработки с ПАВами, в продуктах крекинга отмечалось

увеличение выхода жидких и снижение выхода асфальтенов и коксоподобных продуктов. Анализ жидких продуктов показал улучшение качества получаемой бензиновой фракций.

В работе [56] проводили термический крекинг гудрона Новокуйбышевского НПЗ при температуре 450 °С и продолжительности 120 мин. В качестве радикал-образующей добавки использовали стирол. Было показано, что при добавке стирола в количестве 1-3 мас. % инициируются реакции конденсации, происходит образование смолисто-асфальтеновых компонентов, причем максимальное образование достигалось в присутствии 3 мас. % стирола. Далее, при повышении его концентрации в исходном сырье, изменялся баланс протекающих реакций крекинга и конденсации. В частности, отмечалось снижение смол в продуктах крекинга, увеличение доли масел и газообразных продуктов, замедление коксообразования. Также при содержании стирола в гудроне – 5 мас. % наблюдалось наибольшее повышение выхода дистиллятных фракций НК-360 °С.

В работе [65] устанавливали влияние радикал-образующих добавок (пероксид бензоил, ди-трет-бутилпероксид, стирол) на процесс инициированного крекинга компонентов высокосмолистого (> 52 мас. %) природного битума месторождения Баян-Эрхэт (Монголия). Количество добавок варьировалось от 1 до 5 мас. % от массы битума. Процесс проводили при температуре 450 °С и продолжительности 1 ч. Из всех добавок стирол показал максимальную способность к ингибированию процессов конденсации компонентов битума, отмечается низкий выход асфальтенов и кокса. Добавки также приводят к небольшому увеличению выхода дистиллятных фракций.

Следуя идеям «зеленой химии» [66] представляет интерес использование крекинг добавок на основе возобновляемого растительного сырья. В работе [6] авторы проводили гидроконверсию гудрона в смеси с сосновыми опилками. В результате показали, что таким способом возможно получение светлых углеводородных фракций. При этом, судя по не аддитивному изменению выхода дистиллятных продуктов, отмечалось взаимное влияние компонентов сосновых опилок и высокомолекулярных соединений гудрона при гидроконверсии.

Использование отработанных или не пищевых растительных масел, а так же отходов производства пищевых масел уже является не новым, но на данный момент в РФ в утилизацию вовлекается лишь менее 15 % отработанных растительных масел [67,68], а общий объем образованных ежегодно отходов масложирового производства составляет от 2,3 до 3,3 млн. т. [67]. Отработанные растительные масла образуются в процессе приготовления пищи, являются отходами IV класса опасности. При длительном использовании растительных масел при высоких температурах в их составе появляются продукты первичного (пероксиды, гидропероксиды и др.) и вторичного (альдегиды, кетоны, полимерные соединения и др.)

окисления. При многократном длительном использовании в растительных маслах начинают образовываться канцерогены (3,4-бензапирен), меняются и другие физическо-химические характеристики: цвет, вязкость, вкус [69,70]. Другим отходом являются соапстоки – жиросодержащие отходы производства растительных масел, образующиеся при щелочной рафинации масел в составе которого содержится в сумме до 10-30 мас. % триглицеридов, солей жирных кислот и свободных жирных кислот [71].

По литературным данным [72], ежегодное потребление растительных масел в РФ на 1 человека составляет около 14 кг, а это в сумме около 2 млн тонн в год. При этом в России только в некоторых крупных городах есть предприятия, занимающиеся утилизацией данных отходов [73]. Поэтому зачастую отработанные растительные масла поступают на полигоны, выливают в почву или канализацию, что может негативно влиять на окружающую среду. В связи с этим, есть интерес к утилизации и переработке данного вида отходов.

В работе [53] изучали влияние добавки рапсового масла к гудрону на состав продукты термического крекинга в условиях реактора периодического действия. В продуктах крекинга с увеличением доли рапсового масла в исходном сырье увеличивался выход газа, дистиллятных фракций и снижался выход коксоподобных продуктов. В работе [74] изучали влияние добавки рапсового масла к нефтяному гудрону в процессе висбрекинга на свойства продукта (топочного мазута), было показано, что добавка не влияет на такие показатели, как стабильность (по ASTM D 4740), плотность, при этом снижается кинематическая вязкость и повышается содержание водорастворимых кислот.

В работе [75] было показано, что добавки на основе растительных масел могут улучшать стабильность тяжелых нефтей и их смесей с газовым конденсатом, а так же снижать образование отложений асфальтенов при хранении. Аналогичные процессы могут происходить и при крекинге тяжелого нефтяного сырья, асфальтены могут терять агрегативную устойчивость из-за разрушения ССЕ в процессе деалкилирования самих асфальтенов и смол (они становятся более полярными), а в системе постепенно увеличивается доля алканов и алкенов. Триглицериды растительных масел имеют более высокую термическую стабильность и до определенного предела могут замещать смолы в сольватной оболочке асфальтеновых ассоциатов. Некоторые растительные масла [76], в исследованиях агрегирования нефтяных асфальтенов, позволяли увеличивать точки начала флокуляции на 32 %.

Продукты деструкции триглицеридов – жирные кислоты так же могут рассматриваться, как ПАВ и выступать в роли ингибиторов флокуляции асфальтенов и присадок для снижения вязкости [75–81]. Повышение агрегативной устойчивости НДС в свою очередь позволяет снизить выход твёрдых продуктов в процессе термолиза. Так же снижению выхода высокомолекулярных продуктов может способствовать наличие непердельных связей в

структуре компонентов растительных масел, которые могут вступать реакции с макрорадикалами и тем самым подавлять их реакции рекомбинации, как и в случае с добавками стирола [56]. Так же стоит отметить, что добавки на основе отработанных растительных масел доступны, а их использование в переработке углеводородного сырья позволяет частично решить проблему их утилизации.

1.5 Постановка задачи исследования

Обобщая данные различных литературных источников можно обозначить основные тенденции, которые требуют решения ряда научно-технических задач – это продолжающийся рост потребления светлых дистиллятных фракций и снижение запасов лёгких и средних нефтей. Данные тенденции приводят к необходимости добывать и вовлекать в переработку тяжёлое углеводородное сырьё с высоким содержанием смолисто-асфальтовых компонентов. Ключевая проблема переработки и облагораживания тяжёлого углеводородного сырья с высоким содержанием смолисто-асфальтовых компонентов – получение нестабильных продуктов и образование коксоподобных отложений на внутренних поверхностях оборудования (змеевики печей, реакционные камеры, теплообменники и т.д.). Формирование слоя отложений приводит к ухудшению теплопередачи, перегреву стенок оборудования и преждевременному выходу его из строя, поэтому даже при термической переработке тяжёлого углеводородного сырья без использования каталитических систем возникает ряд трудностей.

Для снижения негативного влияние коксообразования необходимо выявление закономерностей превращений смолисто-асфальтовых компонентов в термических процессах, поиск способов подавления реакций приводящих к образованию высокомолекулярных компонентов и повышение агрегативной устойчивости сырья. С этой целью для оптимизации процессов термической конверсии тяжёлого углеводородного сырья используют различные крекинг добавки.

В роли перспективной крекинг добавки могут выступать отработанные растительные масла, содержащие в своём составе значительные количества триглицеридов ненасыщенных жирных кислот, которые совместимы с тяжелым углеводородным сырьём и способны влиять на агрегативную устойчивость асфальтовых ассоциатов. Имеющиеся олефиновые связи в структуре компонентов растительных масел могут вступать в реакции с макрорадикалами, которые образуются при деструкции высокомолекулярных компонентов углеводородного сырья и препятствовать их реакциям рекомбинации, что позволит снизить выход коксоподобных продуктов. Так же использование отработанных растительных масел позволит решить проблему их утилизации.

В связи с этим целью работы являлось выявление закономерностей превращений компонентов нефтяных остатков в процессе термического крекинга в присутствии подсолнечного масла и магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние добавки подсолнечного масла в нефтяные остатки на состав продуктов термического крекинга.
2. Исследовать влияние магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на термические превращения смеси нефтяных остатков и подсолнечного масла.
3. Провести сравнительный анализ структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термического крекинга смесей нефтяных остатков с подсолнечным маслом и магнитными микросферами зол пылевидного сжигания бурого угля.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Нефтяные остатки

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны два нефтяных остатка, значительно отличающиеся друг от друга своими физико-химическими свойствами. Физико-химические характеристики исходных нефтей и нефтяных остатков (НО) представлены в таблице 2.1. Первый из них – остаток нефти месторождения Зуунбаян (Монголия) [82], второй – остаток нефти месторождения Усинское (РФ, республика Коми) [83].

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики нефтей и полученных из них нефтяных остатков

Показатели	Зуунбаян		Усинское		Метод анализа
	нефть	НО	нефть	НО	
Плотность, кг/м ³	887,5	895,2	966,7	976,5	ГОСТ 3900-85
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	31,4	- *	827,0	- *	ГОСТ 33-2000
Температура застывания, °С	29,0	63,0	-14,0	82,0	ГОСТ 20287-91
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	- *	6,35	- *	8,32	ГОСТ 19932-99
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	397	550	365	620	СТО 1239-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10351
Элементный состав, мас. %:					Анализатор CHNOS VARIO EL CUBE
С	86,32	86,91	84,94	85,42	
Н	12,25	11,12	11,98	10,28	
S	0,06	0,10	1,98	2,41	
N	0,47	0,72	0,63	0,71	
O	0,90	1,15	0,47	1,18	
H / C	1,69	1,52	1,68	1,43	
Содержание, мас. % :					
- н-алканов	18,01	26,40	1,27	1,72	СТО 1247-2011 ИХН СО РАН ФР.1.31.2011.10346
- твёрдых парафинов	11,12	15,71	1,24	1,62	ГОСТ 11851-85
- масел	85,1	74,1	73,9	54,5	СТО 1246-2011
- смол силикагелевых	14,7	25,5	18,0	37,0	ИХН СО РАН
- асфальтенов	0,2	0,4	8,1	8,5	ФР.1.31.2011.10353
Начало кипения (НК), °С	90	350	140	350	ГОСТ 11011-85

* - данные показатели не определялись.

Структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов НО представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных их нефтяных остатков [84]

Параметр	Образцы нефтяного остатка			
	Асфальтены		Смолы	
	ЗНО	УНО	ЗНО	УНО
Средняя молекулярная масса, а.е.м.				
ММ	1800	2280	850	585
Число атомов в средней молекуле				
С	129,45	162,28	55,67	41,57
Н	178,39	189,77	80,87	49,91
N	2,46	2,08	0,82	0,64
S	0,06	2,44	0,12	0,51
O	1,91	2,14	5,33	0,66
Н / С	1,38	1,17	1,45	1,20
Распределение атомов С, %				
fa	36,1	45,0	25,6	29,8
fn	20,7	38,8	29,1	63,9
fp	43,2	16,1	45,3	6,3
Среднее число блоков в молекуле				
ma	3,3	4,9	1,6	1,5
Параметры средних структурных блоков				
К _о *	5,4	6,5	4,6	7,7
К _а *	3,5	3,6	2,2	1,9
К _н *	1,9	2,9	2,4	5,8
С*	39,1	33,1	33,9	28,3
С _а *	14,1	14,9	8,7	8,2
С _н *	8,1	12,9	9,9	17,2
С _п *	16,9	5,3	15,4	1,8
С _α *	4,2	4,5	3,8	4,3
С _γ *	2,5	1,6	2,6	1,7

Особенностью остатка, полученного из нефти Зуунбаян, является высокое содержание нормальных алканов (около 26,4 мас. %), смол (около 25,5 мас. %) и низкое содержание асфальтенов (всего 0,4 мас. %), так же данный остаток характеризуется низким содержанием серы. Благодаря высокому содержанию нормальных алканов (26,4 мас. %) из которых на С₁₇₊ приходится более 15 мас. % и смол (25,5 мас. %) с высоким содержанием насыщенных структур (более 74 мас. %), возможно получение дополнительных количеств дистиллятных фракций при термической переработке данного сырья.

Остаток Усинской нефти (УНО) в сравнении с остатком нефти Зуунбаян (ЗНО) характеризуется более высокой плотностью и низким отношением Н / С, высоким содержанием серы, смол и асфальтенов, при этом имеет очень низкое содержание нормальных алканов и

твёрдых парафинов. Также УНО имеет более высокое значение показателя коксумости, чем у ЗНО. Смолы и асфальтены УНО (таблица 2.2) характеризуются более высоким содержанием ароматических структур и низким отношением Н / С.

Крекинг добавки

В работе исследовалось влияние крекинг-добавок на состав продуктов крекинга нефтяных остатков. В качестве крекинг-добавки использовалось нерафинированное подсолнечное масло, характеристики которого приведены в таблице 2.3 [84].

Таблица 2.3 – Физико-химические характеристики подсолнечного масла [84]

Показатели	Значения	Метода анализа
Плотность при 20 °С, кг/м ³	920,7	ГОСТ 3900-85
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	63,68	ГОСТ 33-2000
Йодное число, г I ₂ /100 г	34,02	ГОСТ 2070-82
Кислотное число, мг КОН/г	0,79	ГОСТ 5985-79
Коксумость по Конрадсону, мас. %.	0,32	ГОСТ 19932-99
Зольность, мас. %	0,014	ГОСТ 1461-75
Элементный состав, мас. %:		Анализатор CHNOS VARIO EL CUBE
С	77,56	
Н	10,70	
N	0,49	
O	11,25	
S	0,01	
*Содержание жирных кислот, мас. %:	84,2	ГОСТ 30623-2018
Пальмитиновая (C ₁₆ :0)	6,0	
Стеариновая (C ₁₈ :0)	4,4	
Олеиновая (C ₁₈ :1)	12,3	
Линолевая (C ₁₈ :2)	61,5	

Наличие длинной углеводородной цепи и полярных групп в компонентах растительного масла (основным компонентом являются триглицериды) позволяет им и продуктам их деструкции (ненасыщенным жирным кислотам) выступать в роли поверхностно-активных веществ, которые потенциально могут влиять на агрегативную устойчивость нефтяного сырья, главным образом на асфальтены, что может сказываться на процессе образования твёрдых коксоподобных продуктов [85].

Выбор подсолнечного масла (ПМ), обусловлен его доступностью в РФ и относительно высоким значением индекса непредельности – таблица 2.4. Оно содержит в своём составе преимущественно олеиновую (12,3 мас. %) и линолевую (61,5 мас. %) жирные кислоты, которые содержат 1 и 2 кратные связи соответственно (таблица 2.4). Триглицериды ненасыщенных жирных кислот и образованные в процессе их деструкции ненасыщенные жирные кислоты и алкены могут вступать в реакцию с макрорадикалами, препятствуя их рекомбинации, что может замедлять образование высокомолекулярных твёрдых продуктов

(карбенов, карбоидов и т.д.) [85]. Аналогичный подход использовали авторы [56] добавляя в качестве крекинга добавки стирол.

Таблица 2.4 – Индекс непредельности различных типов масел [86]

Растительные масла	Индекс непредельности, %
Кокосовое	1,2
Рапсовое	4,7
Горчичное	6,4
Подсолнечное	9,0

Так же подсолнечное масло достаточно хорошо гомогенизируется с НО, имеет высокую температуру кипения и деструкции. По данным ТГА (рисунок 2.1), наиболее интенсивно потеря массы образца ПМ начинается при температуре выше 435 °С, обычно при этой температуре начинается и процесс висбрекинга и термического крекинга.

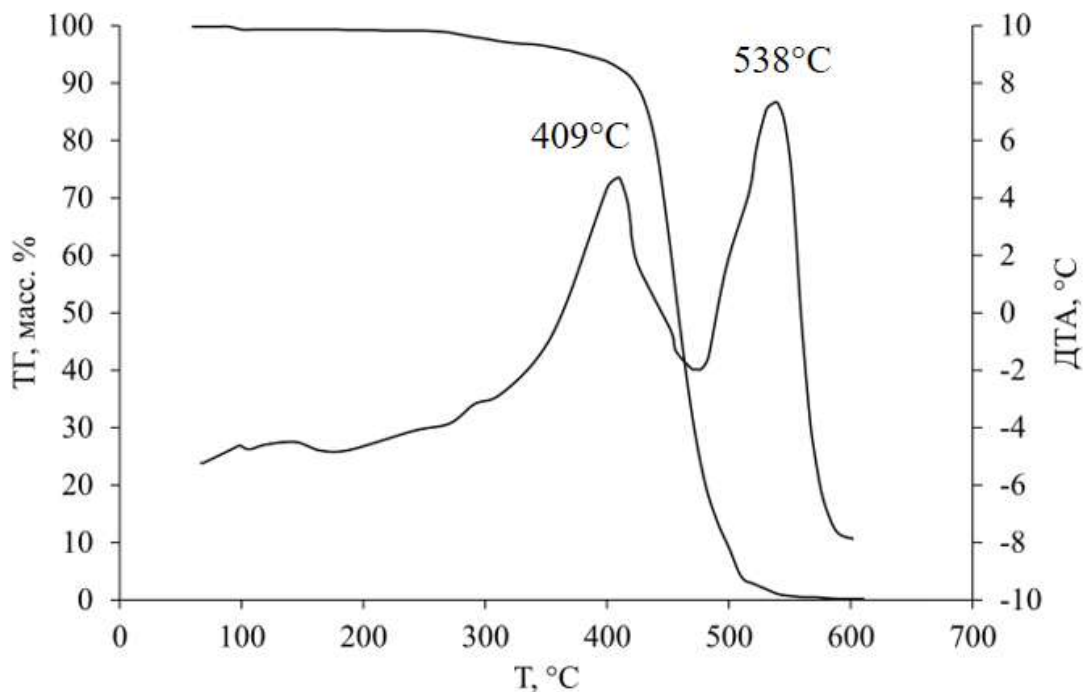


Рисунок 2.1 – ТГА-анализ подсолнечного масла

В качестве твёрдофазной крекинга добавки использовали микросферы (МС) энергетических зол, выделенные в лабораторных условиях из магнитного концентрата, который был получен при сухой магнитной сепарации летучих зол от пылевидного сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна на Березовской ГРЭС-1. Данные МС и их характеристики были предоставлены нам коллегами из ФИЦ КНЦ СО РАН (Аншиц А.Г., Шаронова О.М. и др.). Схема выделения фракций магнитных микросфер из концентратов описана в работе [87]. На основании ранее проделанных работ [7,8] прокаленные микросферы вводили в реакционную массу в количестве 10,0 мас. %.

Выбор МС обусловлен тем, что они содержат железооксидные фазы, представленные в основном ферритовой шпинелью и гематитом [8], которые могут инициировать деструкцию

высокомолекулярных компонентов. Из литературных данных известно, что катализаторы на основе оксидов железа, как синтетические, так и техногенного или рудного происхождения, проявляют активность в процессах паро- и гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья [88–91].

В работе использовалась фракция микросфер $-0,4+0,2$, характеристики которой представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Физико-химические характеристики микросфер энергетических зол, выделенных из магнитного концентрата летучих зол пылевидного сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна на Березовской ГРЭС-1 [8]

Показатели	Значения
Химический состав, мас. %:	
Fe ₂ O ₃	86,04
CaO	9,37
SiO ₂	3,20
Al ₂ O ₃	1,64
MgO	0,64
Na ₂ O	0,19
TiO ₂	0,15
MnO	0,12
K ₂ O	0,07
Удельная поверхность, м ² /г	0,22
Фракция, мм	$-0,40+0,20$
Насыпная плотность, г/см ³	1,88

Ферросферы являются одной из наиболее распространенных разновидностей микросфер в летучих золах от пылевидного сжигания угля на тепловых станциях. Формирование их глобулярной структуры происходит в результате термохимических превращений минеральных форм угля с образованием капель высокожелезистых расплавов сложного (FeO-CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃) макроэлементного состава, частичной кристаллизации и окисления отдельных фаз при их охлаждении. Физико-химические характеристики ферросфер, морфологические типы, возможные способы их выделения из зол уноса от сжигания углей, их применение отражены в работе [87,92].

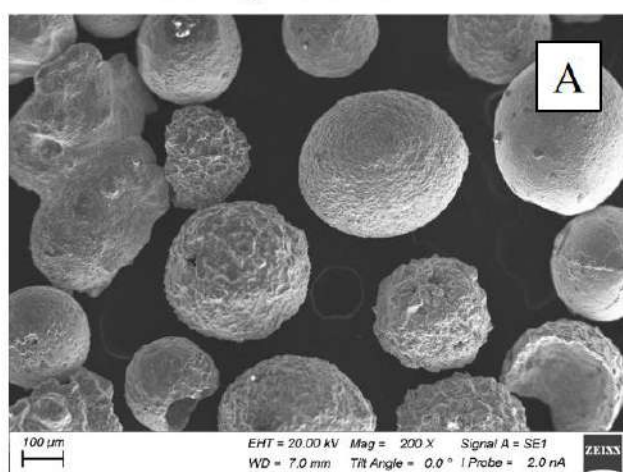
Перед проведением крекинга МС нагревали до 800 °С и выдерживали при данной температуре 2 часа на воздухе для перевода оксидов железа в основном представленными в форме Fe₃O₄ в гематит (α -Fe₂O₃). В таблице 2.6 представлен фазовый состав исходных МС и после прокаливания, характеристики были предоставлены коллегами из ФИЦ КНЦ СО РАН (Аншиц А.Г., Шаронова О.М. и др.), исследовались на приборах ТГ-ДТА/ДСК 449 с/4 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром (NETZSCH, Германия) и сканирующим электронным микроскопом с энергодисперсионным спектрометром ТМ-1000 (Hitachi, Япония) [8]. В исходных микросферах доля гематита составляла 10,1 мас. %, после прокаливании доля гематита увеличивалась в 6 раз и составляла 61,8 мас. %.

Таблица 2.6 – Содержание фаз в составе микросфер [8]

Образец	Содержание фаз (мас. %)		
	ферритовая шпинель	гематит	остаток
Исходные микросферы	64,7	10,1	25,2
После прокаливания при 800 °С	12,3	61,8	25,9

Для исходных и прокаленных МС так же были получены снимки методом СЭМ, данные представлены на рисунке 2.2. Не прокаленные микросферы, находящиеся преимущественно в форме магнетита, имеют более неровную и неоднородную поверхность частиц (рисунок 2.3). Так же из снимков видно, что прокаливание МС при 800 °С не приводит к их разрушению.

Не прокаленные



Прокаленные

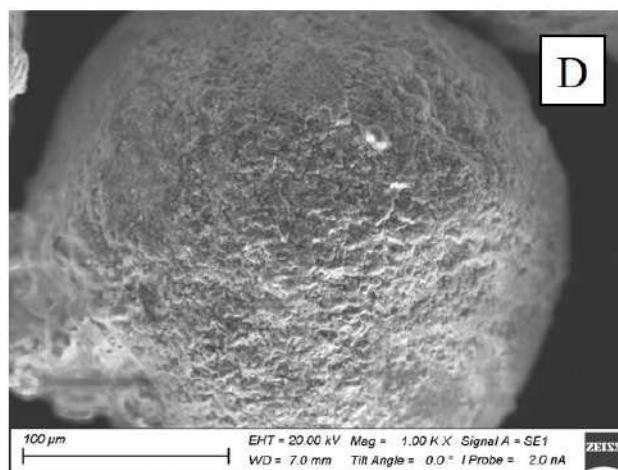
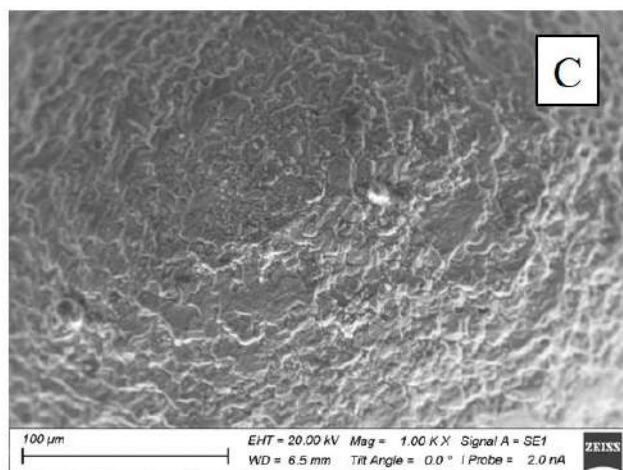
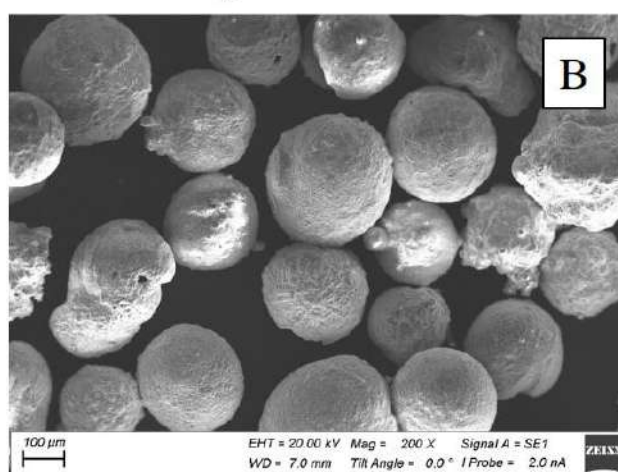


Рисунок 2.2 – Изображения микросфер до (А, С) и после (В, D) прокаливания при 800°С

2.2 Методы исследования

2.2.1 Крекинг нефтяных остатков

Крекинг образцов НО проводили в автоклаве объемом 12 см³, оснащенным карманом для термопары, краном высокого давления и манометром (рисунок 2.3).

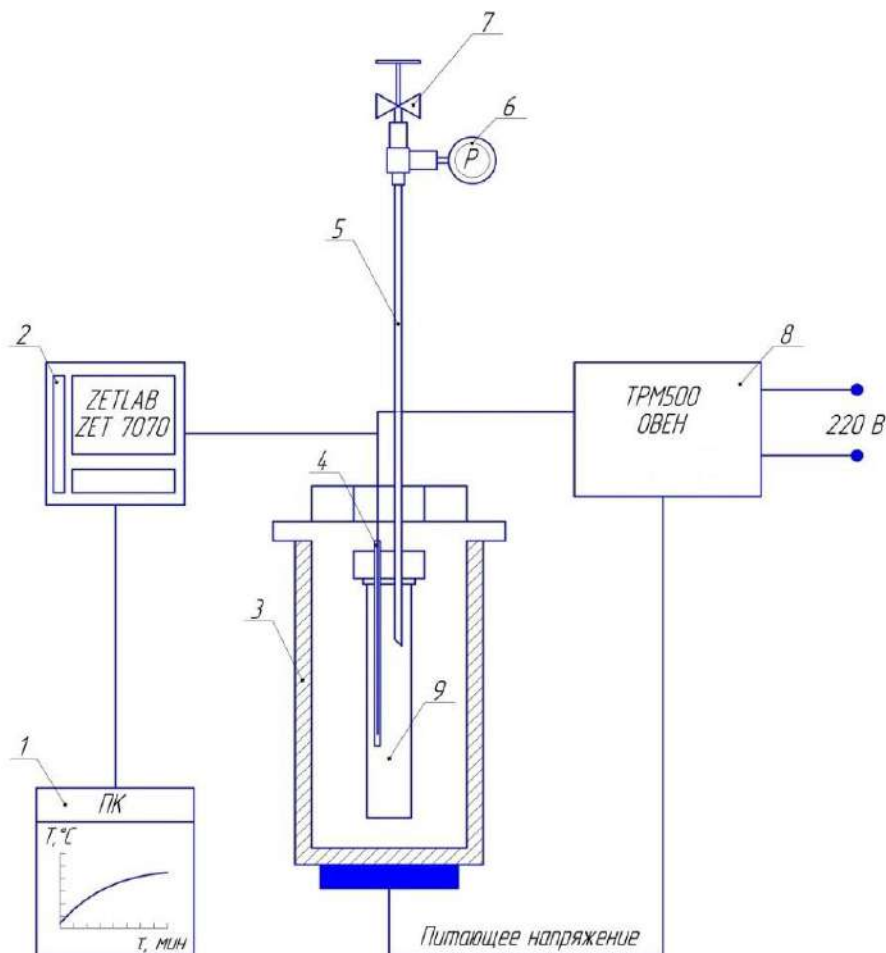


Рисунок 2.3 – Установка для проведения крекинга

1 – Персональный компьютер, 2 – Преобразователь интерфейса, 3 – Печь, 4 – Термопара, 5 – Газоотводная трубка, 6 – Манометр, 7 – Кран, 8 – Терморегулятор, 9 – Реактор

Подсолнечное масло добавляли к НО в количестве от 2 до 10 мас. %, для лучшей гомогенизации компоненты нагревали (не выше 90 °С) и перемешивали полученную смесь. В реактор загружали 6 г сырья (исходные НО или смесь НО + ПМ), герметично закрывали и продували азотом, эксперимент проводили при температуре от 400 до 500 °С и продолжительности процесса от 30 до 120 минут.

Были проведены эксперименты (крекинг) со следующими составами исходного сырья:

- Исходные НО,
- Исходное ПМ,

- Смесь: НО + ПМ (содержание ПМ от 2 до 10 мас. %),
- НО + МС (содержание МС – 10 мас. %),
- ПМ + МС (содержание МС – 10 мас. %),
- Смесь: НО + ПМ + МС (содержание ПМ в смеси НО + ПМ – 8 мас. %, МС – 10 мас. %).

МС – 10 мас. %).

По завершении времени крекинга, реактор быстро охлаждали погружая в дистиллированную воду. Далее проводили разделение продуктов крекинга по схеме, представленной ниже – рисунок 2.4.

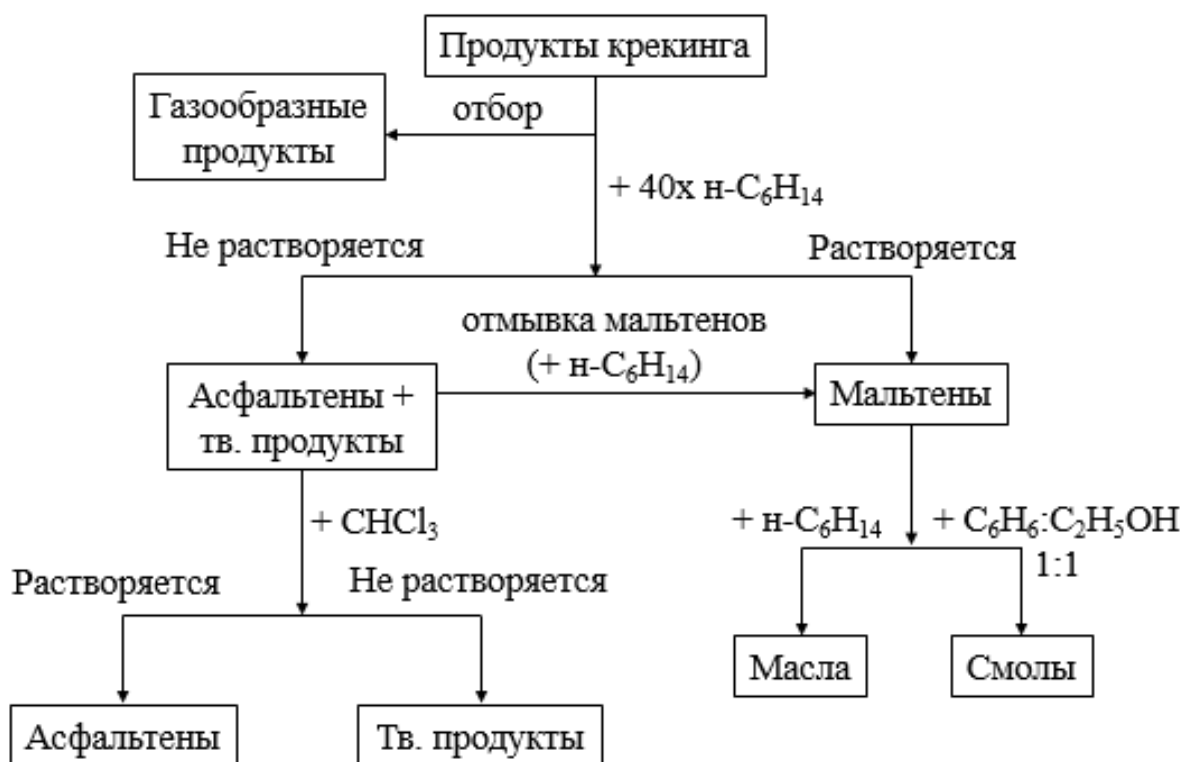


Рисунок 2.4 – Схема разделения продуктов крекинга

Газообразные продукты отбирали в специальные емкости для сбора газа с помощью газоотводной трубки, после чего состав газа анализировался методом газовой хроматографии. Выход газообразных продуктов определяли по разнице масс реактора до начала крекинга и после отбора газообразных продуктов. Часть жидких продуктов отбиралась в пенициллиновый флакон для термогравиметрического анализа. Далее разделяли жидкие и твёрдые продукты.

2.2.2 Получение нефтяных остатков

Нефтяные остатки получали на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85, отбирая фракции, выкипающие до 350 °С. Максимальная температура куба аппарата АРН-2 в процессе разгонки достигала 280 °С при отборе фракции 170-180 °С и атмосферном давлении, последующие

фракции (в соответствии с ГОСТ 11011) отбирали под вакуумом и более низких температурах куба. Фракции, выкипающие от 180 до 320 °С, отбирали при остаточном давлении $1,6 \cdot 10^3$ Па, что соответствует фактической температуре 65-180 °С и температуре куба 145-260 °С. Фракции 320-350 °С отбирали при остаточном давлении $2,7 \cdot 10^2$ Па, что соответствует фактической температуре 143-167 °С и температуре куба 203-227 °С соответственно.

2.2.3 Определение вещественного состава

Определение вещественного состава проводили по стандартной методике определения массовой доли смолисто-асфальтеновых веществ (СТО 1246-2011). Навеску нефтяного остатка или продуктов крекинга разбавляли 40-кратным по массе количеством *n*-гексана и тщательно перемешивали. Для осаждения асфальтенов смесь оставляли стоять в темном месте на 24 часа. Далее раствор пробы в *n*-гексане фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Затем осадок при помощи *n*-гексана промывали до тех пор, пока растворитель не будет стекать прозрачным и после испарения на фильтровальной бумаге не останется масляного пятна. Полученный фильтрат содержит мальтены – смолы и масла.

После отделения основной массы мальтенов фильтр сворачивали, помещали в аппарат Сокслета для горячей экстракции соосажденных смол и масел *n*-гексаном. Экстрагированные смолы и масла объединяли с фильтратом, получившемся при фильтровании раствора через бумажный фильтр. Для извлечения асфальтенов с бумажного фильтра проводили их экстрагирование хлороформом, полученный раствор асфальтенов отгоняли на роторном испарителе. После этого переносили асфальтены в бюкс и сушили сначала при комнатной температуре, а затем в вакуумном шкафу при температуре не более 60 °С.

Масла и смолы, входящие в состав мальтенов, разделялись методом жидкостно-адсорбционной хроматографией, где в качестве неподвижной фазы использовался силикагель, а в качестве подвижной – растворитель (*n*-гексан для масел, смесь этанол : бензол (1:1) для смол).

Выделенные высокомолекулярные вещества (смолы, асфальтены, твёрдые вещества) далее также анализировались различными методами, указанными ниже.

2.2.4 Анализ газообразных продуктов крекинга

Состав газообразных продуктов, образующиеся при крекинге НО определяли по ГОСТ 31371.7 – 2008, анализ проводили газохроматографическим методом на хроматографе Кристалл-5000, оснащённом детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Водород, кислород и азот определяли на колонке, наполненной цеолитом NaX (фракция 80-100 меш, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм) с применением детектора по теплопроводности (ДТП). Скорость газа-носителя (аргона) – 30 см³/мин. Углеводороды C₁-C₆ разделяли на колонке, наполненной полимерным сорбентом Porapak R (фракция 80 – 100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм), детектор – ПИД. Скорость газа-носителя (гелия) – 30 см³/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170 °С со скоростью нагрева 5 град/мин.

Количественный анализ газа проводили методом внутренней нормализации на основе площадей пиков при полном элюировании всех компонентов испытуемого газа.

2.2.5 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ образцов выполняли на дериватографе «Q-1000» фирмы «МОМ» (Будапешт). Навеску образца брали в количестве 100 мг, вносили в тигель и нагревали от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве инертной среды использовали гелий.

В течение нагрева регистрировали изменение массы образца. По полученной зависимости строился график потери массы от температуры, по которому оценивали содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга и термическую стабильность образцов.

2.2.6 Спектроскопия протонного магнитного резонанса

ПМР-спектры смол и асфальтенов получены с использованием Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-AV-600 при температуре 60 °С. Для исследования готовили 10 мас. % растворы образцов в дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Результаты интегрирования спектров экстраполировали к бесконечному разбавлению для устранения ошибок, вызываемых ассоциацией и пространственной организацией молекул [93].

На основе данных ПМР спектров исследуемых образцов устанавливали относительные доли протонов в различных структурных фрагментах: в ароматических циклах (H_{ар}), содержащихся в группах СН-, СН₂-, СН₃-, находящихся в α- с ароматическими (H_α), протоны групп СН- и СН₂-, занимающих иные структурные положения в насыщенных фрагментах молекул обозначаются, как H_β в алкильных цепях и нафтеновых циклах и удаленные от ароматического ядра метильные группы (СН₃) – H_γ [94].

2.2.7 Элементный анализ

Элементный состав смол и асфальтенов определялся с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Предел обнаружения элемента – менее 0,01 мас. %.

2.2.8 Определение молекулярной массы

Молекулярные массы смол и асфальтенов определяли криоскопическим методом на приборе для определения молекулярной массы «Крион», разработанном и изготовленном в ИХН СО РАН. В качестве растворителя используется нафталин, температура нагревающего элемента – 82 °С. Время растворения анализируемого вещества в нафталине – 45-60 мин. Время, выдерживаемое для расплавления растворителя – 15 мин, между повторными измерениями – 15 мин. Все процедуры измерения повторяются до 3-х сходящихся значений.

Ошибка в определяемых величинах молекулярных масс не превышает 2 % для веществ с молекулярной массой 500-1000 а.е.м. и не более 5 % для соединений с молекулярной массой 1000-1500 а.е.м. при концентрации исследуемых веществ не более 0,5 мас. %. Данный метод является достаточно точным, наиболее распространенным и доступным. Другие методы (вискозиметрия, осмометрия, ультрацентрифугирование, метод молекулярной пленки, эбуллиоскопия, светорассеяние и др.) дают завышенные значения молекулярных масс из-за протекающих процессов ассоциации смол и асфальтенов [95–98].

2.2.9 Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Структурно-групповой анализ – это расчётный метод параметров средних молекул высокомолекулярных соединений [99]. Расчёт производится на основе данных о средней молекулярной массе, ПМР-спектроскопии и элементном анализе вещества, с учётом ряда допущений [99].

Для описания структурно-групповых характеристик средних молекул смол и асфальтенов, в данной работе используется следующий набор параметров:

- средняя молекулярная масса (ММ);
- число атомов (С, Н, S, N, O) в средней молекуле, и отношение Н / С;

- общее количество кольцевых структур (Ko), количество ароматических (Ka) и насыщенных (Kn) колец;
- распределение атомов С (принадлежность к ароматическим, нафтеновым и парафиновым структурам), выраженное в %;
- число углеродных атомов разного типа (ароматический Ca, нафтеновый Cn, парафиновый Cp) в средней молекуле; атомов, связанных с ароматическими структурами в α -положениях Ca, и γ -положениях C γ ;
- среднее число блоков в молекуле (ma);
- параметры средних структурных блоков, отмеченные знаком * (Ko*, Ka*, Kn*, C*, Ca*, Cn*, Cp*, Ca*, C γ *);

Данный набор позволяет достаточно хорошо охарактеризовать структуру средней молекулы высокомолекулярного соединения.

2.2.10 Рентгеноструктурный анализ асфальтенов и твёрдых коксоподобных продуктов

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Discover D8 (фирма Bruker, Германия), в интервале углов $2\theta = 6-89^\circ$ в монокроматическом CuK α -излучении. Время накопления импульсов – 2 с, длина волны – 1,54056 Å. Образцы асфальтенов и твёрдых коксоподобных продуктов исследовались в выделенном из образцов порошкообразном состоянии. Дифрактограммы обрабатывались с помощью программ Origin Pro 8 и DIFFRAC EVA v1.3 (Bruker-AXS). Для примера, на рисунке 2.5 представлена дифрактограмма асфальтенов выделенных из продуктов крекинга УНО.

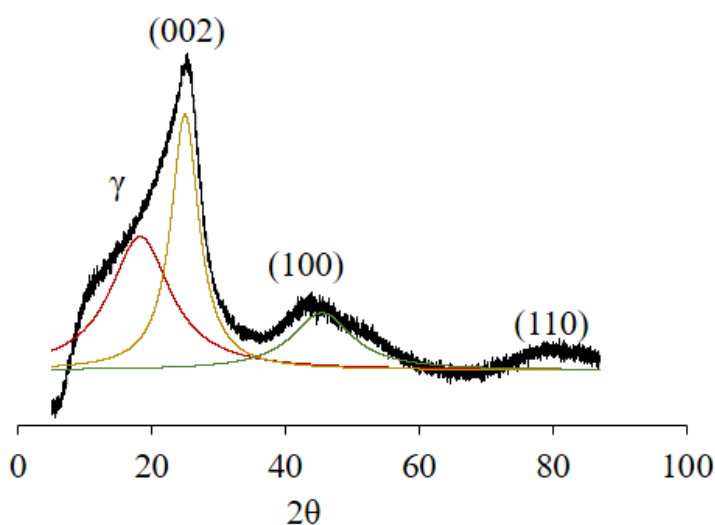


Рисунок 2.5 – Дифрактограмма асфальтенов выделенных из продуктов крекинга УНО

Суть анализа строится на пачечной модели асфальтенов предложенной Йеном и др. [27,28].

Расчёт параметров проводился по следующим формулам [27,100–102]:

- Межслоевые расстояния в пачках dm , Å:

$$dm = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}, \text{ где } \sin\theta_{002} - \text{ синус угла полосы } 002$$

- Расстояние между насыщенными фрагментами молекул, dr , Å :

$$dr = \frac{5\lambda}{8\sin\theta_{\gamma}}, \text{ где } \lambda - \text{ длина волны рентгеновского излучения, } \text{Å}$$

- Средняя толщина пачек, Lc , Å:

$$Lc = \frac{0.92\lambda}{B_{1/2(002)}\cos\theta_{002}}, \text{ где } B_{1/2(002)} - \text{ ширина на половине высоты полосы } 002$$

- Среднее количество слоев в пачке, M :

$$M = \frac{Lc}{dm} + 1$$

- Средний диаметр плоских ароматических фрагментов молекул в пачке, La , Å:

$$La = \frac{1.84\lambda}{B_{1/2(100)}\cos\theta_{100}}, \text{ где } B_{1/2(100)} - \text{ ширина на половине высоты полосы } 100$$

- Количество ароматических колец в слое, Na :

$$Na = \frac{La}{2.667}$$

- Фактор ароматичности, f_a^{XDR} (доля ароматического углерода):

$$f_a^{XRD} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}}, \text{ где } A_{002} \text{ и } A_{\gamma} - \text{ площади полосы } 002 \text{ и } \gamma$$

Как правило, параметр f_a^{XDR} , определяемый методом XRD имеет меньшее значение, по сравнению с соответствующим значением, полученным с помощью ^{13}C NMR, и не отражает истинное значение фактора ароматичности [32,103], т.к. расчёт f_a^{XDR} основан на кластере ароматического углерода в пачке, а не на основе всего ароматического углерода [103].

Также стоит отметить, что ввиду сложности структур анализируемых образцов (асфальтенов, твёрдых продуктов крекинга), анализ условно называется рентгеноструктурным, т.к. здесь не представляются параметры элементарных ячеек, какие обычно получают этим методом. Получаемые данные характеризуют не элементарную ячейку, а среднюю структуру блока образца, анализируемого на поверхностных уровнях.

2.2.11 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре NICOLET 5700 в области 400-4000 cm^{-1} . ИК-спектры твёрдых продуктов получены в смеси с КВт в соотношении 2/300 (мг/мг), спектры смол и нефтяных остатков получали в плёнке. Дальнейшую обработку ИК- спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo

Nicolet Corporation. Значения нормированных оптических плотностей (Δ) рассчитывали относительно оптической плотности полосы поглощения 1440 см^{-1} , которая соответствует поглощению валентных колебаний С-Н связей в алифатических цепочках, для определенных волновых чисел (ν), соответствующих каким-либо функциональным группам [104,105]:

$\Delta = D\nu/D_{1440}$, где $D\nu$ – оптическая плотность полосы, при соответствующем волновом числе ν .

2.2.12 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

Для изучения поверхности твёрдых продуктов крекинга использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследование проводили на электронном сканирующем микроскопе Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac с аналитическим EDS+EBSD комплексом. Также, исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН, на растровом электронном микроскопе «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия).

Глава 3. Оценка влияния добавки подсолнечного масла на нефтяные остатки

3.1 Оценка влияния подсолнечного масла на термическую деструкцию нефтяных остатков и их компонентов

Методом ТГА исследована термическая стабильность следующих образцов: исходные нефтяные остатки (НО); масла (М), смолы (С) и асфальтены (А), выделенные из нефтяных остатков; исходное подсолнечное масло, а также смеси нефтяных остатков, смол, асфальтенов и масел с подсолнечным маслом. Подсолнечное масло (ПМ) для приготовления смесей добавляли к образцам в количестве 10 мас. % при температуре 90 °С и перемешивании, затем для ТГА отбирали пробу в тигель в количестве 100 мг, анализ проводился в среде гелия. Схема экспериментов представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Образцы исследованные методом ТГА

П.п.	Объекты исследования
1	Исходное ПМ
2	Исходный УНО
3	Масла из УНО
4	Смолы из УНО
5	Асфальтены из УНО
6	Смесь: УНО + ПМ
7	Смесь: масла из УНО + ПМ
8	Смесь: смолы из УНО + ПМ
9	Смесь: асфальтены из УНО + ПМ
10	Исходный ЗНО
11	Масла из ЗНО
12	Смолы из ЗНО
13	Асфальтены из ЗНО
14	Смесь: ЗНО + ПМ
15	Смесь: масла из ЗНО + ПМ
16	Смесь: смолы из ЗНО + ПМ
17	Смесь: асфальтены из ЗНО + ПМ

Данные ТГА фиксировали до температуры 700 °С, т.к. для большинства образцов при дальнейшем повышении температуры существенных изменений в потере массы образца не

наблюдалось. На рисунке 3.1 представлены пример кривых ТГА образцов остатка Усинской нефти (УНО), его компонентов и приготовленных смесей. На основании данных ТГА подсолнечного масла, НО и компонентов НО (А, С, М) для их смесей построили теоретические кривые по правилу аддитивности, на рисунке 3.1 и 3.2 эти кривые обозначены «теория». Теоретические данные описывают процесс термической деструкции без учёта взаимного влияния компонентов смесей друг на друга.

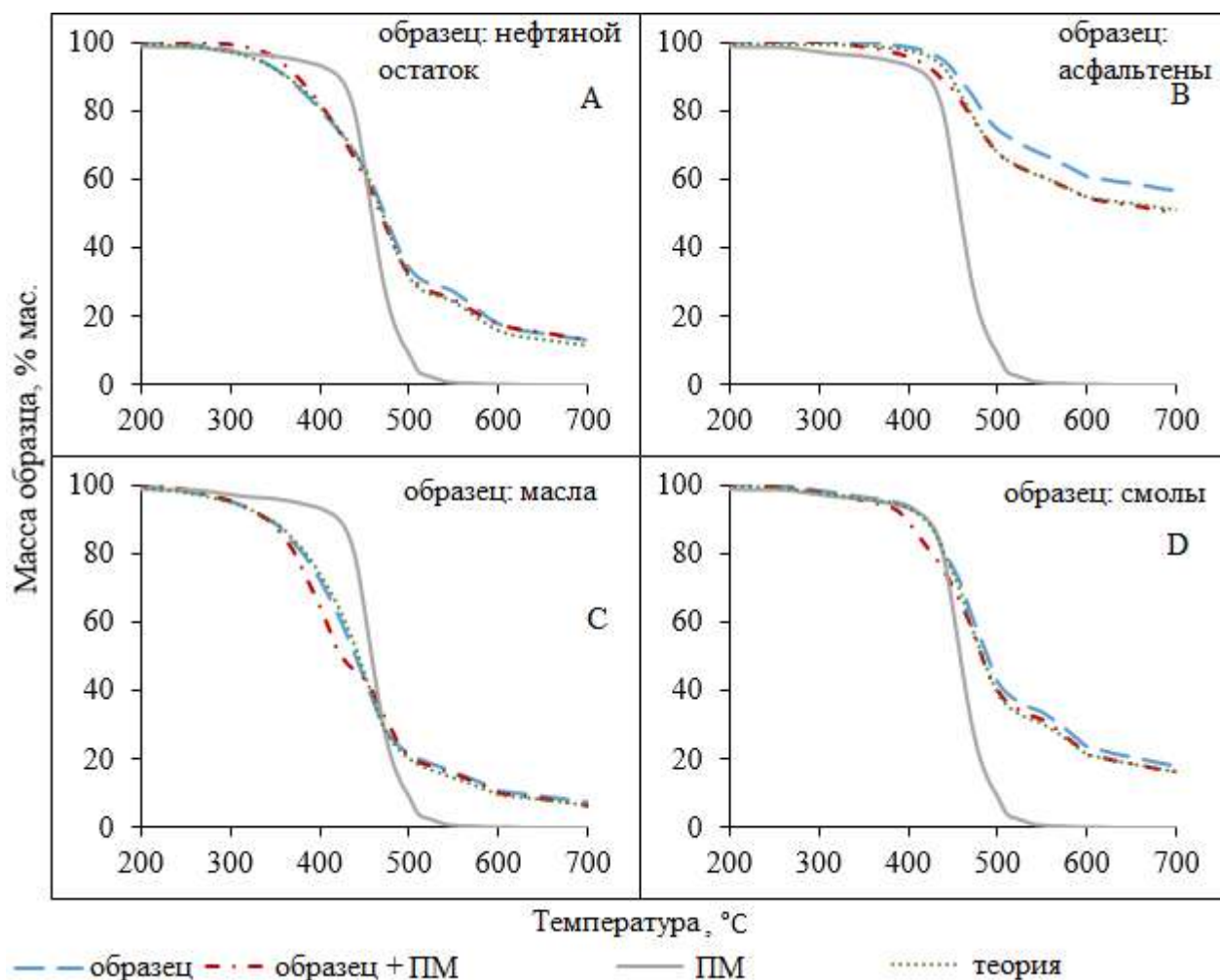


Рисунок 3.1 – Кривые потери массы образцов УНО и его компонентов: нефтяной остаток (А); асфальтены (В); масла (С); смолы (D)

Полученные экспериментальные ТГ-кривые потери массы смесей УНО и его компонентов: УНО + ПМ, М + ПМ, С + ПМ и А + ПМ смещаются относительно «теоретической кривой» в область более низкой температуры. Для смеси: УНО + ПМ (рисунок 3.1.а) это происходит в диапазоне температур от 410 до 490 °С; для смеси А + ПМ (рисунок 3.1.б) от 320 до 485 °С; для смеси М + ПМ (рисунок 3.1.с) от 300 до 455 °С; для смеси С + ПМ (рисунок 3.1.д) от 230 до 470 °С. В указанных температурных диапазонах потеря массы смесей протекает более интенсивно, что объясняется влиянием компонентов ПМ

(триглицеридов жирных кислот) и продуктов деструкции ПМ (главным образом, это ненасыщенные жирные кислоты и олефины) на процессы крекинга компонентов НО.

На рисунке 3.2 представлены ТГ-кривые потери массы ЗНО, его компонентов и приготовленных смесей. Для ЗНО и его компонентов, происходит сдвиг ТГ-кривой в область более низких температур в интервале (350-500 °С). Наиболее заметно влияние ПМ для смол, в интервале температур от 350 до 450 °С, кривая отображающая потерю массы смеси (С + ПМ) смещается заметно ниже «теоретической кривой». Это означает, что добавка ПМ, как и для УНО может влиять на процесс термической деструкции компонентов ЗНО.

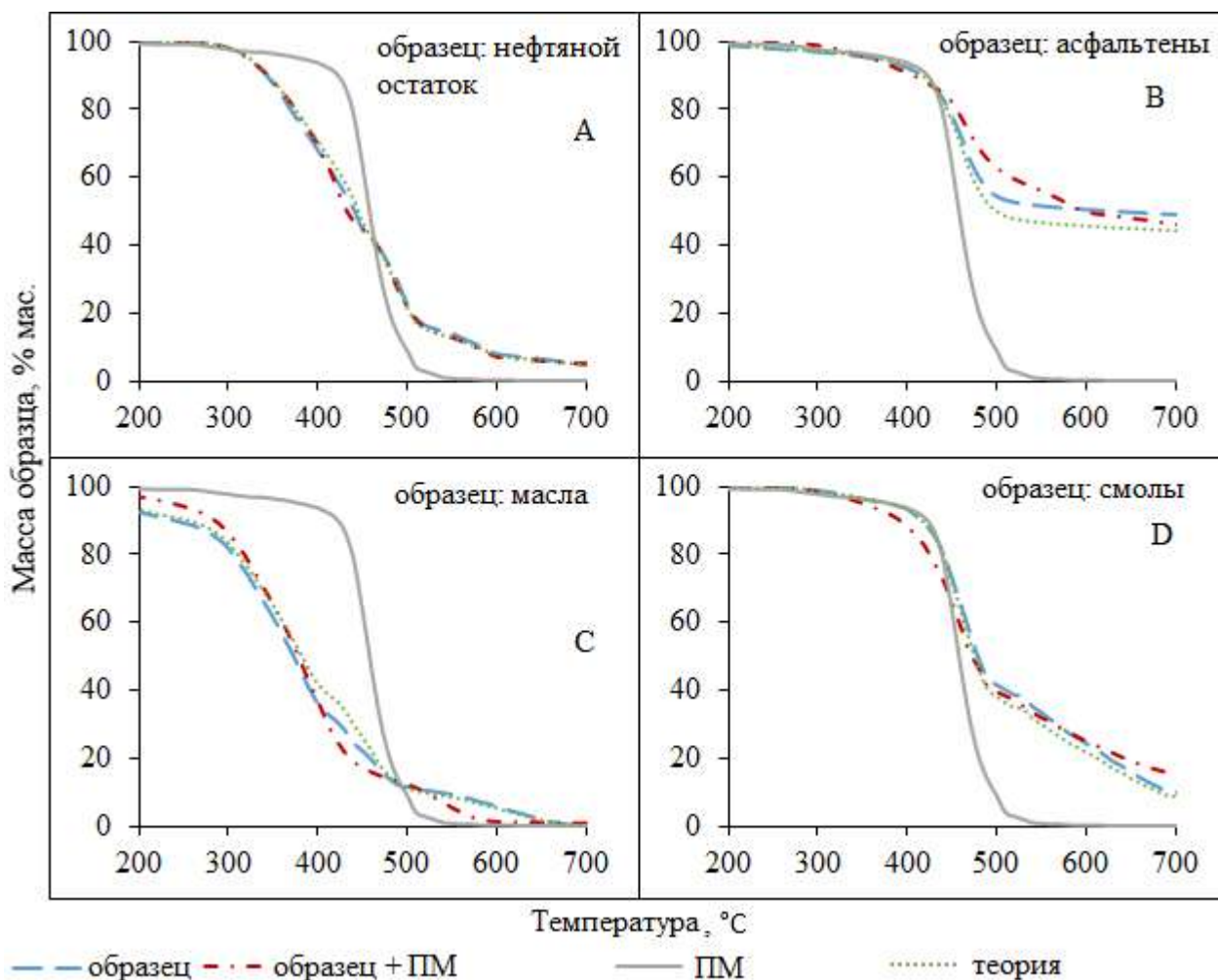


Рисунок 3.2 – Кривые потери массы образцов ЗНО и его компонентов: нефтяной остаток (А); асфальтены (В); масла (С); смолы (D)

Так же на основании данных ТГА было определено количество твёрдых продуктов, образующихся в тигле при достижении температуры 700 °С, выход коксоподобного остатка представлен в таблице 3.2. При анализе образца УНО образуется около ~ 12,9 мас. % твёрдых коксоподобных продуктов; при крекинге масел УНО ~ 7,3 мас. %; для смол УНО это значение ~ 18,1 мас. %; для асфальтенов УНО ~ 56,8 мас. %. При термическом анализе ЗНО и его компонентов выход коксоподобного остатка ниже чем у УНО, что обусловлено особенностью

состава, в УНО и его компонентах преобладают ароматические структуры, которые более склонны к «конденсации».

Из таблицы видно, что введение ПМ в ряде случаев позволяет снизить выход коксоподобного остатка, наиболее заметно снижение выхода остатка наблюдается при анализе асфальтенов.

Таблица 3.2 – Выход коксоподобного остатка (в мас. %) при температуре 700 °С

Образец	Выход коксоподобного остатка, мас. %			
	Исходный НО	Компоненты НО		
		Асфальтены	Масла	Смолы
Остаток нефти месторождения Усинское и его компоненты				
Исходные образцы	12,9	56,8	7,3	18,1
Смесь образец + ПМ	13,0	50,3	6,3	16,5
Остаток нефти месторождения Зуунбаян и его компоненты				
Исходные образцы	5,1	49,0	0,2	9,8
Смесь образец + ПМ	4,8	46,3	0,7	15,5

На рисунках 3.3 и 3.4 представлены кривые дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа образцов.

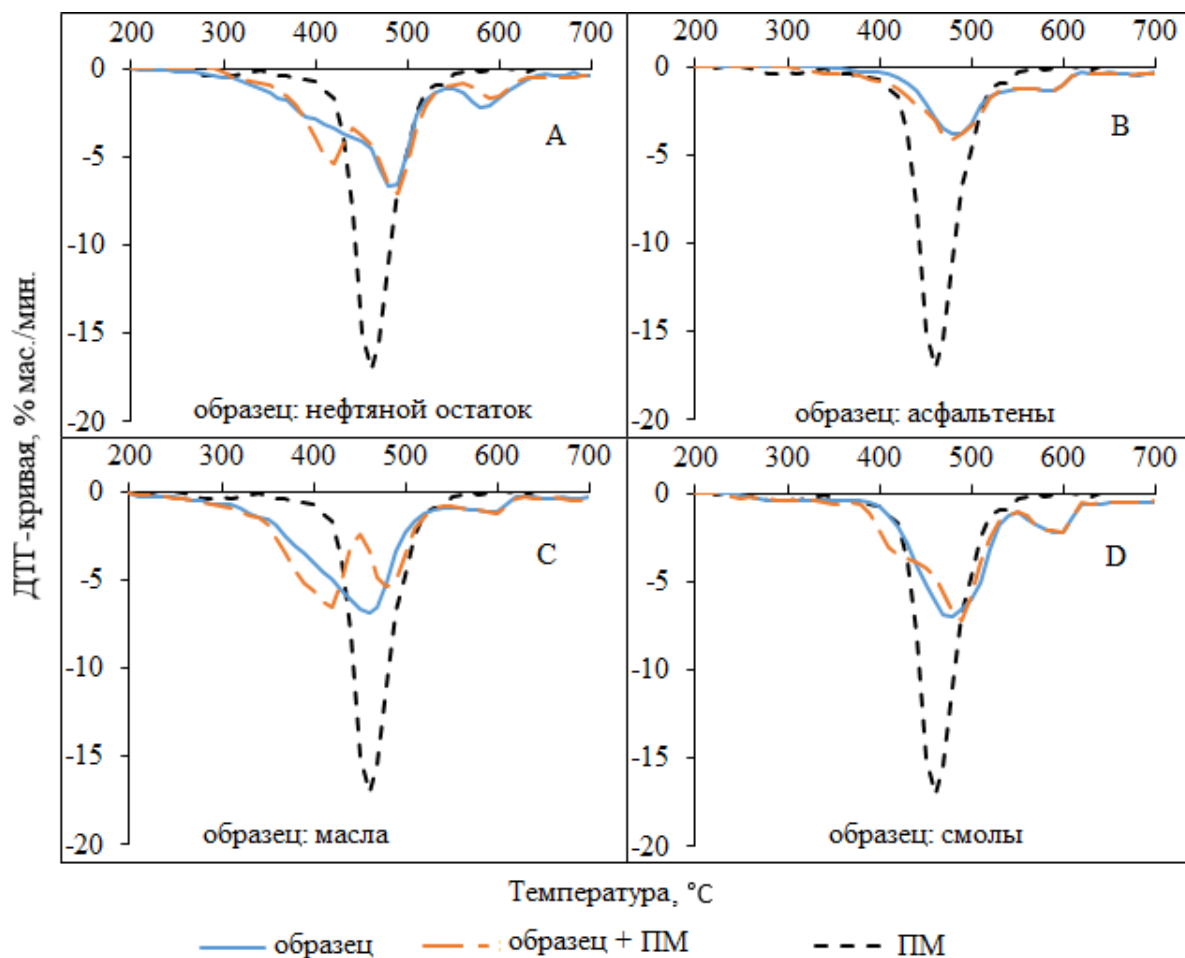


Рисунок 3.3 – Кривые дифференциального термогравиметрического анализа УНО и его компонентов: нефтяной остаток (А); асфальтены (В); масла (С); смолы (D)

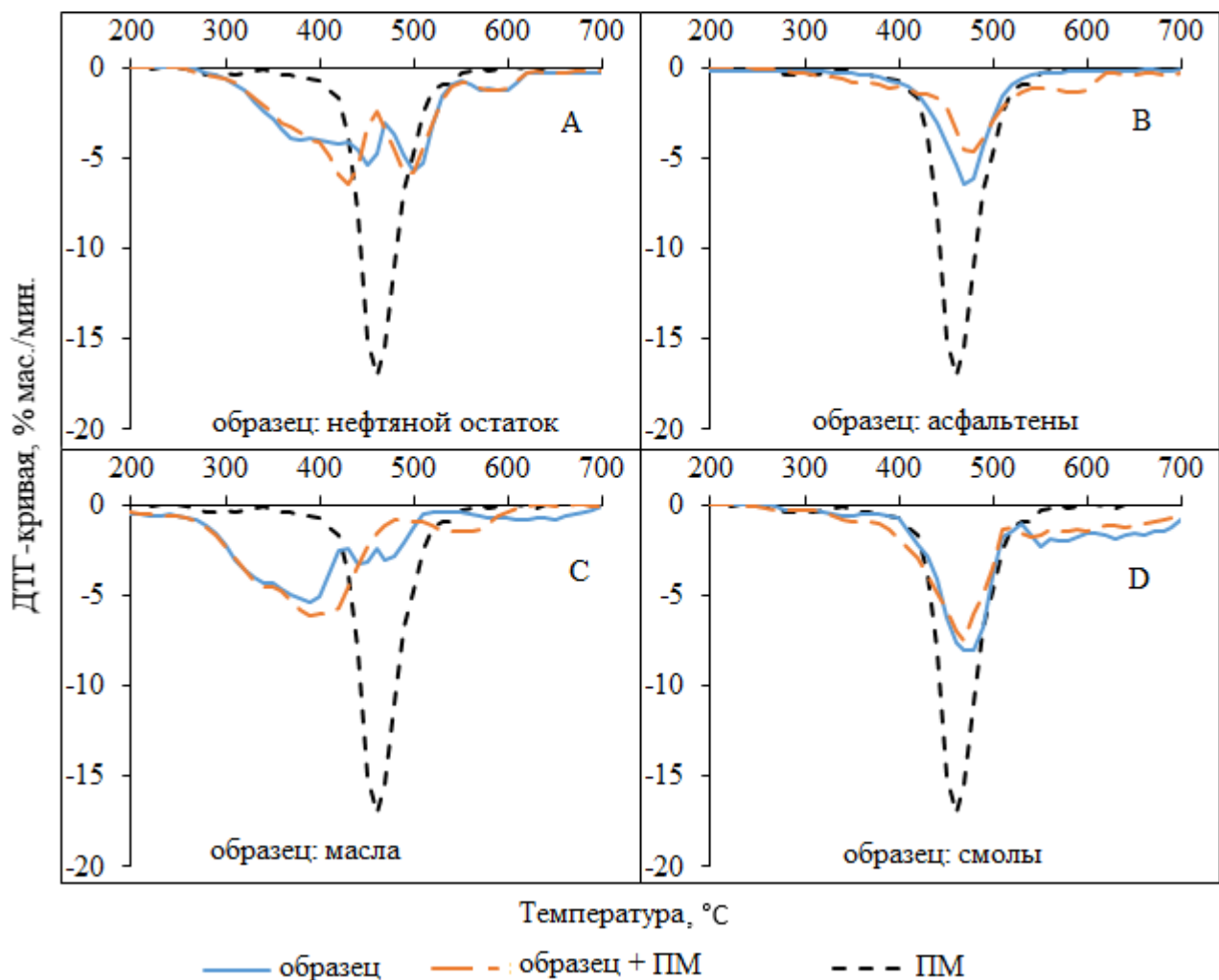


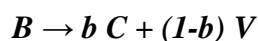
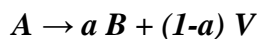
Рисунок 3.4 – Кривые дифференциального термогравиметрического анализа образцов ЗНО и его компонентов: нефтяной остаток (А); асфальтены (В); масла (С); смолы (D)

Из представленных данных следует, что деструкция смол и асфальтенов выделенных из УНО и ЗНО начинается примерно при температуре 400 °С. Наиболее интенсивно исходный УНО, а также выделенные из него смолы и асфальтены, подвергаются термической деструкции при 468-482 °С. При температуре выше 500-550 °С процесс замедляется, начинают преобладать процессы конденсации над крекингом (рисунок 3.3) [106]. Потеря массы образца масел выделенных из УНО начинается при температуре выше 300 °С, максимальная скорость разложения наблюдается при температуре $T_{\max} = 480$ °С. Исходное подсолнечное масло наиболее интенсивно разлагается при температуре $T_{\max} = 460$ °С (рисунок 3.3). Характер кривых ДТГ для образцов ЗНО и его компонентов отличается от УНО (см. рисунок 3.4 и 3.3). Масла, выделенные из ЗНО, на кривой ДТГ имеют несколько пиков, наиболее интенсивный находится в области ~ 390 °С.

На основании данных термического анализа можно сделать вывод, что добавки ПМ в НО при проведении термического крекинга могут позволить получить более высокий выход

дистиллятных фракций или снизить температуру процесса, что так же подтверждается данными наших предыдущих работ [107].

На основании полученных данных были рассчитаны кинетические параметры термической деструкции нефтяных остатков, их компонентов и смесей с подсолнечным маслом. Согласно работам [108,109], термическое разложение компонентов НО можно записать в виде модели [110,111]:



где A – исходные компоненты сырья; B – продукты термической деструкции;
 C – коксоподобные продукты; V – летучая фракция; a, b – стехиометрический коэффициент.

Согласно рассмотренной модели на первых стадиях исходные компоненты сырья A подвергается термической деструкции с образованием промежуточного продукта B и летучих веществ V , затем идёт дальнейший процесс коксования с образованием углеродного остатка C . На первых стадиях преобладают мономолекулярные реакции деалкилирования, которые могут удовлетворительно описываться уравнениями первого порядка. Вторая стадия протекает при более высоких температурах, в ходе этой стадии значительный вклад могут вносить бимолекулярные реакции конденсации.

Для расчета кажущейся энергии активации термической деструкции использовали данные ДТГ (рисунок 3.3 и 3.4) в области температур от начала разложения до максимальной скорости потери массы, с допущением, что в этом интервале преобладают процессы деалкилирования, которые возможно описать уравнениями первого порядка. Из представленных на рисунках 3.3 и 3.4 данных для исходных образцов и их смесей с ПМ в интервале температур от 380 до 480 °С есть участки, где потеря массы образцов идёт фактически линейно, и их можно описать линейно моделью реакции первого порядка, как и у авторов [108,112,113]. Так же важным допущением является: пренебрежение обратными реакциями и то, что диффузия не является лимитирующей стадией [108,114]. Из данных допущений следует – если диффузия не влияет на реакцию, энергия активации (E_a) почти постоянна при каждом значении потери массы образца [114].

Скорость потери массы описывали следующим уравнением [106,108,115–117]:

$$\frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \left[1 - \frac{V}{V_0}\right], \quad (1)$$

где V_0 – общее количество улетучившегося вещества; V – количество вещества, потерянного на момент времени t ; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, Дж/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К;

Если предположить, что стехиометрия реакции остается постоянной в выбранном интервале температур в течение процесса, уравнение (1) можно преобразовать как у авторов [108]:

$$\ln \left[\frac{dx}{dt} \right] = \ln [k_0(1-x)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

$$x = \frac{V}{V_0}, \quad (3)$$

где x – степень превращения образца; (dx/dt) – изменение степени превращения образца по времени.

По линейному уравнению (2) возможно определение значений энергии активаций E_a и предэкспоненциального множителя k_0 определив тангенса угла наклона прямой и точку пересечения с осью ординат. Для этого были построены графики зависимости $\ln[dx/dt]$ от обратной температуры $1/T$ (рисунок 3.5 и 3.6), полученные линии имели хороший коэффициент корреляции ($r^2 > 0,92-0,98$).

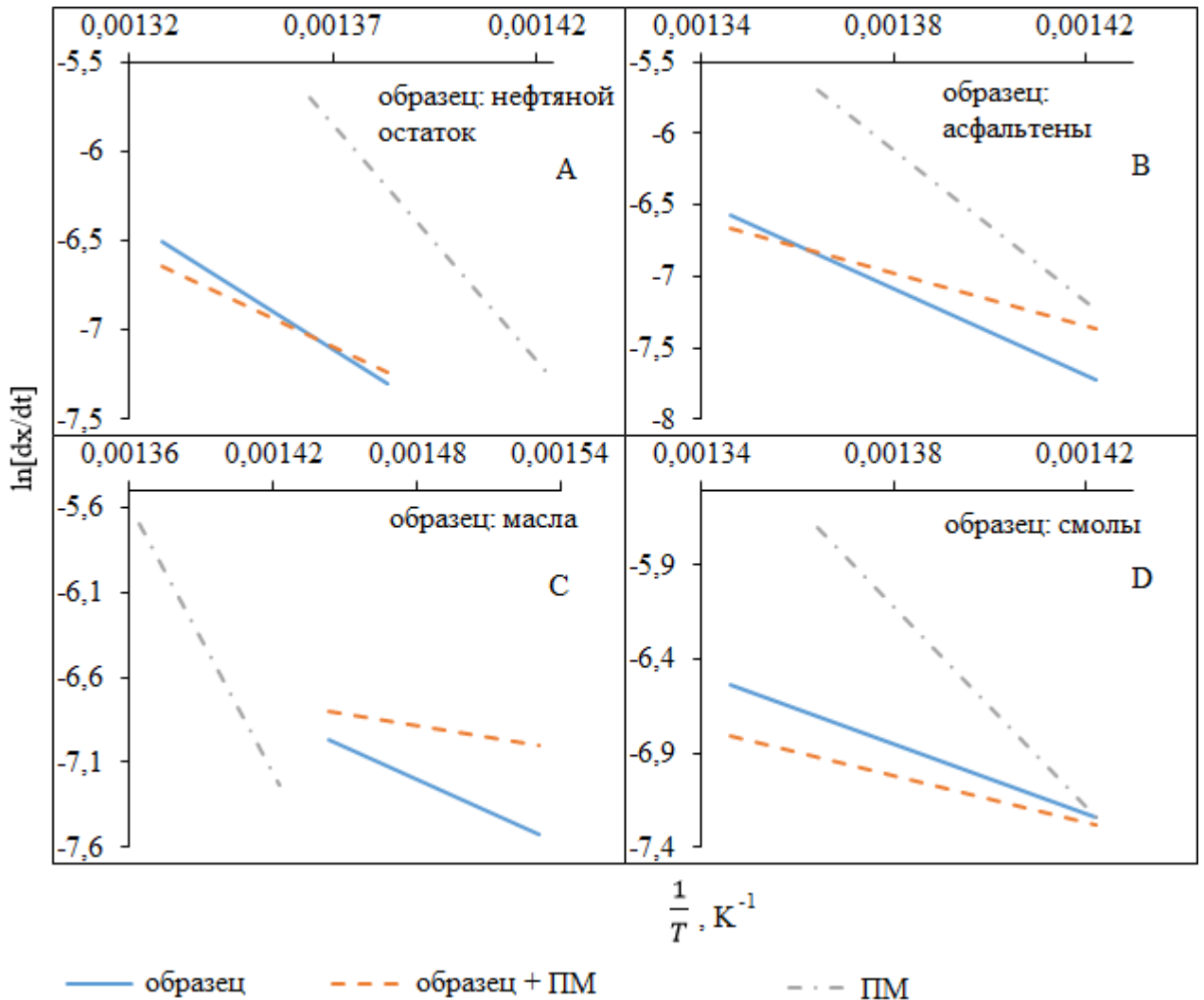


Рисунок 3.5 – Графики зависимости $\ln[dx/dt]$ от $1/T$ для образцов УНО и его компонентов: нефтяной остаток (А); асфальтены (В); масла (С); смолы (D)

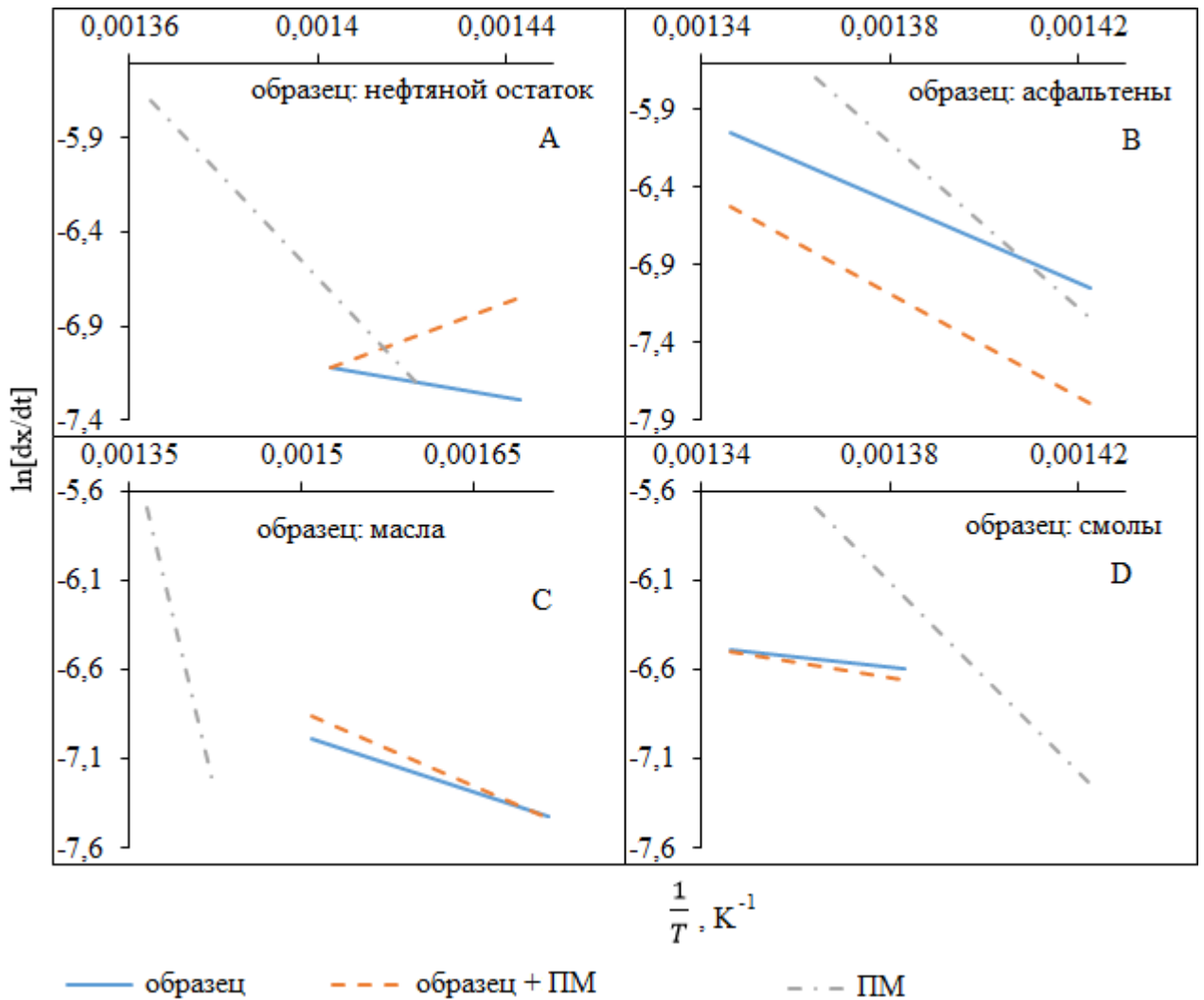


Рисунок 3.6 – Графики зависимости $\ln[dx/dt]$ от $1/T$ для образцов ЗНО и его компонентов: нефтяной остаток (А); асфальтены (В); масла (С); смолы (D)

Расчётные значения кажущейся энергии активации E_a , приведены в таблице 3.3 только для смол и асфальтенов, т.к. при масла при термическом анализе могут терять массу за счёт перехода в другое агрегатное состояние, а не только за счёт термической деструкции. Расчёты проводились в интервалах температур T_1 - T_2 (таблица 3.3) и соответствующих этим температурам степеням превращения образцов, температура T_{max} соответствует температуре (по данным ДТГ, рисунки 3.3 и 3.4), при которой наблюдалась максимальная скорость потери массы образца ($T_{max} > T_1$; $T_{max} > T_2$; $T_1 < T_2$). Для расчёта предэкспоненциального множителя k_0 , были выбраны средние значения степени превращения x , соответствовавшие выбранному температурному интервалу.

Кажущаяся энергия активации (E_a) термической деструкции компонентов УНО и ЗНО увеличивается в ряду $C < A$. Наибольшая энергия активации у асфальтенов, выделенных из УНО ($E_a = 124,8$ кДж/моль в температурном интервале 430-470 °С, см. таблицу 3.3), что объясняется преобладанием в асфальтенах ароматических структур [95].

Из данных таблицы 3.3 видно, что добавка 10 мас. % ПМ к УНО и к его компонентам приводит к снижению значения кажущейся энергии активации. Это указывает на то, что добавка ПМ может влиять на протекание термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов. Наибольшее изменение значения кажущейся энергии активации наблюдается для смеси А + ПМ: $\Delta E_a = 48,4$ кДж/моль, для УНО + ПМ и С + ПМ, ΔE_a составляет 32,4 и 33,8 кДж/моль соответственно. Добавка ПМ к ЗНО и его компонентам существенно не влияет на изменение кажущейся энергии активации в выбранных интервалах температур.

Таблица 3.3 – Кинетические параметры термической деструкции нефтяных остатков, их компонентов и смесей с подсолнечным маслом

Образец	E_a , кДж/моль	T_{max} , °С	$T_1 - T_2$, °С	r^2
Параметры термической деструкции Усинского нефтяного остатка, его компонентов и их смесей с подсолнечным маслом				
НО	120,9	478,7	440-480	0,921
НО + ПМ	88,5	481,6		0,979
А	124,8	480,8	430-470	0,932
А + ПМ	76,4	473,3		0,976
С	77,0	470,5	430-470	0,949
С + ПМ	50,8	482,2		0,934
ПМ	220,2	460,2	420-460	0,959
Параметры термической деструкции остатка нефти Зуунбаян, его компонентов и их смесей с подсолнечным маслом				
НО	34,7	450	420-440	0,947
НО + ПМ	38,2	430	410-430	0,959
А	108,4	470	430-470	0,976
А + ПМ	113,6	470		0,957
С	23,5	470	450-470	0,988
С + ПМ	35,5	470		0,931
ПМ	220,2	460,2	420-460	0,959

Таким образом показано, что введение ПМ может влиять на закономерности термической деструкции нефтяных остатков и их компонентов.

3.2 Влияние подсолнечного масла на макроструктуру асфальтенов

В тяжелом нефтяном сырье асфальтены находятся в дисперсном состоянии. В зависимости от концентрации в нефтяной системе асфальтены могут находиться в виде наноагрегатов, кластеров или флоккул [118]. По Сюняеву З.И. [34], сложные структурные единицы (ССЕ) представляют собой ядра высокомолекулярных соединений, окруженных адсорбционно-сольватной оболочкой. В исходном, не крекированном сырье, ядро ССЕ представлено смолисто-асфальтевыми веществами и полициклическими аренами, а

адсорбционно-сольватная оболочка состоит из моноциклических аренов, алканов, циклоалканов.

В условиях термической переработки нефтяного сырья ССЕ претерпевают существенные изменения, т.к. пептизаторы – нативные поверхностно-активные вещества в условиях крекинга разрушаются, что может приводить к флокуляции асфальтенов. Дестабилизация асфальтенов в дальнейшем приводит к образованию твёрдых коксоподобных компонентов [119] и получению нестабильных продуктов. Выпадение в виде твёрдой фазы асфальтенов, карбенов, карбоидов и других твёрдых продуктов приводит к преждевременному выходу из строя технологического оборудования. Поэтому для снижения негативных последствий приходится подбирать технологические параметры (температуру и продолжительность процесса), а так же искать способы стабилизации сырья и получаемых продуктов. В литературе приводятся разные способы повышения стабильности сырья и полученных продуктов – использование полярных растворителей, ПАВ [55] и других добавок при термической переработке.

Имеются работы в которых описано использование растительных масел для регулирования устойчивости и реологических характеристик модельных НДС [81], модельную смесь авторы готовили из нефтяных асфальтенов (2 мас. %) и толуола (98 мас. %), в качестве добавки использовали таловое масло, жирные кислоты и соли жирных кислот. Нами для стабилизации нефтяных остатков в процессе термического облагораживания НО предложено использование подсолнечного масла [120]. Предполагается, что триглицериды жирных кислот (основные компоненты растительных масел) и сами жирные кислоты (которые могут образоваться при деструкции триглицеридов) способны, внедряясь в адсорбционно-сольватную оболочку ССЕ и вытеснять из неё менее полярные компоненты, тем самым влиять на их стабильность, а так же восполнять деструкцию пептизаторов в термических процессах.

Что бы оценить влияние компонентов ПМ на ССЕ исходных НО необходимо оценить структурно-дисперсный состав асфальтенов, для этого мы использовали адсорбцию на активированном силикагеле марки АСКГ (размер фракций 0,2-0,5 мм) и рентгенодифракционный анализ. Ранее подобный подход использовали авторы [121–123], которые с помощью дифракционных и спектроскопических методов исследовали адсорбированные асфальтены на разных пористых носителях и сопоставляли с данными для исходного модельного раствора асфальтенов. Авторы [121] утверждают, что нанесенные асфальтены обладают формой частиц и сходными размерами с таковыми для исходных модельных растворов асфальтенов. Гипотетический механизм взаимодействия ССЕ с молекулами триглицеридов жирных кислот и влиянии их на адсорбцию представлен на рисунках 3.7 и 3.8.

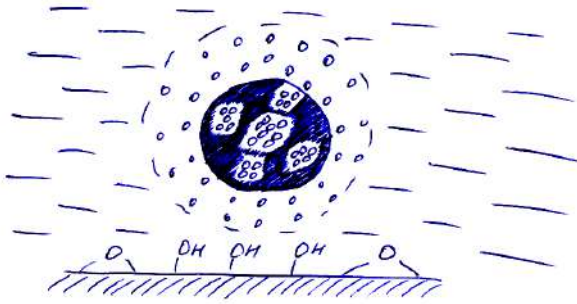


Рисунок 3.7 – ССЕ на поверхность
силикагеля

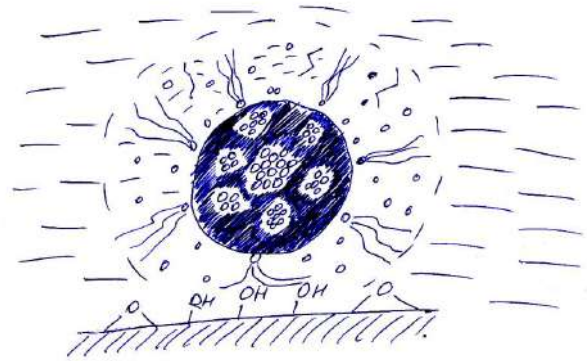


Рисунок 3.8 – Взаимодействие ССЕ с
молекулами триглицеридов жирных
кислот

Для оценки влияние добавки ПМ на макроструктуру асфальтенов, были отсняты рентгенограммы исходных нефтяных остатков и их смесей: НО + ПМ, нанесенных на силикагель. Смеси готовили следующим образом: к 9,0 г НО добавляли 1,0 г ПМ, и при поддержании температуры 90 °С перемешивали на мешалке в течение 15 минут. Затем наносили 1,0 г свежеприготовленного образца на 5,0 г силикагеля и перемешивали до полной гомогенизации смеси. Рентгеноструктурный анализ проб проводился на рентгеновском дифрактометре Discover D8 (фирма Bruker, Германия), для исключения рефлексов силикагеля на рентгенограммах воспользовались методом спектрального вычитания (рисунок 3.9).

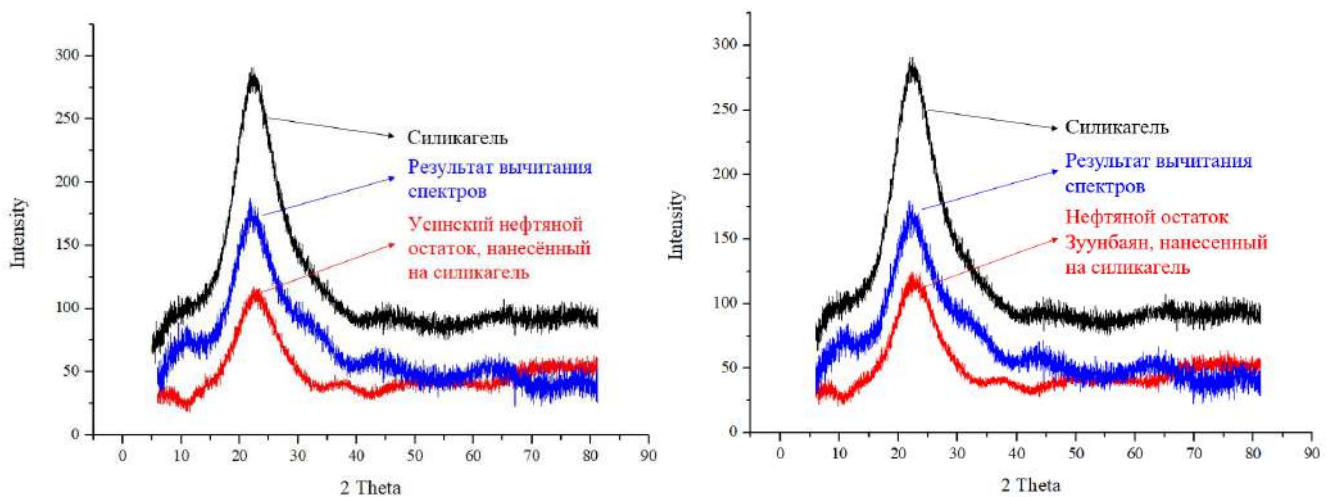


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы образцов

Данные рентгеноструктурного анализа представлены в таблице 3.4, из представленных данных видно, что добавка ПМ к исходному ЗНО приводит к небольшим изменениям средних значений параметров макроструктуры асфальтовых компонентов, что возможно обусловлено особенностями структуры и низким содержанием асфальтенов в исходном сырье – всего 0,4 мас. %.

Таблица 3.4 – Параметры макроструктур асфальтенов, адсорбированных на поверхности силикагеля

Образец	L_a , Å	L_c , Å	ϕ_a
УНО	78,61	4,15	0,56
УНО + 8% ПМ	58,83	4,14	0,61
ЗНО	78,40	4,36	0,55
ЗНО + 8% ПМ	80,66	4,66	0,57

L_a – диаметр пачки; L_c – высота пачки; M – количество слоёв; ϕ_a – степень упорядоченности;

УНО – Усинский нефтяной остаток; ЗНО – остаток нефти Зуунбаян

Наиболее заметно добавка ПМ влияет на характеристики асфальтеновых компонентов УНО – сокращается, как диаметр пачки (L_a) с 78 до ~ 59 Å, так и высота пачки (L_c) с 4,15 до 4,14 Å. Изменение данных параметров косвенно указывает на возможность компонентов ПМ (основной компонент растительных масел – триглицериды) влиять на размерные характеристики ССЕ и их устойчивость.

Глава 4. Термические превращения нефтяных остатков

В данной главе представлен состав продуктов крекинга исходных нефтяных остатков и смесей различного состава: НО + ПМ; НО + МС; НО + ПМ + МС, а так же структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Показано влияние ПМ и МС на изменение состава продуктов крекинга смесей и трансформацию САВ.

4.1 Влияние температуры и продолжительности крекинга нефтяных остатков на состав продуктов

Проведена серия экспериментов в которой было оценено влияние температуры и продолжительности термического крекинга на превращение САВ и образование коксоподобных продуктов. В экспериментах варьировали время от 30 до 120 мин и температуру от 400 до 500 °С. В таблице 4.1 представлен состав продуктов крекинга УНО, в таблице 4.2 представлен состав продуктов крекинга ЗНО.

Крекинг УНО при $T = 400$ °С и варьировании продолжительности от 30 до 120 минут приводит к деструкции смол и увеличению доли масел с 54,5 (для исходного УНО) до 60,5 мас. % (при продолжительности крекинга 120 минут), при этом монотонно увеличивается содержание асфальтенов, газообразных и коксоподобных продуктов. Наиболее заметно состав продуктов меняется при продолжительности процесса более 60 минут.

При увеличении температуры крекинга УНО до $T = 450$ °С в сравнении с продуктами полученными при 400 °С существенно меняется состав, содержание коксоподобных продуктов увеличивается более чем в 10-15 раз, газообразных более чем в 3 раза, выход асфальтенов существенно не меняется, содержание смол сокращается в 3-7 раз. При $T = 450$ °С и продолжительности крекинга более 60 мин заметно начинает снижаться доля масел, а содержание смол существенно не меняется. Данные изменения могут объяснять тем, что начинают преобладать процессы конденсации: масла → смолы → асфальтены → твёрдые коксоподобные продукты [35]. Заметное сокращение доли смол будет влиять на стабильность получаемых жидких продуктов, т.к. доля асфальтенов (скорее всего вновь образованных из смол) существенно не снижается, а вторичные асфальтены, как правило имеют меньше алкильных заместителей и функциональных групп в нафтеноароматическом ядре, что приводит к ухудшению их агрегативной устойчивости. Скорее всего при данной температуре проведение

крекинга более 30-60 минут не целесообразно с точки зрения потребительских качеств и стабильности получаемых продуктов.

Таблица 4.1 – Изменения состава продуктов крекинга остатка нефти Усинского месторождения в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Условия		Содержание компонентов, мас. %				
Т, °С	Продолжительность, мин	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	*Твёрдые коксоподобные продукты
Исходный нефтяной остаток		-	54,5	37,0	8,5	-
400	30	3,0	53,0	32,0	11,0	1,0
	60	4,3	54,0	28,4	12,0	1,3
	90	5,0	59,0	22,0	12,5	1,5
	120	5,2	60,5	20,0	12,7	1,6
450	30	11,7	54,0	11,3	8,9	14,0
	60	13,0	53,9	5,0	9,1	19,0
	90	17,0	50,0	4,0	7,0	22,0
	120	21,0	44,0	3,0	7,6	24,4
500	30	25,0	32,0	9,0	2,0	32,0
	60	29,0	24,0	6,0	1,5	39,5
	90	32,5	19,6	3,0	0,9	44,0
	120	33,0	16,0	2,0	0,7	48,3

**Далее, рассматривая материальный баланс продуктов крекинга, нужно учитывать, что твёрдые коксоподобные продукты (которые часто просто называют коксом) являются продуктами уплотнения высокомолекулярных соединений, но не являются коксом в традиционном понимании этого термина. Полученные твёрдые продукты не растворимы в хлороформе ($CHCl_3$) и скорее относятся к карбенам и карбоидам.*

Крекинг УНО при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности более 90 минут не приводит к существенному изменению доли смол и асфальтенов в продуктах, при этом происходит существенное увеличение выхода коксоподобных и газообразных продуктов, а содержание масел в продуктах снижается.

Крекинг ЗНО, как и УНО, при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, не приводит к существенным изменениям состава продуктов. Наиболее заметно процессы деструкции протекают при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности более 90-120 минут, выход газообразных и твёрдых продуктов при этом меняется не существенно. В целом в отличии от УНО при крекинге ЗНО образуется меньшее количество твёрдых и газообразных продуктов, что связано с более низким содержанием смол и асфальтенов в исходном ЗНО в сравнении с УНО.

Таблица 4.2 – Изменения состава продуктов крекинга остатка нефти месторождения Зуунбаян в зависимости от температуры и продолжительности процесса

Условия		Содержание компонентов, мас. %				
Т, °С	Продолжительность, мин	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твёрдые коксоподобные продукты
Исходный нефтяной остаток		-	74,1	25,5	0,4	-
400	30	3,4	71,7	22,1	2,2	0,5
	60	7,7	70,5	17,9	3,2	0,6
	90	7,0	70,2	18,4	3,7	0,7
	120	7,8	69,6	19,2	2,7	0,8
450	30	5,7	76,5	10,4	3,5	3,9
	60	9,7	73,4	8,9	2,5	5,5
	90	11,1	73,9	6,0	2,1	7,0
	120	11,4	69,8	6,1	5,7	7,0
500	30	28,9	40,3	3,1	0,8	26,8
	60	35,8	36,9	2,1	0,6	24,7
	90	39,8	28,3	2,8	1,1	28,0
	120	40,1	26,6	3,8	1,5	28,1

4.2 Термический крекинг нефтяных остатков в присутствии добавки подсолнечного масла

На основании полученных данных (таблица 4.1 и 4.2) были выбраны условия проведения крекинга для ЗНО и УНО при которых наблюдается высокий выход масел при этом начинается активное коксобразование и существенно снижается содержание смол, которые во многом определяют агрегативную устойчивость системы. Введение ПМ должно влиять на термическую деструкцию компонентов и на агрегативную устойчивость получаемых продуктов. Термический крекинг остатков двух нефтей (Усинской нефти и нефти Зуунбаян) с различным содержанием подсолнечного масла был проведен при температуре 450 °С. Продолжительность крекинга для смеси УНО + ПМ выбрали – 60 мин, для ЗНО + ПМ – 120 минут.

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены данные о содержании дистиллятных фракций в продуктах крекинга НО и смесей НО + ПМ. Все значения выходов дистиллятных фракций (как в данном разделе, так и в разделе 4.3) представлены в пересчёте на исходное сырьё. При крекинге исходного подсолнечного масла образуется до 32,5 мас. % дистиллятных фракций (НК-360 °С) из которых 19,7 мас. % приходится на бензиновые фракции и 12,8 мас. % на дизельные фракции (рисунок 4.1).

Крекинг смеси УНО + ПМ приводит к увеличению выходов дистиллятных фракций НК-360°С при содержании ПМ в исходном сырье более 4 мас. % (рисунок 4.1), наибольший выход фракций отмечают при содержании ПМ около 8-10 мас. %.

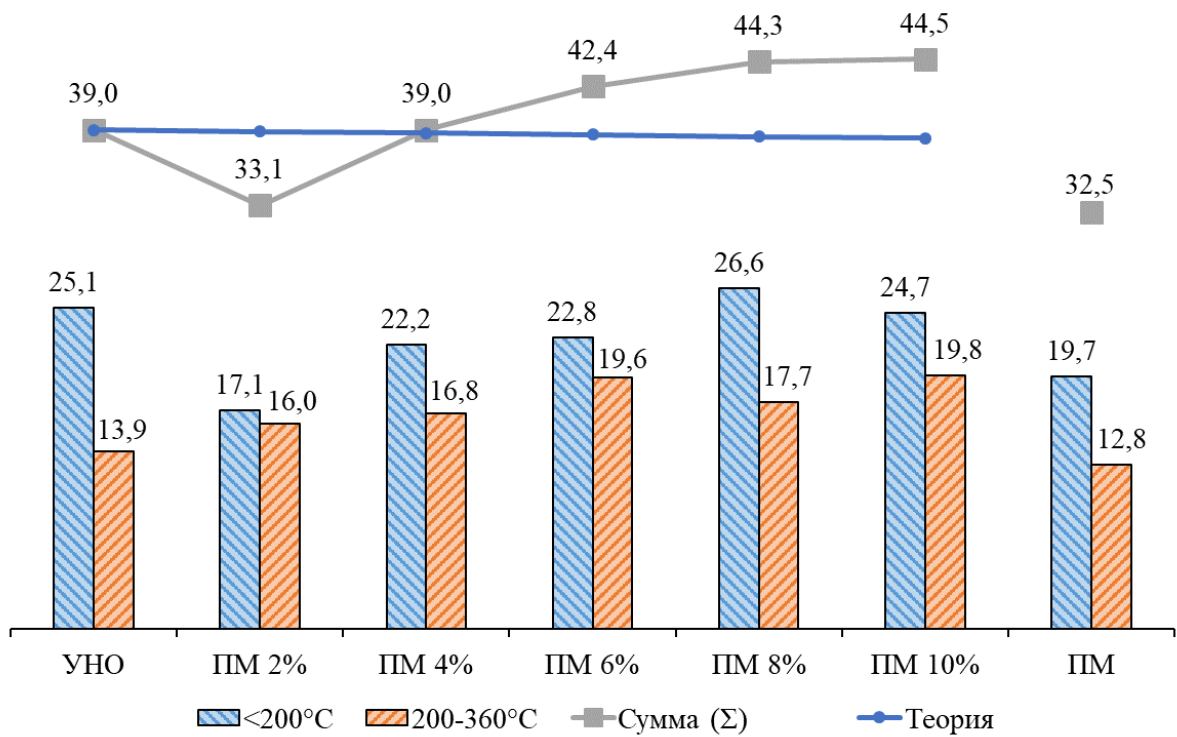


Рисунок 4.1 – Содержание дистиллятных фракций (в мас. %) в продуктах крекинга ПМ, УНО и смесей УНО + ПМ

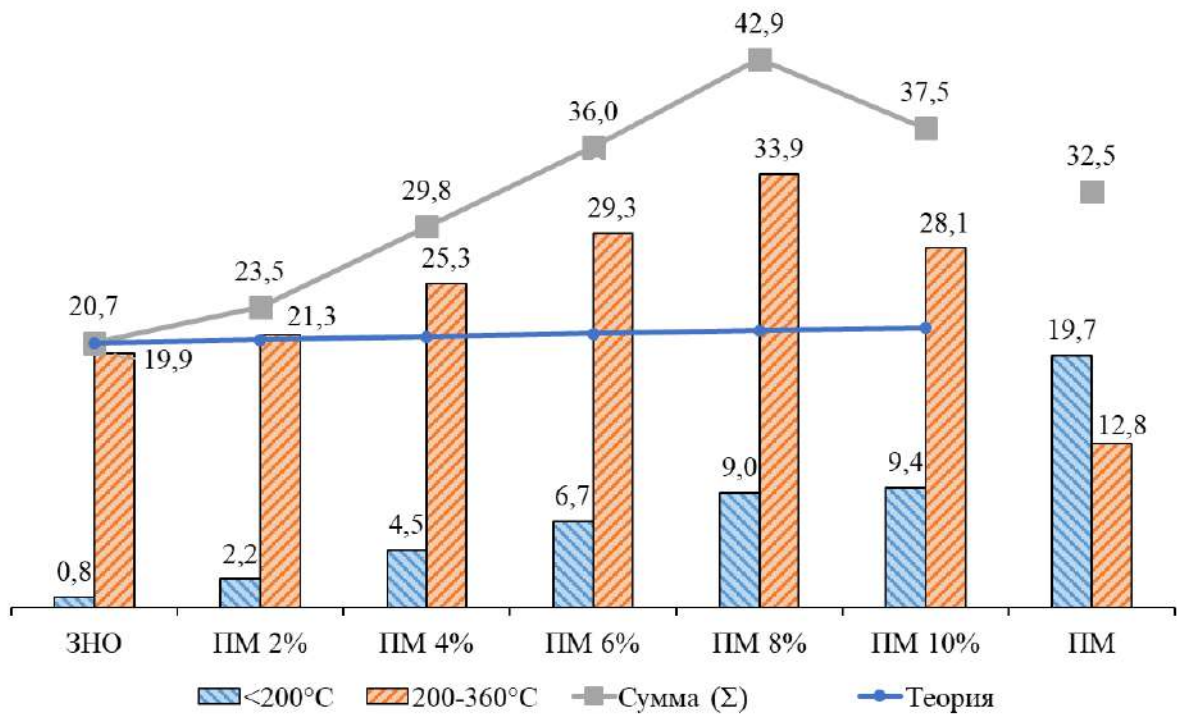


Рисунок 4.2 – Содержание дистиллятных фракций (в мас. %) в продуктах крекинга ПМ, ЗНО и смесей ЗНО + ПМ

Для продуктов, полученных при крекинге ЗНО (рисунок 4.2), добавка ПМ также приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций (ДФ) НК-360 °С, наибольший выход которых, как и для смесей УНО + ПМ отмечается при содержании ПМ около 8 мас. %. Увеличение содержания ПМ в смеси с УНО и ЗНО более 8 - 10 мас. % нецелесообразно и не приводит к увеличению выхода ДФ НК-360 °С в продуктах крекинга, поэтому, содержание 8 мас. % было принято, как оптимальное.

Для смеси УНО + ПМ увеличение выхода ДФ, по сравнению с крекингом УНО без добавки ПМ, составляет 5,5 мас. %, для смеси ЗНО + ПМ в сравнении с исходным ЗНО – 22,2 мас. %. В продуктах крекинга смесей УНО + ПМ преобладают бензиновые фракции, их доля к общему выходу ДФ составляет до 60 %, в продуктах крекинга смесей ЗНО + ПМ наоборот преобладают дизельные фракции, их доля к общему выходу ДФ составляет до 74,9-90,6 %. Такое различие в состав ДФ объясняется составом и свойством исходных НО, в ЗНО преобладают n-алканы, доля которых в исходном сырье составляет 26,40 мас. % из которых 15,71 мас. % приходится на твёрдые парафины, в то время, как в УНО содержится 1,72 мас. % n-алканов. Также увеличение выхода ДФ возможно за счёт деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, из данных СГА (таблица 2.2) видно, что в САВ выделенных из ЗНО число атомов углерода в парафиновых структурах в несколько раз больше чем в САВ из УНО.

Выходы дистиллятных фракций, полученные экспериментально, отличаются от теоретических кривых (обозначены как «теория»), рассчитанных по правилу аддитивности как для УНО, так и для ЗНО. Они обозначают суммарный теоретический выход дистиллятных фракций при допущении, что добавка ПМ в НО не оказывала влияния на химические процессы и их выход вычисляется как сумма доли каждого из них в смеси. Подобные линии, обозначенные как «теория», также представлены далее на других рисунках.

Выход жидких, газообразных и твёрдых продуктов крекинга УНО, ПМ и смесей УНО + ПМ представлен на рисунке 4.3.

Твёрдые продукты при крекинге ПМ при 450 °С фактически не образуются, выход газообразных продуктов (рисунок 4.3) составляет 9,1 мас. %. Суммарный выход жидких продуктов составляет 90,9 мас. %, выход смол и асфальтенов в данных образцах не определялся, т.к. высокомолекулярные компоненты данных продуктов существенно отличаются от компонентов НО, имеют другой состав, структуру и свойства.

При крекинге УНО образуется около 19,0 твёрдых и 13,3 мас. % газообразных продуктов. Добавки ПМ во всех случаях приводят к снижению содержания твёрдых продуктов в сравнении с продуктами крекинга УНО без добавки. Для ранее выбранного оптимального

содержания ПМ (8 мас. %), выход твёрдых продуктов снижается до 16,7 мас. % Однако, чёткой зависимости выхода твёрдых продуктов от содержания ПМ в исходном УНО не наблюдается.

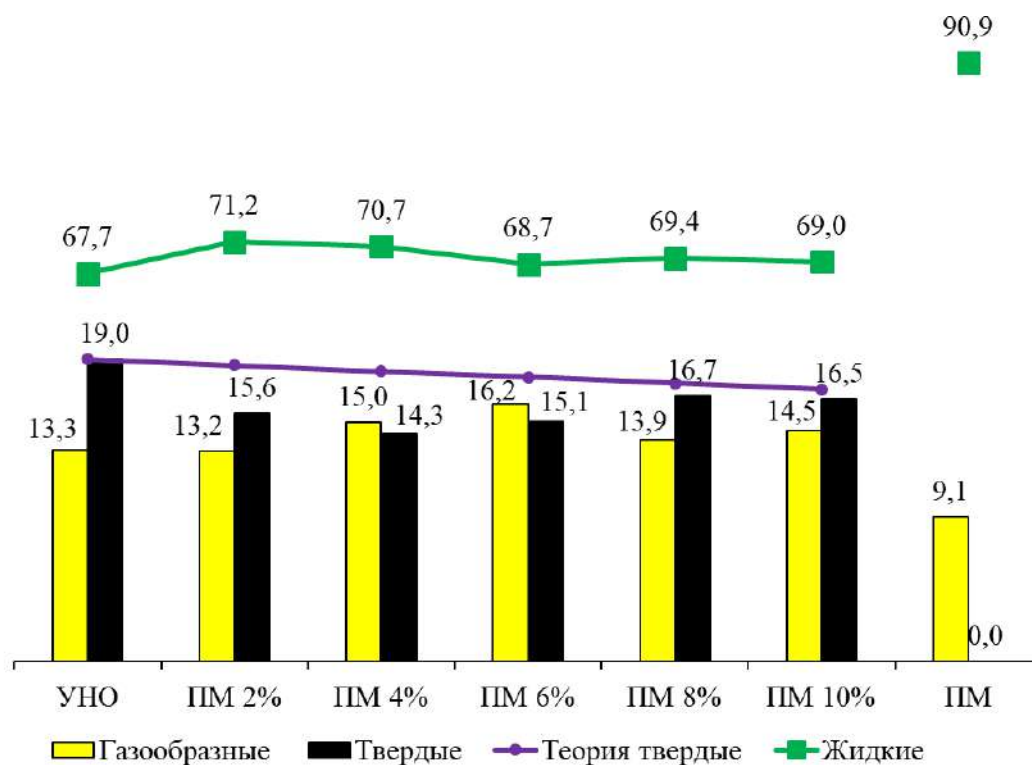


Рисунок 4.3 – Материальный баланс (в мас. %) продуктов крекинга ПМ, УНО и смесей УНО + ПМ

Для газообразных продуктов крекинга УНО и смесей УНО + ПМ можно отметить, что при использовании добавки в количестве 8 мас. % (которое было отмечено ранее), выход газа увеличивается с 13,3 до 13,9 мас. %. Увеличение выхода газообразных продуктов при введении ПМ в исходной смеси может быть связано с образованием газообразных продуктов деструкции ПМ, в частности увеличивается выход оксидов углерода (СО и СО₂), образующихся при распаде кислородсодержащих соединений.

Крекинг смесей УНО + ПМ приводит к более заметному снижению выхода твёрдых продуктов (рисунок 4.4), в отличие от продуктов крекинга смесей УНО + ПМ, можно отметить более чёткие закономерности от количества введенного в смесь ПМ. С увеличением содержания ПМ в исходном УНО до 6 мас. % включительно, заметно снижается выход твёрдых продуктов, при дальнейшем увеличении содержания ПМ в смеси УНО + ПМ от 6 до 10 мас. % снижение выхода твёрдых продуктов идёт незначительное. Возможно, содержание предшественников твёрдых продуктов (преимущественно асфальтенов) и ПМ, которое может препятствовать процессу их агрегации в процессе крекинга, становится сопоставимым, и поэтому дальнейшее увеличение содержания ПМ в УНО не приводит к дальнейшему существенному снижению выхода твёрдых продуктов.

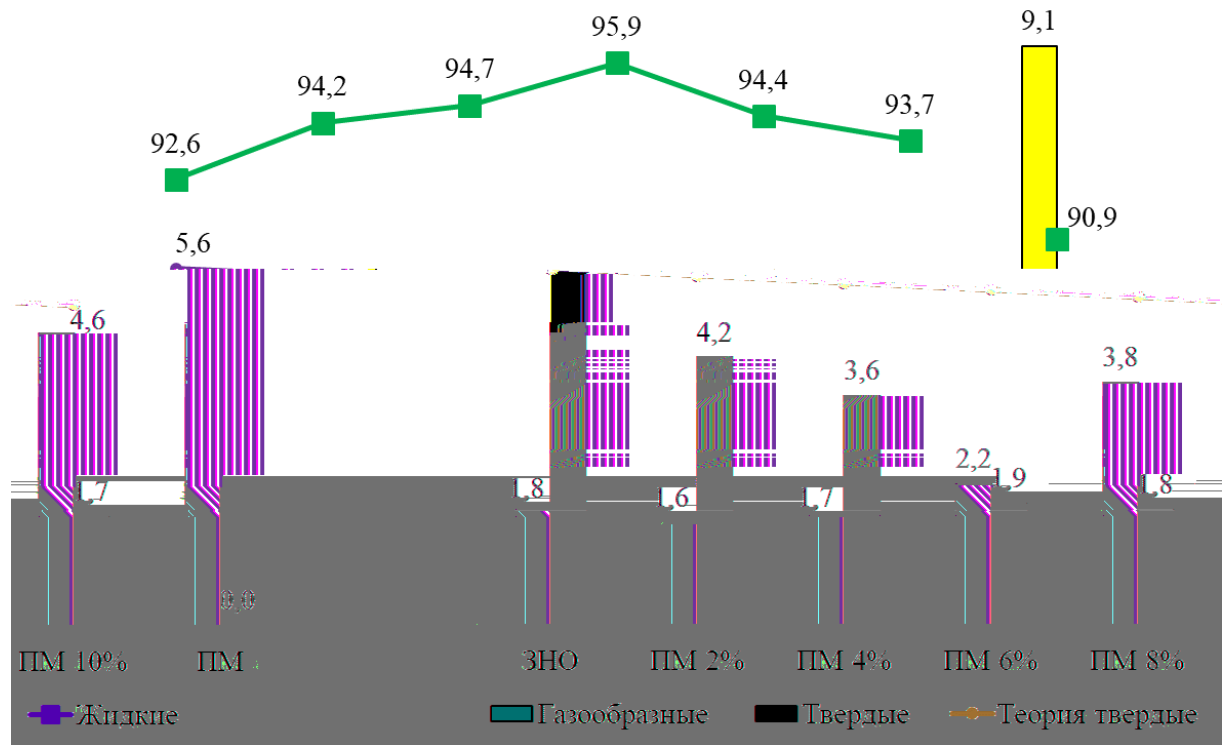


Рисунок 4.4 – Материальный баланс (в мас. %) продуктов крекинга ПМ, ЗНО и смесей ЗНО + ПМ

Из литературы [34,35] известно, что образование продуктов уплотнения (карбенов, карбонидов и других коксоподобных продуктов) происходит после достижения определенной пороговой концентрации асфальтенов. Молекулы жирных кислот, которые образуются при распаде триглицеридов могут выступать в роли ПАВов, у них имеется длинная углеводородная цепь с одной стороны и полярная функциональная группа с другой. Т.к. асфальтены обладают функциональными группами, молекулы жирных кислот могут ориентироваться вокруг молекул асфальтенов, таким образом препятствуя их агрегации между собой, что может объяснять снижение выхода твёрдых продуктов крекинга.

Рассматривая выход газообразных продуктов крекинга ЗНО отмечено, что при содержании ПМ до 4 мас. % включительно, выход газа меняется незначительно. Дальнейшее увеличение содержания ПМ приводит к увеличению выхода газа до 3,8 мас. % при 8 мас. % ПМ в исходном ЗНО.

На рисунке 4.5 и 4.6 представлено содержание САВ в продуктах крекинга УНО и ЗНО соответственно. Введение ПМ способствует снижению выхода смол и асфальтенов в продуктах крекинга УНО (рисунок 4.5). Наиболее заметно снижение выхода смол и асфальтенов и увеличение доли масел происходит при введении ПМ в количестве от 6 до 10 мас. %. Для продуктов крекинга УНО присутствие 8 мас. % ПМ приводит к снижению содержания асфальтенов до 8,7 мас. % и повышению содержания смол до 7,9 мас. %.

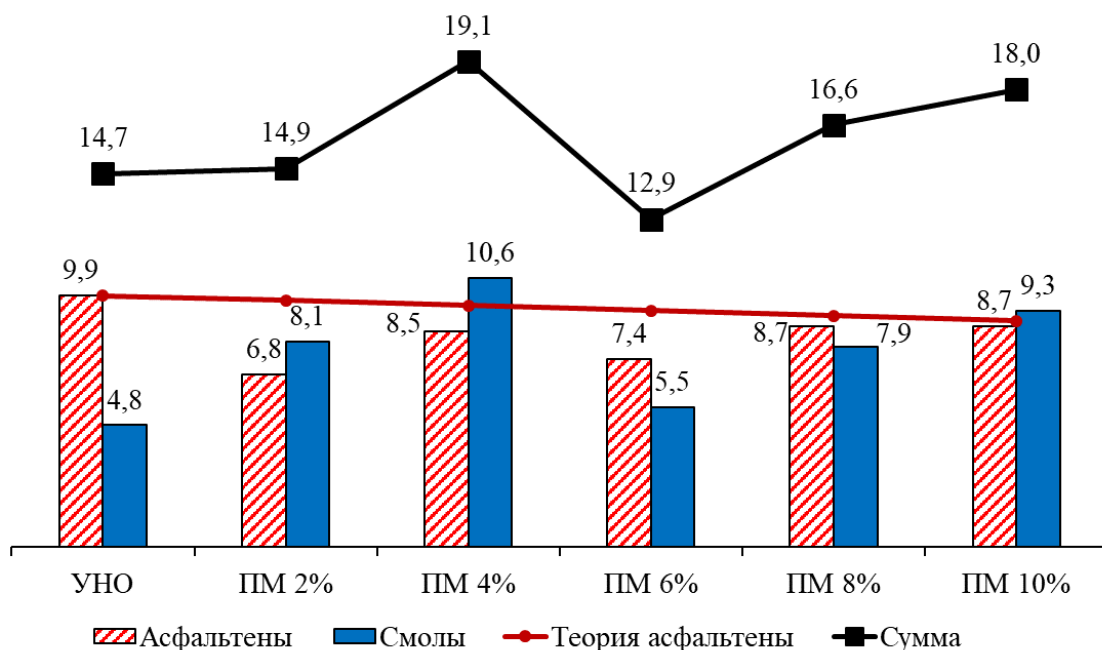


Рисунок 4.5 – Содержание САВ (в мас. %) в продуктах крекинга УНО и смесей УНО + ПМ

Для жидких продуктов крекинга ЗНО + ПМ (рисунок 4.6) увеличение содержания ПМ так же приводит к снижению выходов асфальтенов и смол. Изменение состава продуктов крекинга смесей УНО + ПМ и ЗНО + ПМ объясняется тем, что в присутствии ПМ реакции деструкции САВ могут преобладать над реакциями рекомбинации и циклизации, в результате чего снижается выход высокомолекулярных продуктов – смол, асфальтенов, карбенов, карбонидов и т.д. (рисунок 4.3-4.6). Образовавшиеся в процессе крекинга высокомолекулярные радикалы могут вступать в реакцию с компонентами ПМ и продуктами его разложение (ненасыщенные жирные кислоты, алкены и др.). Так же имеются публикации [70], в которых авторы указывают, что триглицериды (основной компонент растительных масел) в процессе крекинга могут инициировать деструкцию высокомолекулярных компонентов нефтяного сырья и влиять на направленность его превращения, что и сказывается на увеличении выхода топливных фракций и снижения выхода высокомолекулярных продуктов.

Состав газообразных продуктов крекинга НО и их смесей УНО + ПМ и ЗНО + ПМ представлен в таблице 4.3 и 4.4. Среди газообразных продуктов крекинга УНО преобладают алканы C_1-C_4 , их доля составляет до 90 мас. % от всех газообразных продуктов. В газообразных продуктах крекинга смеси УНО + ПМ (таблица 4.3) с увеличением содержания ПМ в исходной смеси возрастет доля монооксида углерода – в 2-3 раза с 0,11 (для продуктов крекинга УНО без ПМ) до 0,34 мас. % (при введении 8 мас. % ПМ) и в 2-3 раза увеличивается содержание

углекислого газа. Это связано с деструкцией кислород содержащих соединений (сложных эфиров и кислот), которые образуют оксиды углерода.

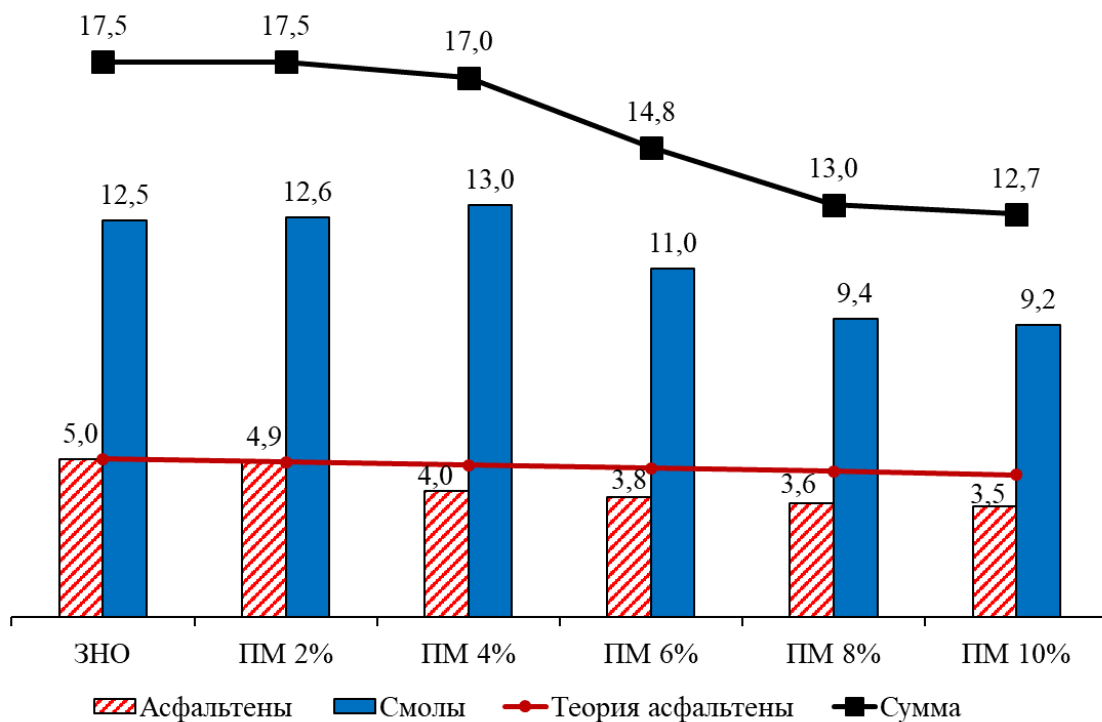


Рисунок 4.6 – Содержание САВ (в мас. %) в продуктах крекинга ЗНО и смесей ЗНО + ПМ

Таблица 4.3 – Состав газообразных продуктов крекинга УНО

Компоненты	УНО	Смесь УНО + ПМ. Содержание ПМ, мас. %			
		2%	4%	6%	8%
H ₂	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
CO	0,11	0,23	0,26	0,33	0,34
CO ₂	0,44	0,51	0,92	1,45	1,27
CH ₄	3,87	3,82	4,58	4,62	3,61
C ₂ H ₄	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
C ₂ H ₆	3,26	3,26	3,89	3,96	3,21
C ₃ H ₆	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	3,24	2,91	3,42	3,59	3,23
Алканы C ₄	1,74	1,25	1,44	1,62	1,60
Алкены C ₄	-	-	-	-	-
C ₅ -C ₅₊	0,60	0,37	0,40	0,54	0,54
Σ	13,31	12,41	14,97	16,17	13,85

При рассмотрении состава газообразных продуктов крекинга ЗНО и смесей ЗНО + ПМ (таблица 4.4) нет чёткой закономерности изменения выхода оксидов углерода от количества внесённого ПМ. В углеводородных компонентах преобладают алканы, при крекинге ЗНО без добавок ПМ их доля составляет до 84 мас. % (относительно суммарного выхода углеводородов

C₁–C₅₊). При крекинге смеси ЗНО с содержанием ПМ 8 мас. %, доля алканов снижается до 71 мас. % за счёт увеличения содержания алкенов (C₃-C₄).

Таблица 4.4 – Состав газообразных продуктов крекинга ЗНО

Компоненты	ЗНО	Смесь ЗНО + ПМ. Содержание ПМ, мас. %			
		2%	4%	6%	8%
H ₂	0,01	0,06	0,07	0,15	0,02
CO	0,01	-	-	-	0,21
CO ₂	0,08	0,07	0,07	0,07	0,32
CH ₄	1,07	1,19	1,05	1,32	1,52
C ₂ H ₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
C ₂ H ₆	0,22	0,12	0,18	0,26	0,46
C ₃ H ₆	0,19	0,01	0,02	0,03	0,65
C ₃ H ₈	0,04	0,07	0,15	0,20	0,09
Алканы C ₄	0,10	0,04	0,09	0,09	0,25
Алкены C ₄	0,02	0,01	0,01	0,03	0,07
C ₅ -C ₅₊	0,05	0,02	0,05	0,04	0,17
Σ	1,80	1,60	1,70	2,20	3,80

Та же методом PCA исследованы характеристики твёрдых продуктов крекинга, представленные в таблице 4.5. Твёрдые продукты полученные в процессе крекинга УНО без ПМ имеют в средней пачке 8,3 слоёв (M), около 11,7 ароматических колец (Na) в слое, отношение H/C = 0,63.

При крекинге УНО в присутствии ПМ (8 мас. %) сокращается общий выход твёрдых продуктов, как это было показано выше, при этом полученные твёрдые продукты характеризуются меньшим отношением H/C = 0,58, чем при крекинге без ПМ. Количество слоёв в средней пачке увеличивается до 8,78, а расстояние между слоями и число ароматических колец (Na) сокращается до 8,5. Это указывает на то, что компоненты ПМ (в основном это триглицериды НЖК) и продукты их деструкции могут влиять на процесс образования твёрдых коксоподобных продуктов.

Таблица 4.5 – Рентгеноструктурный анализ твёрдых продуктов крекинга УНО

НО	Добавка	Выход, мас. %	H/C	dm, Å	dr, Å	Lc, Å	M	La, Å	Na
УНО	-	19,0	0,63	3,51	5,68	25,82	8,35	31,23	11,71
	ПМ	16,7	0,58	3,49	5,53	27,18	8,78	22,68	8,51
ЗНО	-	5,6	0,77	3,52	5,33	24,36	7,93	26,00	9,75
	ПМ	1,8	0,63	3,49	5,22	27,58	8,91	38,66	14,49

dm – межслоевое расстояние; *dr* – межцепочечное расстояние; *Lc* – высота (толщина) слоя; *M* – количество слоёв; *La* – диаметр слоя; *Na* – число ароматических колец в слое.

При крекинге ЗНО с ПМ, у образующихся твёрдых продуктов крекинга также снижается отношение H/C (с 0,77 до 0,63) и межслоевое расстояние *dm* (с 3,52 до 3,49 Å), толщина слоя *Lc*

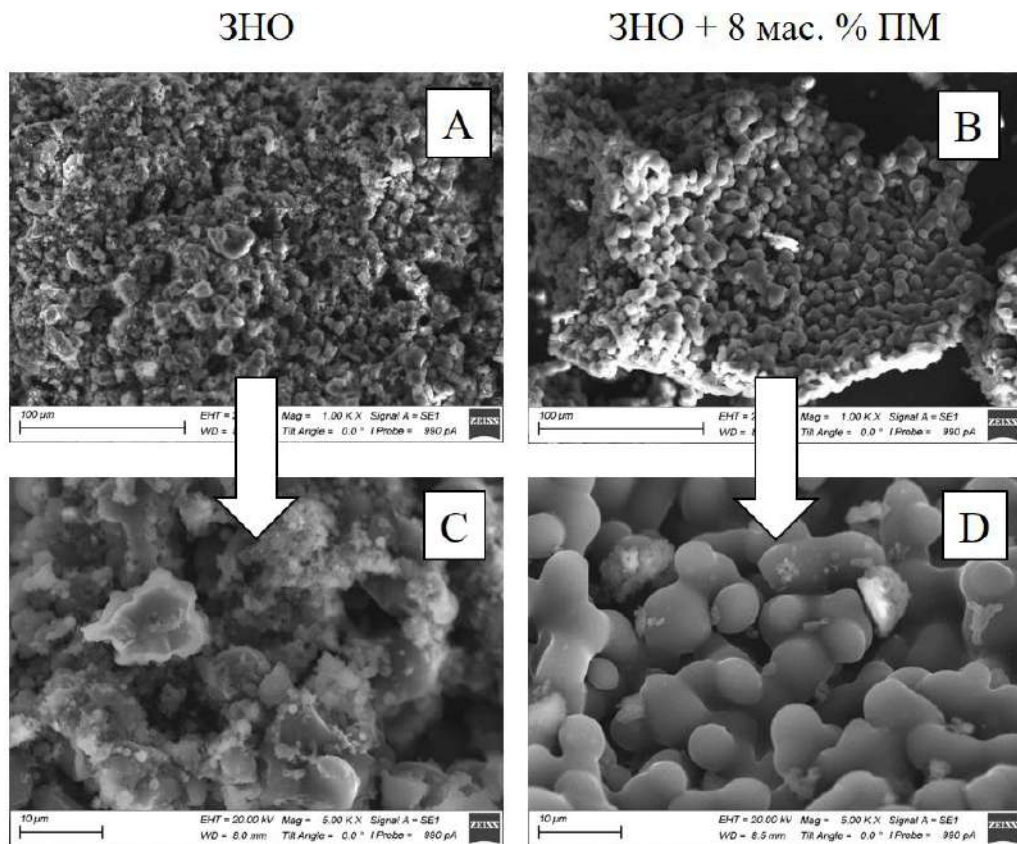
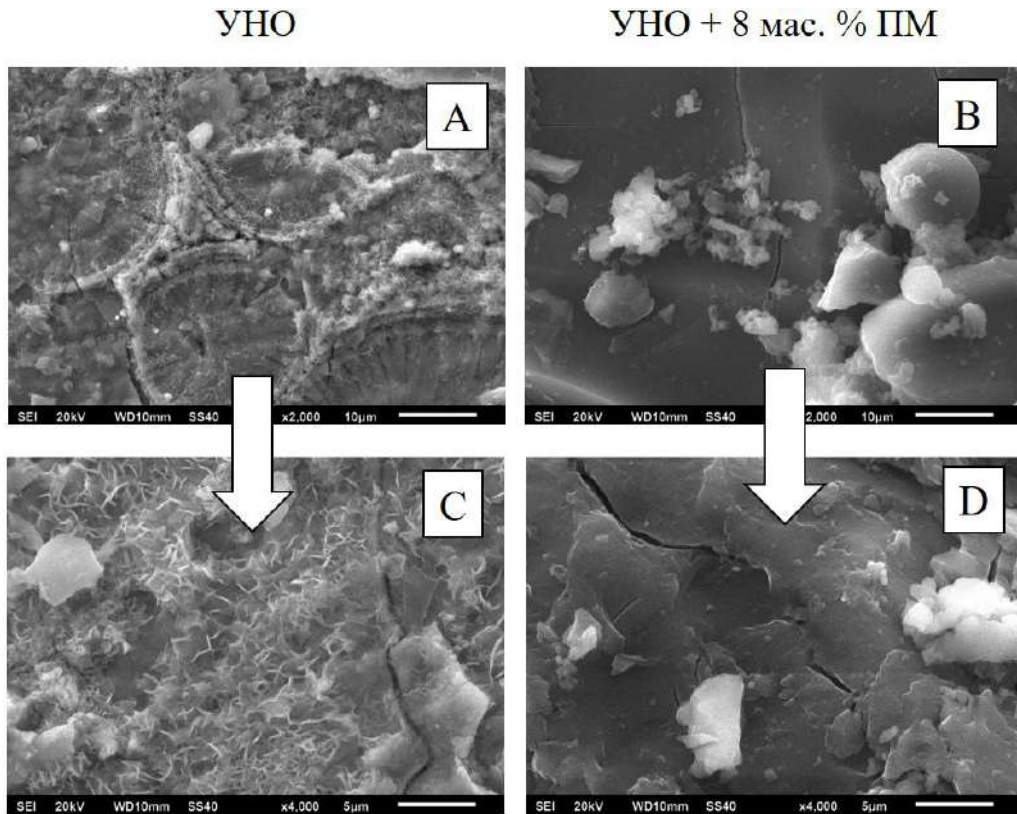
(с 24,36 до 27,58 Å) и, соответственно, количество слоёв М (с 7,93 до 8,91) увеличиваются. Данные изменения являются общими для двух НО в присутствии ПМ.

На основе теории свободнорадикальных реакций [42] механизм крекинга возможно представить на основе двух процессов – dealкилирования и конденсации, схема представлена на рисунке 1.3 [42,43]. Образование асфальтенов и кокса в процессе крекинга возможно вследствие двух типов реакций конденсации [43]. Первый тип конденсация протекает через образование нафтено-ароматических углеводородов по реакции Дильса-Альдера, затем нафтено-ароматические углеводороды дегидрируются, и превращаются в полициклические ароматические углеводороды [43,124–126]. Этим типом реакции конденсации объясняется образование преимущественно асфальтенов с континентальной структурой [32,127]. Второй тип конденсации протекает вследствие рекомбинации радикалов и образования более крупных молекул.

Увеличение содержания в реакционной среде олефинов, вследствие деструкции ПМ, может препятствовать реакциям рекомбинации и способствовать протеканию конденсации по первому типу. Так же ТНЖК, НЖК и другие кислородсодержащие углеводороды, полученные в процессе крекинга ПМ, могут выступать в роли ПАВ, тем самым замедляя агрегацию предшественников коксоподобных продуктов и образование самих коксоподобных продуктов. Из литературных данных известно, что использование ПАВ в процессе крекинга нефтяных остатков позволяет увеличить выход мальтенов и снизить выход коксоподобных продуктов и газа [55].

При рассмотрении изображений, полученных методом СЭМ, твёрдых коксоподобных продуктов, выделенных из продуктов крекинга УНО (рисунок 4.7), отмечено, что при крекинге УНО без добавки ПМ крупных структур не образуется, поверхность покрыта мелкими углеродными образованиями линейной формы. В присутствии добавки ПМ, образующиеся структуры твёрдых продуктов более крупные.

На рисунке 4.8 представлены СЭМ снимки твёрдых продуктов крекинга ЗНО. Из рисунка 4.8 видно, что у твёрдых продуктов полученных при крекинге смеси ЗНО + ПМ форма и морфология частиц значительно отличается от твёрдых продуктов крекинга ЗНО полученных без добавки. Наблюдаемые частицы более крупные (также как и для УНО), состоят из агломерата шарообразных частиц, примерно одинаковых по размеру. Возможно, они дольше находились и росли в дисперсионной среде, прежде чем агрегировались в виде твёрдой фазы. Также, примерно одинаковые размеры частиц могут говорить о том, что возможно существует некий предел роста этих частиц, по достижению которого они начинают выпадать в отдельную фазу.



4.3 Термический крекинг нефтяных остатков в присутствии добавок подсолнечного масла и микросфер зол ТЭЦ с высоким содержанием железоксидных соединений

Присутствие МС с высоким содержанием оксидов железа в исходном сырье также влияет на продукты крекинга. Из литературных источников известно, что оксиды железа проявляют активность в процессе крекинга нефтяного сырья. В наших экспериментах МС добавлялись в количестве 10 мас. %, т.к. в предыдущих работах [128] сообщалось о таком содержании как об оптимальном для повышения выхода дистиллятных фракций. Ранее было определено оптимальное содержание добавки ПМ в исходном сырье – 8 мас. %, такое содержание добавок и использовали в дальнейшем. При выполнении экспериментов с крекингом НО в присутствии двух добавок (ПМ и МС), для загрузки использовали смесь НО + ПМ (где содержание ПМ – 8 мас. %) и добавляли МС в количестве 10 мас. %.

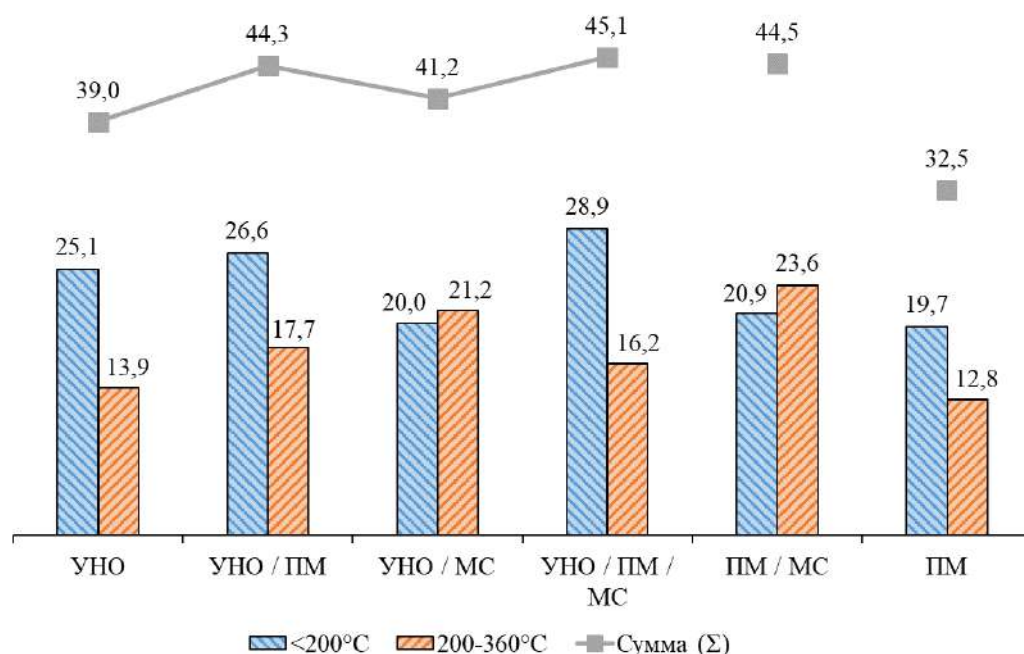


Рисунок 4.9 – Выход дистиллятных фракций (в мас. %) в продуктах крекинга УНО

Добавка МС к УНО на общий выход дистиллятных фракций практически не влияет (повышение с 39 до 41,2 мас. %), однако немного меняет соотношение бензиновых и дизельных фракций: бензиновых фракций (НК-200°C) становится меньше, а дизельных (200-360°C) – больше (рисунок 4.9). Добавка МС к ПМ увеличивает выход за счёт увеличения дизельной части (повышается с 12,8 до 23,6 мас. %). Крекинг смеси УНО + ПМ + МС даёт наибольший выход дистиллятных фракций (45,1 мас. %) и бензиновой части (28,9 мас. %).

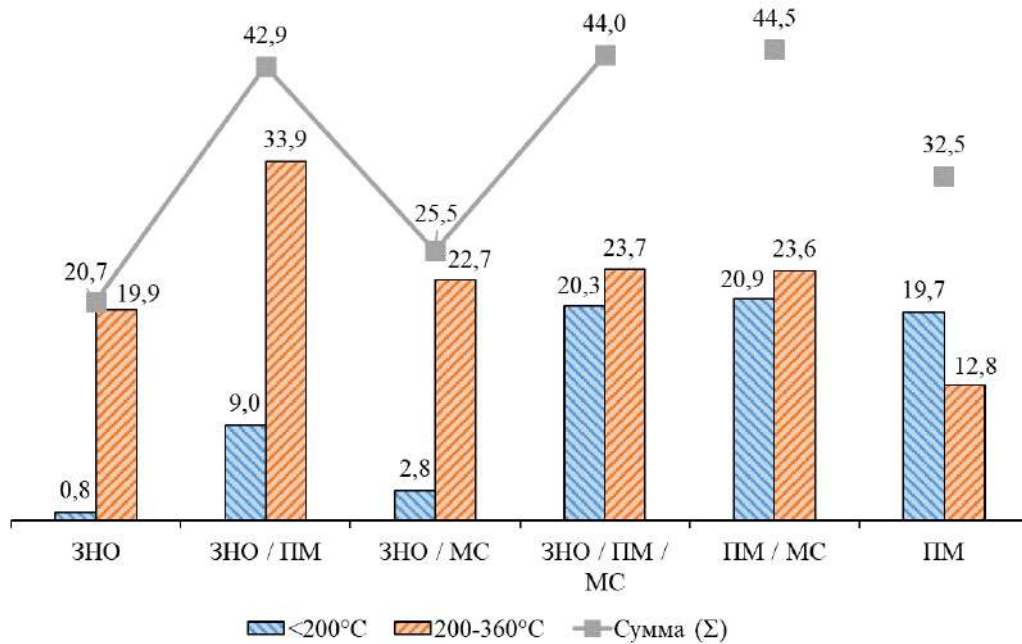


Рисунок 4.10 – Выход дистиллятных фракций (в мас. %) в продуктах крекинга ЗНО

Для ЗНО добавка МС также приводит к небольшому увеличению выхода дистиллятных фракций (повышается с 20,7 до 25,5 мас. %) (рисунок 4.10). При крекинге смеси НО + ПМ + МС отмечается наибольший выход светлых фракций (44,0 мас. %). При этом, в сравнении с составом ЗНО + ПМ, у которого бензиновая часть практически отсутствует, наблюдается примерно равный в соотношении состав бензиновой и дизельной фракций, что говорит о влиянии МС на процесс крекинга с образованием более низкомолекулярных компонентов, которые входят в состав бензиновых фракций.

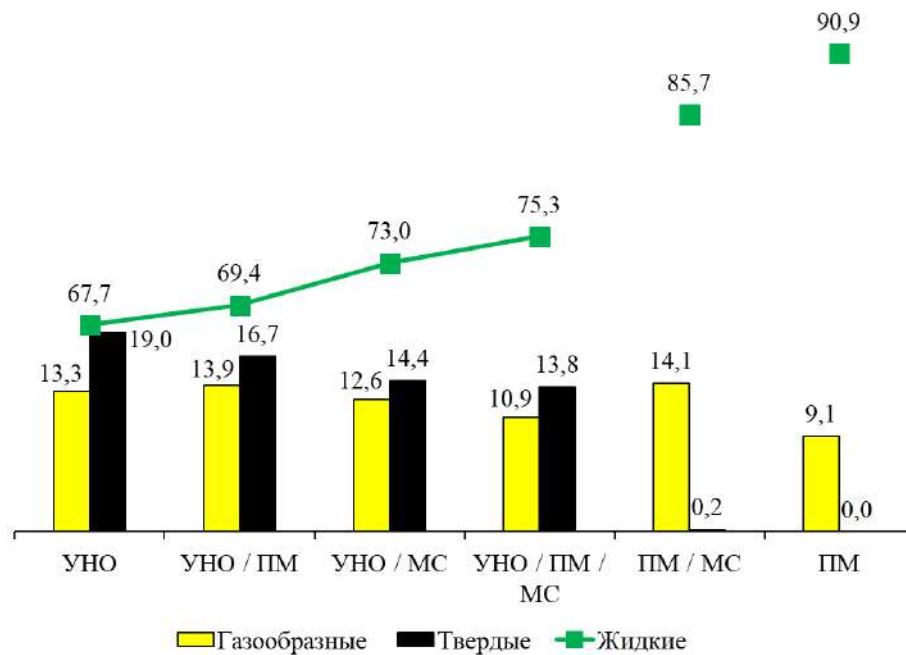


Рисунок 4.11 – Материальный баланс (в мас. %) продуктов крекинга смесей УНО

Присутствие МС в реакционной смеси также приводит к меньшему газо- и коксообразованию для УНО, что видно на рисунке 4.11. В сравнении с крекингом УНО, выход твёрдых продуктов снижается с 19,0 до 14,4 мас. %, выход газа – с 13,3 до 12,6 мас. %. Это также меньше, чем при крекинге смеси УНО и ПМ. При крекинге смеси УНО + ПМ + МС выходы снижаются до 10,9 мас. % для газа и до 13,8 мас. % для кокса.

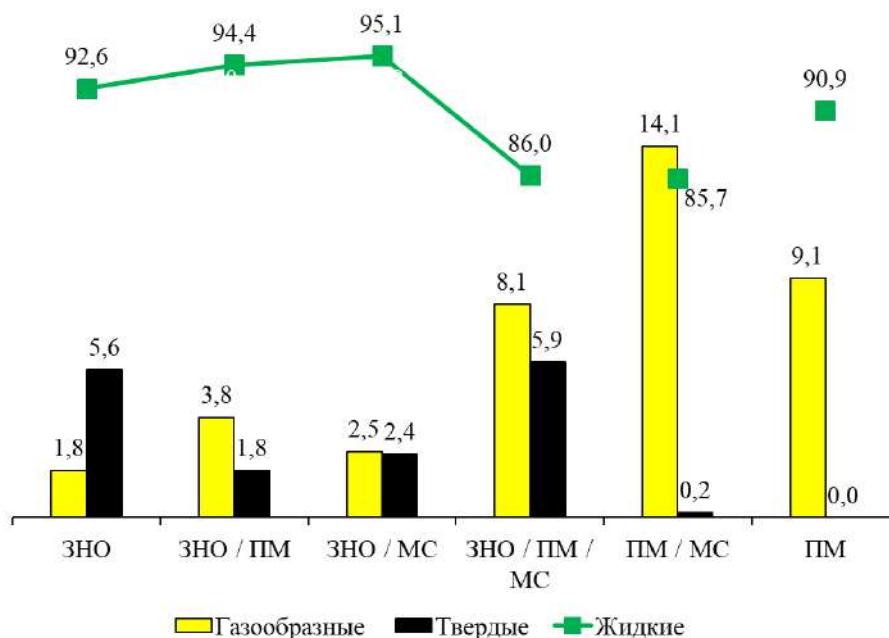


Рисунок 4.12 – Материальный баланс (в мас. %) продуктов крекинга смесей ЗНО

Для ЗНО присутствие МС в реакционной смеси неоднозначно влияет на выходы газообразных и твёрдых продуктов (рисунок 4.12). В сравнении с крекингом исходного ЗНО выход газа повышается с 1,8 до 2,5 мас. %, выход кокса снижается с 5,6 до 2,4 мас. %, что указывает на возможность МС влиять на процесс коксообразования. Известно, что оксиды железа способны сорбировать на своей поверхности высокомолекулярные компоненты НО, особенно асфальтены как наиболее полярные компоненты [8]. Таким образом, воздействуя на агрегативную устойчивость асфальтенов и их содержание в дисперсионной среде, возможно влиять на выход твёрдых продуктов. При крекинге смеси ЗНО + ПМ + МС, выходы повышаются: для газа с 1,8 до 8,1 мас. %, для кокса почти не меняется (с 5,6 до 5,9 мас. %).

Для жидких продуктов крекинга УНО присутствие микросфер увеличивает содержание смол (в сравнении с крекингом НО без добавок, с 4,8 до 5,8 мас. %) и масел (с 53,0 до 59,8 мас. %) и снижает выход асфальтенов (с 9,9 до 7,4 мас. %) (рисунок 4.13). Крекинг смеси УНО + ПМ + МС в сравнении с крекингом смеси УНО + МС также увеличивает выход смол (с 5,8 до 8,4 мас. %), почти не меняет выход масел (с 59,8 до 60,6 мас. %) и снижает выход асфальтенов (с 7,4 до 6,3 мас. %).

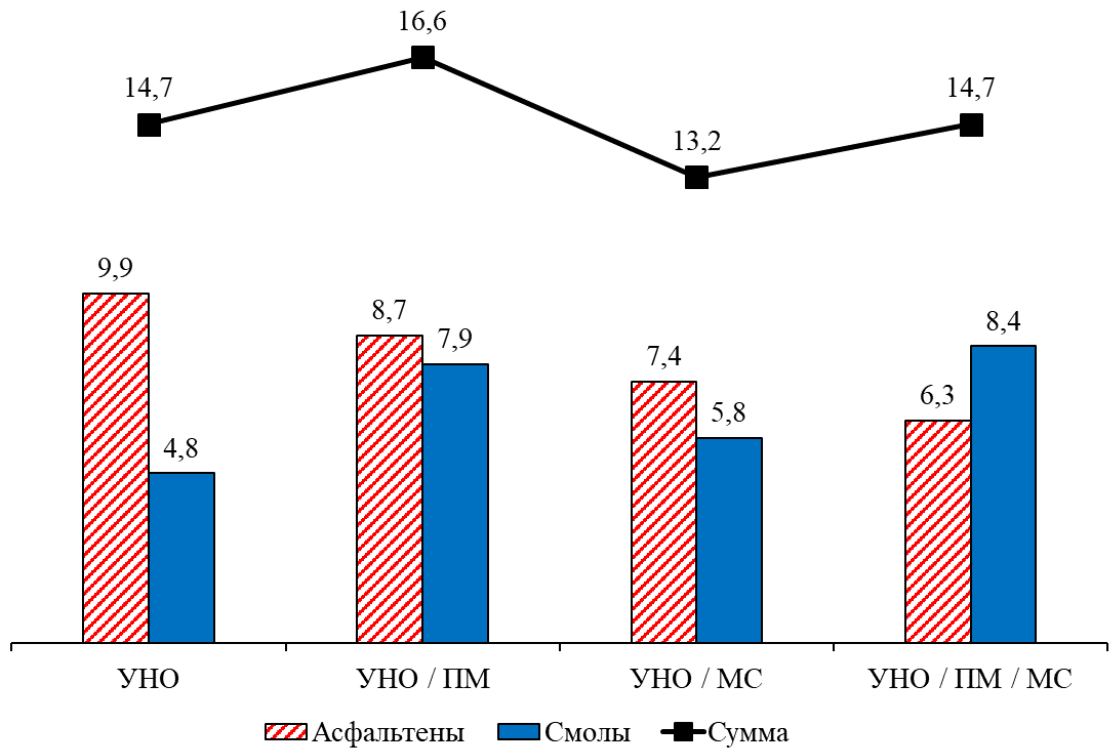


Рисунок 4.13 – Содержание САВ (в мас. %) в продуктах крекинга смесей УНО

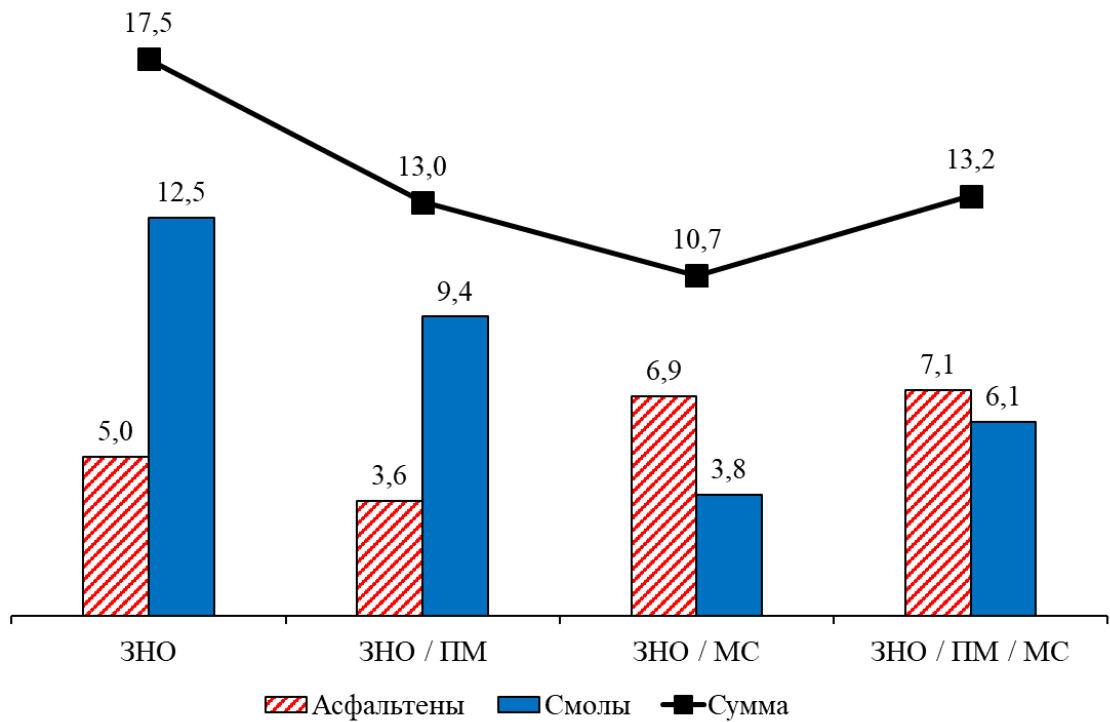


Рисунок 4.14 – Содержание САВ (в мас. %) в продуктах крекинга смесей ЗНО

Для ЗНО присутствие МС значительно снижает выход смол (с 12,5 до 3,8 мас. %), повышает выходы масел (с 75,1 до 84,4 мас. %) и асфальтенов (с 5,0 до 6,9 мас. %) (рисунок 4.14). Крекинг совместной смеси ЗНО + ПМ + МС повышает выход смол (с 3,8 до 6,1 мас. %) и асфальтенов (с 6,9 до 7,1 мас. %), но снижает выход масел (с 84,4 до 72,8 мас. %).

Для понимания того, что происходит с ПМ в процессе крекинга и подтверждения распада триглицеридов до свободных жирных кислот, были сняты ИК-спектры исходного ПМ и продукты крекинга ПМ и сравнены со спектром олеиновой кислоты из общедоступных источников (рисунок 4.15). Т.к. жидкие продукты ПМ и НО содержат легкие компоненты, которые испаряются из образца даже при комнатной температуре, для анализа (ИК-спектроскопия) брали остатки жидких продуктов крекинга после фракционирования с температурой кипения более 200 °С. Характеристики полученных бензиновых фракций представлены далее.

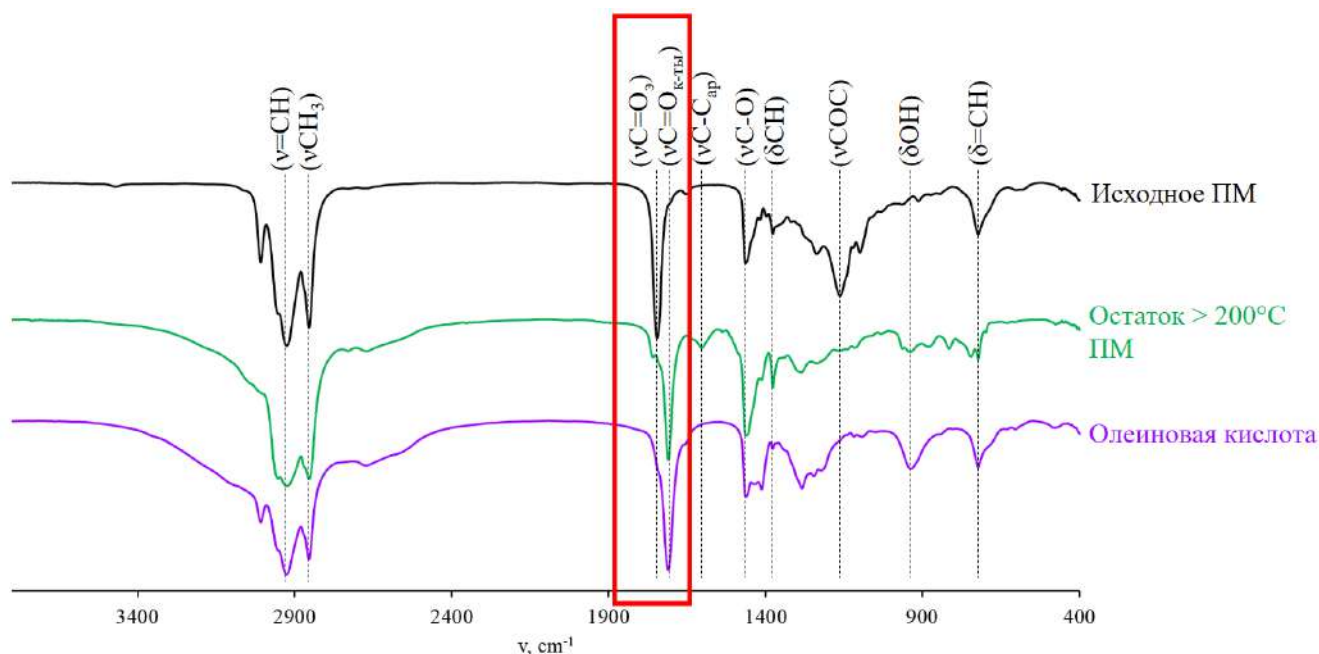


Рисунок 4.15 – ИК-спектры ПМ и продуктов крекинга ПМ

1 – Исходное растительное масло, 2 – Остаток > 200 °С продукты крекинга растительного масла, 3 – Остаток > 200°C Продукты крекинга смеси растительного масла и МС, 4 – Олеиновая кислота (* - спектры олеиновой и линолевой кислот практически идентичны, заметные отличия только в области 3004 см⁻¹)

Из рисунка 4.15 видно, что при крекинге подсолнечного масла полосы сложных эфиров ($\nu\text{C}=\text{O}$ и νCOC) исчезают и появляется полоса валентных колебаний карбоксильной группы кислот ($\nu\text{C}=\text{O}_{\text{к-ты}}$), что говорит об образовании свободных жирных кислот. Также появляются ароматические углеводороды, о чем свидетельствует появление полосы ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ар}}$). Известно, что масла при высоких температурах способны образовывать ароматические соединения [129]. Это так же подтверждается данными анализа бензиновых фракций.

На рисунке 4.16 представлены ИК-спектры ЗНО, жидких продуктов крекинга ЗНО и смесей: ЗНО + ПМ, ЗНО + ПМ + МС.

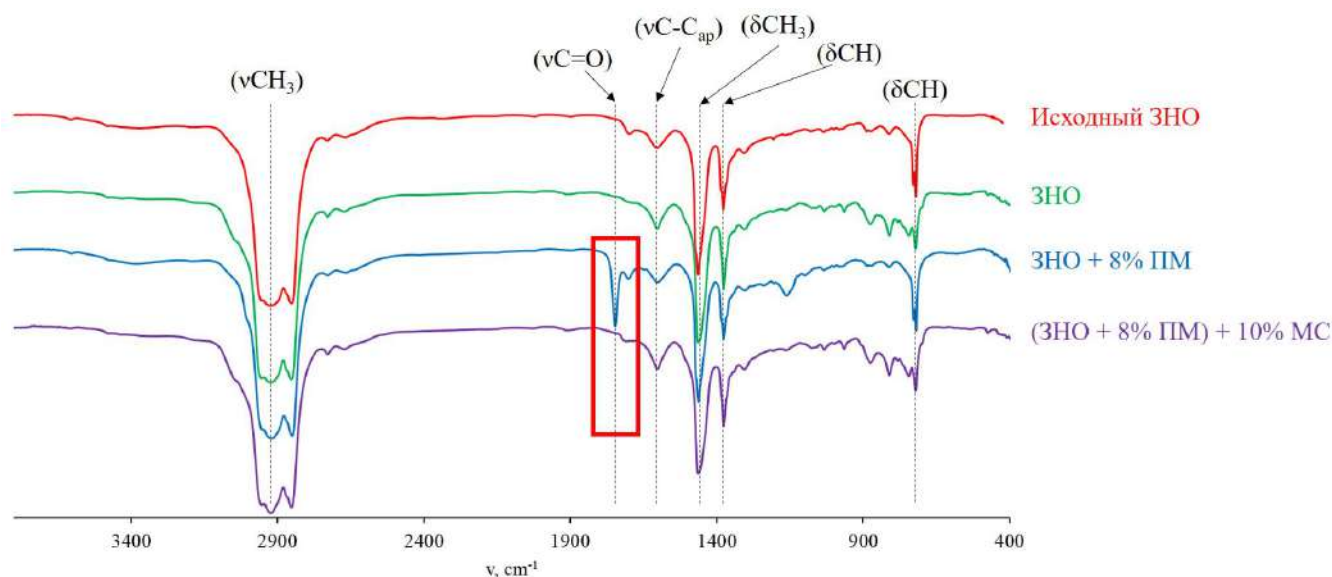


Рисунок 4.16 – ИК-спектры ЗНО, продуктов термоллиза мазута и его смесей

1 – Исходный ЗНО, 2 – Остаток > 200 °С продукты крекинга ЗНО, 3 – Остаток > 200 °С Продукты крекинга смеси ЗНО и ПМ, 4 – Остаток > 200 °С Продукты крекинга смеси ЗНО + ПМ + МС

При крекинге ЗНО (рисунок 4.16) заметных изменений спектра не происходит. Однако, с добавлением ПМ и проведением крекинга такой смеси, в спектре появляется полоса ($\nu\text{C}=\text{O}$), что говорит о разрушении ПМ и образовании свободных жирных кислот. Но при добавлении МС этот пик исчезает (характерный для олеиновой и линолевой кислоты), что указывает на разрушение кислородсодержащих групп в присутствии МС.

Схема термической деструкции растительных масел до жирных кислот при температурах от 390 до 480 °С представлена (рисунок 4.17) авторами [130].

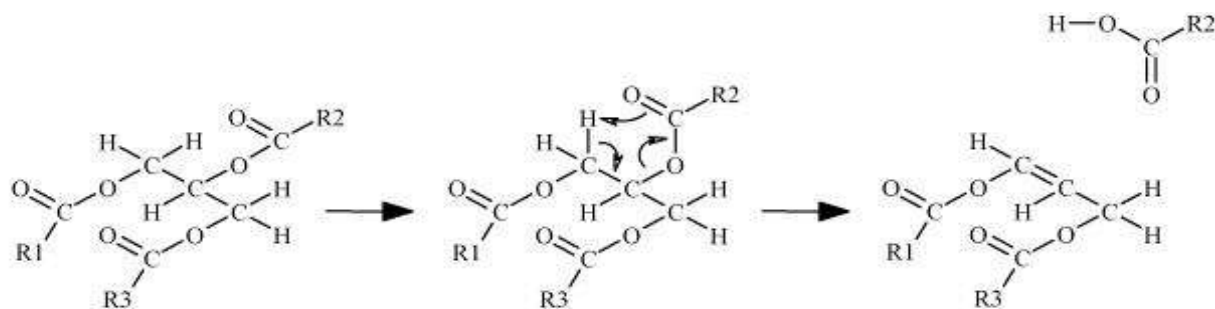


Рисунок 4.17 – Схема термической деструкции триглицеридов [130]

Образование жирных кислот и олефинов в процессе крекинга растительных масел без катализаторов при температуре от 400 до 500 °С упоминается авторами [131]. На начальной стадии превращения ПМ происходит термический крекинг триглицеридов с образованием различных кислородсодержащих соединений, основную часть которых составляют жирные

кислоты. Затем происходит разрушение С-О и С-С-связей с образованием CO₂, СО, парафинов, олефинов и других продуктов [131,132]. Предположительно именно наличие олефинов и НЖК влияет на превращение компонентов НО во вторичных реакциях.

Анализ смеси газообразных продуктов крекинга (таблицы 4.6 и 4.7) показал, что при добавлении ПМ и МС увеличивается выход СО и СО₂, алканов и алкенов С₁-С₄. Образование оксидов углерода объясняется как разложением компонентов самого ПМ при протекании реакций декарбонилирования и декарбоксилирования, так и деструкцией смолисто-асфальтеновых компонентов (их кислород содержащих функциональных групп), что подтверждает данные ИК-спектроскопии (рисунок 4.16).

Таблица 4.6 – Состав бензиновой фракции НК-200°С и газообразных продуктов УНО

Компоненты	Состава исходной сырьевой смеси					
	Без МС, мас. %			В присутствии МС, мас. %		
	УНО	УНО/ПМ	ПМ	УНО/МС	УНО/ПМ/МС	ПМ/МС
Состав бензиновой фракции НК-200°С, мас. %						
н-Аканы	6,01	7,43	7,60	4,73	8,08	10,72
изо-Алканы	7,19	7,21	4,00	6,02	8,29	1,59
Арены	3,96	5,94	2,68	4,33	5,09	2,28
Нафтены	5,72	4,66	1,26	3,86	5,81	2,68
Олефины	2,23	1,37	2,66	1,03	1,66	2,76
Не определено	0,01	0,00	1,50	0,00	0,00	0,88
Общий выход бензиновых фракций в расчёте на исходное сырьё, мас. %	25,12	26,61	19,70	19,98	28,93	20,90
Содержание газообразных компонентов, мас. %						
H ₂	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,06
СО	0,11	0,34	2,14	0,05	0,23	2,68
СО ₂	0,44	1,27	3,34	0,42	1,10	7,61
СН ₄	3,87	3,61	0,37	4,00	2,95	0,69
С ₂ Н ₄	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,06
С ₂ Н ₆	3,26	3,21	0,65	3,31	2,60	1,03
С ₃ Н ₆	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	0,82
С ₃ Н ₈	3,24	3,23	0,25	2,95	2,47	0,21
Алкан С ₄	1,74	1,60	0,65	1,35	1,12	0,53
Алкен С ₄	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,09
С ₅ -С ₅₊	0,60	0,54	0,82	0,44	0,34	0,33
Общий выход бензиновых фракций в расчёте на исходное сырьё, мас. %	13,31	13,85	9,10	12,58	10,86	14,10

Состав исходной сырьевой смеси: УНО / МС = 90 : 10 мас. %; УНО / ПМ = 92 / 8 мас. %;

ПМ / МС = 90 / 10 мас. %; УНО / ПМ / МС = 82,8 / 7,2 / 10,0 мас. %

Бензиновые фракции продуктов крекинга исходного ПМ главным образом представлены алканами и изоалканами. Так же стоит отметить высокое содержание ароматических углеводородов и олефинов. При крекинге ПМ в присутствии МС заметно увеличивается суммарный выход н-алканов и нафтенов (в пересчёте на исходное сырьё), но снижается выход изоалканов.

Таблица 4.7 – Состав бензиновой фракции НК-200°С и газообразных продуктов ЗНО

Компоненты	Состава исходной сырьевой смеси					
	Без МС, мас. %			В присутствии МС, мас. %		
	ЗНО	ЗНО/ПМ	ПМ	ЗНО/МС	ЗНО/ПМ/МС	ПМ/МС
Состав бензиновой фракции НК-200°С, мас. %						
н-Алканы	0,27	3,36	7,60	1,09	8,84	10,72
изо-Алканы	0,16	1,26	4,00	0,42	3,65	1,59
Арены	0,10	1,14	2,68	0,39	2,29	2,28
Нафтены	0,13	1,63	1,26	0,42	2,19	2,68
Олефины	0,08	0,91	2,66	0,36	1,85	2,76
Не определено	0,06	0,70	1,50	0,12	1,48	0,88
Общий выход бензиновых фракций в расчёте на исходное сырьё, мас. %	0,80	9,00	19,70	2,80	20,30	20,90
Содержание газообразных компонентов, мас. %						
H ₂	0,01	0,02	0,04	0,01	0,03	0,06
СО	0,01	0,21	2,14	0,02	0,27	2,68
СО ₂	0,08	0,32	3,34	0,11	0,71	7,61
СН ₄	1,07	1,52	0,37	0,88	4,62	0,69
С ₂ Н ₄	0,01	0,03	0,01	0,02	0,05	0,06
С ₂ Н ₆	0,22	0,46	0,65	0,43	0,69	1,03
С ₃ Н ₆	0,19	0,65	0,77	0,57	0,84	0,82
С ₃ Н ₈	0,04	0,09	0,25	0,05	0,25	0,21
Алкан С ₄	0,10	0,25	0,65	0,28	0,08	0,53
Алкен С ₄	0,02	0,07	0,06	0,03	0,07	0,09
С ₅ -С ₅₊	0,05	0,17	0,82	0,10	0,49	0,33
Общий выход бензиновых фракций в расчёте на исходное сырьё, мас. %	1,80	3,80	9,10	2,50	8,10	14,10

Состав исходной сырьевой смеси: ЗНО / МС = 90 : 10 мас. %; ЗНО / ПМ = 92 / 8 мас. %;

ПМ / МС = 90 / 10 мас. %; ЗНО / ПМ / МС = 82,8 / 7,2 / 10,0 мас. %

При крекинге смеси НО + ПМ + МС (в сравнении с крекингом смеси ПМ и НО без МС) выход бензиновых фракций увеличивается главным образом за счёт н-алканов, изоалканов, выход которых увеличивается почти в 3 раза. Более чем в 2 раза увеличивается выход олефинов в бензиновых фракциях, что может требовать их дальнейшего каталитического облагораживания для получения конечных товарных продуктов. Так же использование ПМ и

МС при крекинге УНО и ЗНО приводит к увеличению содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции в сравнении с крекингов без добавок.

Методом РСА были проанализированы твёрдые продукты крекинга, результаты представлены в таблице 4.8.

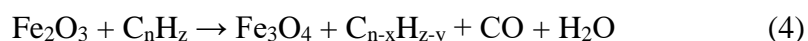
Таблица 4.8 – Рентгеноструктурный анализ твёрдых продуктов крекинга

Состав исходного сырья	Выход, мас. %	dm, Å	Lc, Å	M	La, Å	Na
УНО	19,0	3,51	25,82	8,35	31,23	11,71
УНО + 8% ПМ	16,7	3,49	27,18	8,78	22,68	8,51
УНО + 10% МС	14,4	3,50	24,28	7,93	36,11	13,54
УНО + 8% ПМ + 10% МС	13,8	3,51	22,87	7,51	26,57	9,96
ЗНО	5,6	3,52	24,36	7,93	26,00	9,75
ЗНО + 8% ПМ	1,8	3,49	27,58	8,91	38,66	14,49
ЗНО + 10% МС	2,4	3,49	27,09	8,75	37,57	14,09
ЗНО + 8% ПМ + 10% МС	5,9	3,49	25,27	8,24	27,15	10,18

dm – межслоевое расстояние; *Lc* – высота (толщина) слоя; *M* – количество слоёв; *La* – диаметр слоя; *Na* – число ароматических колец в слое.

При крекинге УНО и ЗНО с добавками ПМ и МС в большинстве случаев отмечается незначительное снижение межслоевого расстояния (*dm*), в сравнении с крекингом без добавок, что связано с деструкцией насыщенных структур. Твёрдые продукты полученные при крекинге УНО в присутствии МС и ПМ характеризуются снижением высоты пачки (*Lc*), а твёрдые продукты полученные при крекинге ЗНО в присутствии добавок наоборот характеризуются увеличением высоты пачки. Различия в тенденциях связано с особенностями структуры и состава исходного сырья, в исходном ЗНО содержание асфальтенов почти в 20 раз меньше чем в УНО. Введение добавок ПМ и МС сказывается и на размерах ароматического ядра (*La*), но не наблюдается строгой закономерности изменения параметров. Таким образом присутствие добавок в реакционной смеси влияет на процесс образования твёрдых продуктов и их макроструктуру.

Также методом РФА было изучено изменение состава МС в процессе крекинга. Оксиды железа, которые содержатся в МС, могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) (4), происходит деструкция компонентов НО с образованием низкомолекулярных продуктов и частичное восстановление оксидов железа:



Гематит, который представляет основной компонент МС, после крекинга восстанавливается до магнетита, что было установлено по данным РФА (рисунок 4.18), в области 2θ появляются рефлексы на 30,14; 35,52; 43,23; 56,99; 62,56, характерные для магнетита.

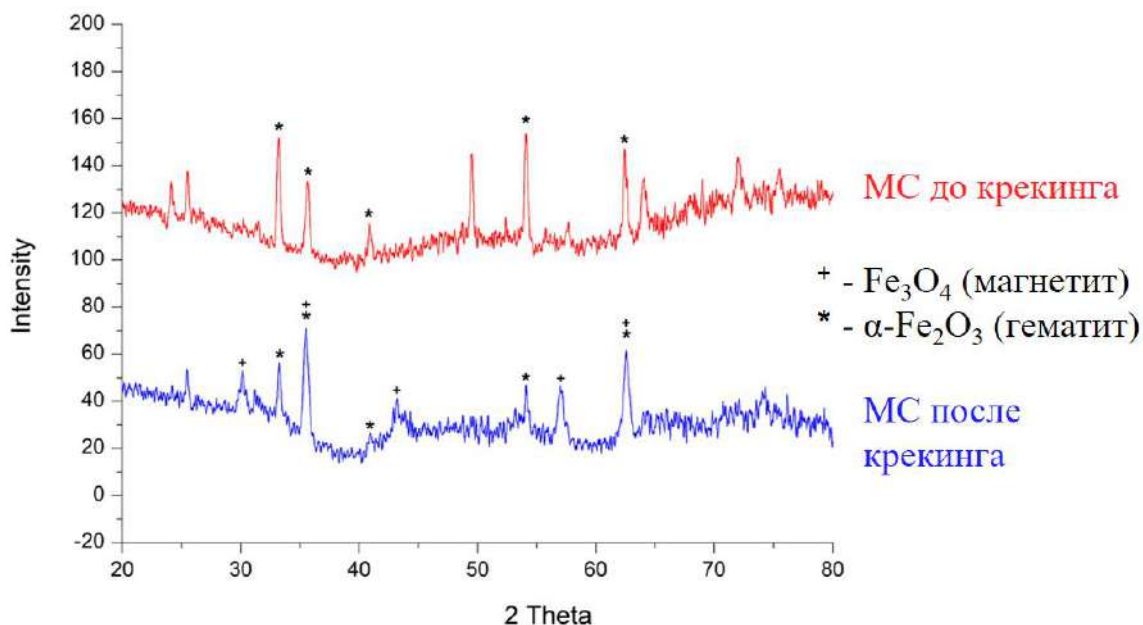


Рисунок 4.18 – Рентгенограммы МС до и после крекинга с УНО

Так же были получены СЭМ-изображения твёрдых продуктов и МС для установления изменений, происходящих с ними в процессе крекинга (рисунок 4.19-4.22). Микросферы были отделены от твёрдых продуктов крекинга ультразвуковой обработкой в среде хлороформа. После обработки ультразвуком твёрдые коксоподобные продукты всплывали на поверхность, а МС оседали на дно ёмкости, после разделения образцы просушивали при температуре 110 °С.

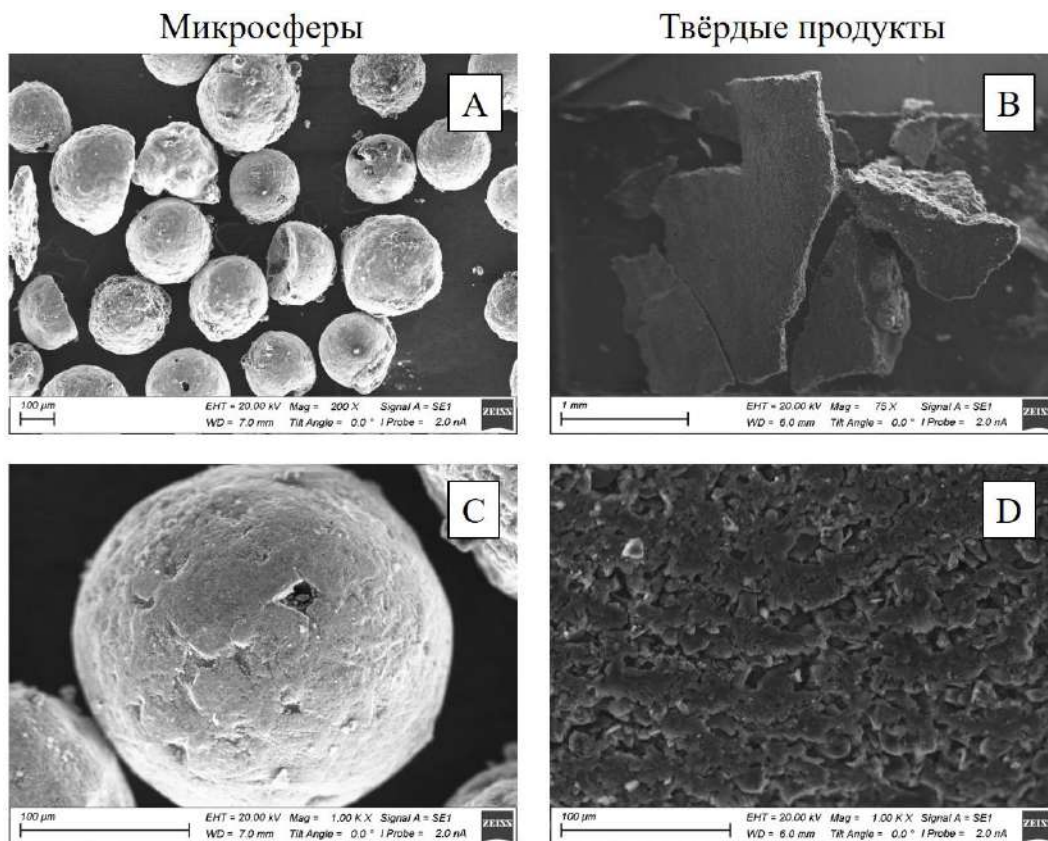


Рисунок 4.19 – Изображения микросфер (A, C) и твёрдых продуктов (B, D), выделенных и разделенных из продуктов крекинга смеси УНО и МС, полученные методом СЭМ

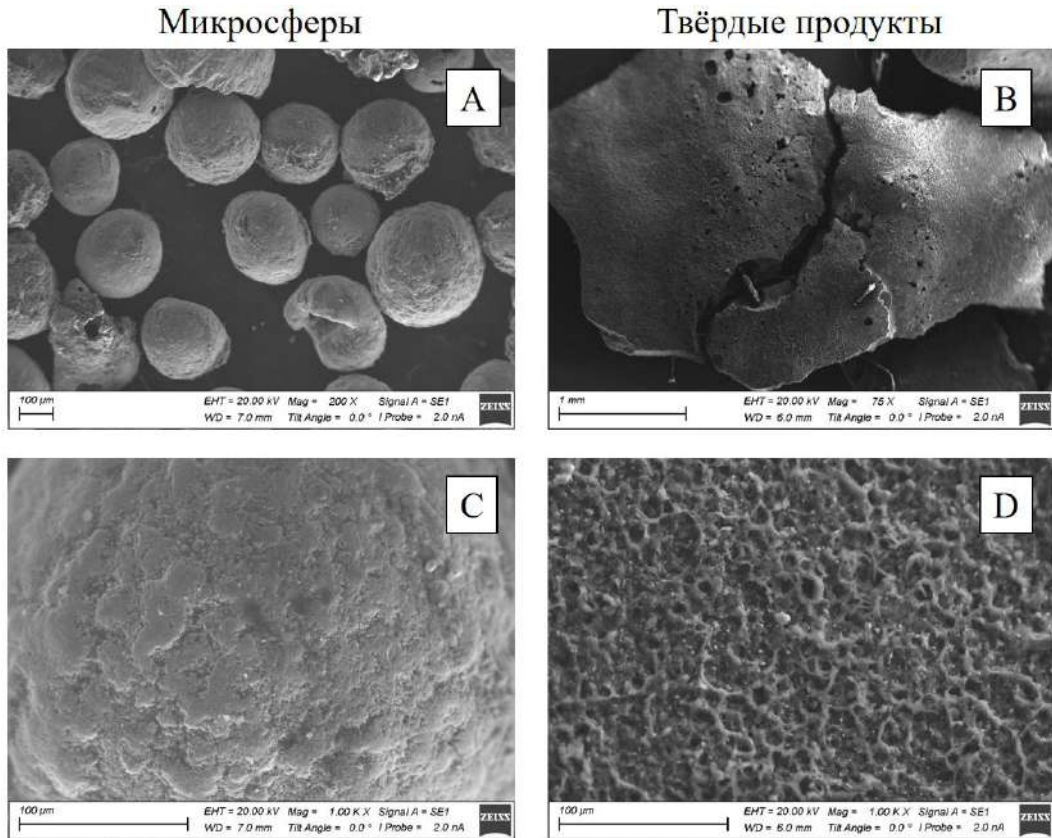


Рисунок 4.20 – Изображения микросфер (А, С) и твёрдых продуктов (В, D), выделенных и разделенных из продуктов крекинга смеси УНО, ПМ и МС, полученные методом СЭМ

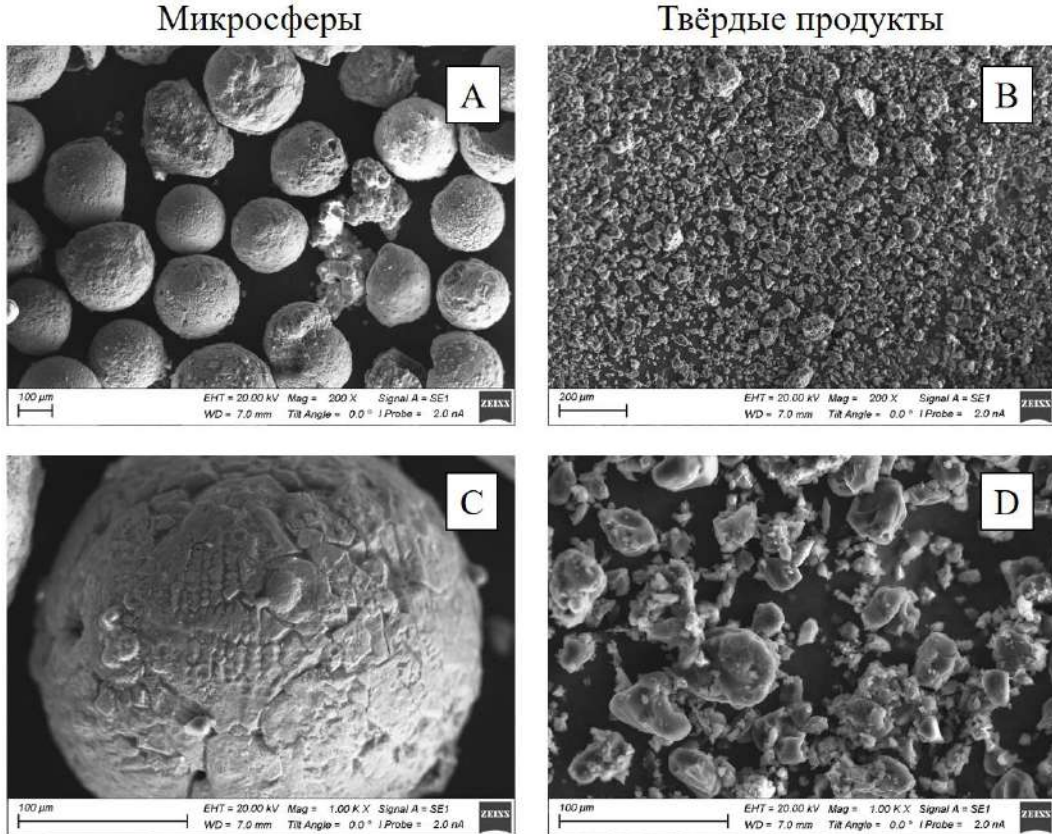


Рисунок 4.21 – Изображения микросфер (А, С) и твёрдых продуктов (В, D), выделенных и разделенных из продуктов крекинга смеси ЗНО и МС, полученные методом СЭМ

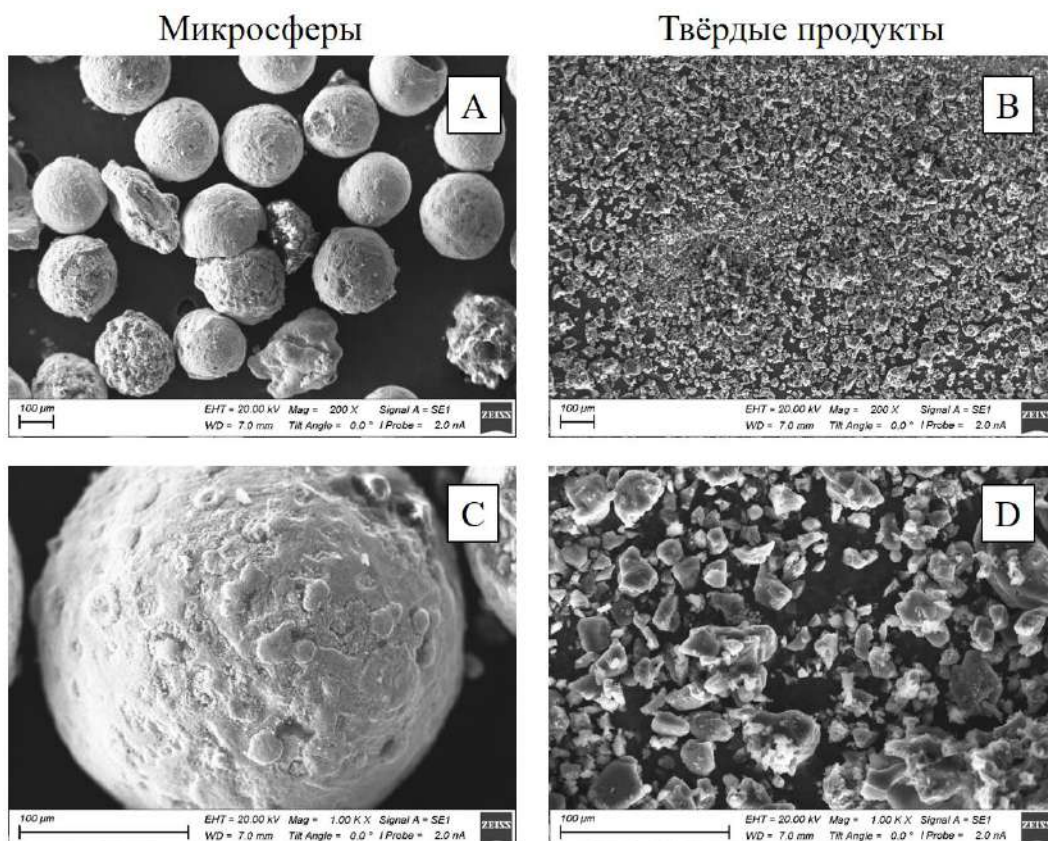


Рисунок 4.22 – Изображения микросфер (А, С) и твёрдых продуктов (В, D), выделенных и разделенных из продуктов крекинга смеси ЗНО, ПМ и МС, полученные методом СЭМ

Частицы твёрдых продуктов крекинга УНО + МС имеют более крупную структуру в сравнении с твёрдыми продуктами крекинга ЗНО. На поверхности МС, выделенных из продуктов крекинга, наблюдаются сколы. Но сколы могли появиться и при извлечении продуктов крекинга из реактора. Также видно, что морфология поверхности МС отличается от исходных МС до крекинга (рисунок 2.3). Возможно, на них присутствует слой углеводородных отложений (смола, асфальтенов или твёрдых продуктов крекинга).

4.4 Структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых веществ

Структурно-групповые характеристики асфальтенов и смол исходных НО и продуктов его крекинга в присутствии добавок представлены в таблицах 4.9, 4.10 для УНО, 4.11 и 4.12 для ЗНО соответственно.

Таблица 4.9 – Структурно-групповые характеристики асфальтенов выделенных из исходного УНО и продуктов крекинга УНО

Параметр	Исх. УНО	УНО	УНО/МС	УНО/ПМ	УНО/ПМ/МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	2280	523	445	481	483
Число атомов в средней молекуле					
С	162,28	37,93	30,46	34,86	33,69
Н	189,77	28,02	21,15	25,77	24,63
N	2,08	0,73	0,60	0,64	0,64
S	2,44	0,54	0,43	0,47	0,46
O	2,14	0,76	2,25	0,79	1,89
H/C	1,17	0,74	0,69	0,74	0,73
Кольцевой состав					
К _о	31,7	19,3	16,6	17,9	17,3
К _а	17,7	2,7	2,0	2,4	2,4
К _н	14,0	16,7	14,6	15,5	15,0
Распределение атомов С, %					
f _а	45,0	30,4	29,2	30,2	30,9
f _н	38,8	66,3	67,7	66,3	66,1
f _п	16,1	3,4	3,0	3,5	3,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
С _а	73,1	11,5	8,9	10,5	10,4
С _н	63,0	25,1	20,6	23,1	22,3
С _п	26,2	1,3	0,9	1,2	1,0
С _α	21,9	6,7	5,6	6,2	6,2
С _γ	8,0	1,3	0,9	1,2	1,0
Среднее число блоков в молекуле					
m _а	4,9	1,4	1,3	1,4	1,4
Параметры средних структурных блоков					
К _о *	6,5	13,5	13,1	13,1	12,8
К _а *	3,6	1,9	1,6	1,8	1,7
К _н *	2,9	11,7	11,5	11,4	11,0
С*	33,1	26,5	24,1	25,6	24,8
С _а *	14,9	8,1	7,0	7,7	7,7
С _н *	12,9	17,6	16,3	17,0	16,4
С _п *	5,3	0,9	0,7	0,9	0,7
С _α *	4,5	4,7	4,5	4,6	4,5
С _γ *	1,6	0,9	0,7	0,9	0,7

В исходном УНО молекулы асфальтенов (таблица 4.9) имеют среднюю молекулярную массу 2280 а.е.м., в их составе около 162,3 атомов С и 189,8 атомов Н, общее число колец достигает 31,7 из них ароматическими являются 17,7, а нафтеновыми 14,0 колец. Число парафиновых атомов углерода (Сп) равно 26,2.

На сегодняшний день известно, что молекулы асфальтенов имеют преимущественно «континентальное» строение [133]. Согласно модели Йена, асфальтены представлены многослойной структурой, и организуют «пачку» [31]. В исходных асфальтенах среднее число блоков (та) в пачке составляет около 5. В блоке среднее число колец $K_0^* = 6,5$, из них 3,6 являются ароматическими (K_a^*), а 2,9 – нафтеновыми (K_n^*).

При крекинге НО, исходные молекулы асфальтенов претерпевают изменения, связанные с деструкцией и образованием новых структур асфальтенов из масел и смол. Схема термических превращений основных компонентов нефтяного остатка показана на рисунке 4.23 [134]. Маршруты k_1, k_5, k_7, k_{10} представляют собой процесс конденсации и образование более высокомолекулярных соединений; $k_2, k_3, k_4, k_6, k_8, k_9$ – процесс крекинга (распада) высокомолекулярных соединений до более меньших по молекулярной массе и структуре [134].

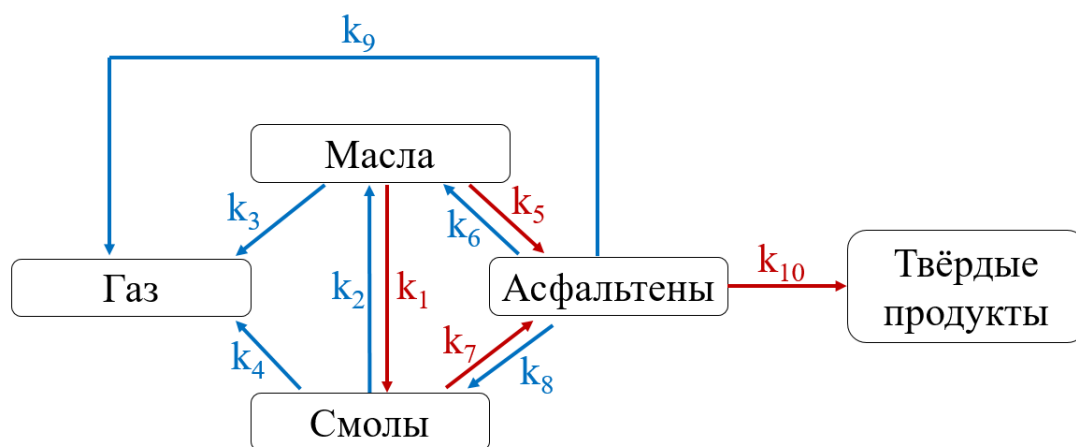


Рисунок 4.23 – Формализованная схема термических превращений [134]

В выделенных из продуктов крекинга асфальтенах средняя молекулярная масса снижается с 2280 до 523-445 а.е.м., а число атомов в средней молекуле (углерода: с 162 до 30-38; водорода: с 190 до 21-28).

Так же асфальтены, выделенные из продуктов крекинга характеризуются сокращением среднего числа блоков в молекуле с 4,9 (для исходных асфальтенов) до 1,3-1,4. Меняются и параметры средних структурных блоков, сокращается число ароматических колец K_a^* с 3,6 (для исходных асфальтенов) до 1,0-1,9, среднее количество атомов в парафиновых структурах $Сп^*$ снижается с $\sim 5,3$ до 0,7-0,9, а число насыщенных циклов K_n^* увеличивается с 3 до 11-12.

Существенное снижение количества атомов в парафиновых структурах объясняется разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов молекул асфальтенов [135], это

приводит к снижению доли алкильных атомов углерода (C_{α}^*), концевых метильных групп (C_{γ}^*) и числа атомов серы в усредненной молекуле асфальтенов более чем в 4 раза.

Увеличение доли нафтеновых колец K_n^* и снижение доли ароматических колец K_a^* в асфальтенах, выделенных из продуктов крекинга, возможно объяснить реакцией Дильса-Альдера – образование насыщенных циклов в процессе конденсации [43] и за счёт рекомбинации радикалов, образовавшихся в процессе деструкции молекул смол и масел, в составе которых имеется всего 1-2 ароматических кольца и около 10-12 насыщенных колец [136].

Внесение добавок ПМ и МС в процессе крекинга приводит к образованию асфальтенов с меньшей молекулярной массой, чем асфальтены, выделенные из продуктов крекинга УНО без добавок. Средняя молекулярная масса сокращается с 523 до 445-483 а.е.м. Так же введение добавок приводит к снижению выхода асфальтенов на 1,2-3,6 мас. %, что указывает на то, что они способствуют процессу деструкции асфальтенов или замедляют их образование (рисунок 4.15).

В сравнении с асфальтенами, выделенными из продуктов крекинга УНО без добавок, в асфальтенах, выделенных из продуктов, полученных в присутствии МС, заметно увеличивается количество атомов кислорода в средней молекуле с 0,76 до 1,89-2,25. Увеличение доли кислорода объясняется участием оксидов железа входящих в состав МС в окислительно-восстановительных процессах [8].

Введение МС и ПМ так же приводит к заметному снижению количества атомов серы в структуре асфальтенов. Число атомов серы в средней молекуле асфальтенов сокращается с 0,54 (для асфальтенов, выделенных из продуктов крекинга УНО без добавок) до 0,43-0,47 (для асфальтенов, полученных в присутствии добавок). При этом среднее число блоков в асфальтенах, выделенных из продуктов крекинга, существенно не меняется, и остаётся в пределах 1,3-1,4.

Таблица 4.10 – Структурно-групповые характеристики смол выделенных из исходного УНО и продуктов крекинга УНО

Параметр	Исх. УНО	УНО	УНО/МС	УНО/ПМ	УНО/ПМ/МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	585	401	376	362	379
Число атомов в средней молекуле					
С	41,57	27,20	24,94	22,49	24,92
Н	49,91	27,69	23,43	23,99	24,29
N	0,64	0,70	0,68	0,55	0,59
S	0,51	0,38	0,26	0,30	0,34
O	0,66	1,55	2,21	3,18	2,28
Н/С	1,20	1,02	0,94	1,07	0,97
Кольцевой состав					
К _о	11,4	6,9	11,6	5,5	11,6
К _а	2,9	3,5	1,3	2,7	1,0
К _н	8,5	3,4	10,3	2,7	10,5
Распределение атомов С, %					
f _а	29,8	56,4	22,7	54,9	18,8
f _н	63,9	40,5	71,9	41,6	75,3
f _п	6,3	3,2	5,4	3,5	5,8
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
С _а	12,4	15,3	5,7	12,3	4,7
С _н	26,6	11,0	17,9	9,4	18,8
С _п	2,7	0,9	1,3	0,8	1,5
С _α	6,3	5,9	4,1	5,2	3,7
С _γ	2,6	0,9	1,3	0,8	1,5
Среднее число блоков в молекуле					
m _а	1,5	1,6	1,1	1,4	1,0
Параметры средних структурных блоков					
К _о *	7,7	4,3	10,7	3,8	11,4
К _а *	1,9	2,2	1,2	1,9	1,0
К _н *	5,8	2,1	9,5	1,9	10,4
С*	28,3	17,1	23,2	15,7	24,6
С _а *	8,2	9,6	5,3	8,6	4,6
С _н *	17,2	6,9	16,7	6,5	18,5
С _п *	1,8	0,5	1,2	0,6	1,4
С _α *	4,3	3,7	3,8	3,6	3,7
С _γ *	1,7	0,5	1,2	0,6	1,4

Смолы, выделенные из исходного УНО, имеют среднюю молекулярную массу 585 а.е.м. (таблица 4.10). Средняя структура смол содержит около 41,6 атомов углерода и 49,9 атомов водорода, которые образуют 1,9 ароматических (Ка*) и 5,8 нафтеновых колец (Кн*), среднее число блоков в молекуле $m_a = 1,5$.

У смол, выделенных из продуктов крекинга УНО, полученных без добавок, снижается молекулярная масса (ММ) с 585 до 401 а.е.м., количество атомов углерода с 41,57 до 27,20, атомов водорода с 49,91 до 27,69. Заметно меняется и содержание гетероатомов в средней молекуле смол – сокращается количество серы, и более чем в два раза увеличивается содержание кислорода. Количество ароматических колец (Ка*) незначительно увеличивается с 1,9 до 2,2, нафтеновых (Кн*) сокращается с 5,8 до 2,1. Данные изменения объясняются деструкцией нафтеновых колец, и их частичной ароматизацией. В процессе крекинга содержание смол сокращается с 37,0 мас. % для исходного УНО до 4,8-8,4 мас. % в продуктах крекинга (рисунок 4.13).

Смолы, выделенные из продуктов крекинга смесей НО с добавками, имеют меньшую молекулярную массу (ММ = 379-362 а.е.м.), в сравнении со смолами, выделенными из продуктов крекинга НО без добавок (ММ = 401 а.е.м.) (таблица 4.10), что указывает на протекание более глубоких процессов деструкции. При этом растёт содержание кислорода с 1,6 до 2,2-3,2 атомов на среднюю молекулу, что объясняется участием МС в окислительно-восстановительных реакциях [8]. Количество атомов серы в средней молекуле снижается с 0,38 до 0,34-0,26, что, как и в случае с асфальтенами, может объясняться разрушением мостиковых серосодержащих фрагментов [135]. Также, в работе [8] показано, что сера присутствует в углеродистых отложениях, которые образуются на поверхности микросфер в процессе крекинга, что указывает на перераспределение серы в получаемых продуктах.

Введение МС приводит к заметному изменению кольцевого состава в структуре смол, выделенных из продуктов крекинга. В смолах уменьшается число ароматических колец (Ка*) с 2,2 до 1,2-1,0, а число нафтеновых колец (Кн*) увеличивается с 2,1 до 9,5-10,4. Так же в присутствии МС уменьшается среднее число блоков в молекуле (m_a) с 1,6 до 1,1-1,0.

Таблица 4.11 – Структурно-групповые характеристики асфальтенов выделенных из исходного ЗНО и продуктов крекинга ЗНО

Параметр	Исх. ЗНО	ЗНО	ЗНО/МС	ЗНО/ПМ	ЗНО/ПМ/МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	1800	545	1400	502	339
Число атомов в средней молекуле					
С	129,45	39,40	100,68	35,90	24,50
Н	178,39	45,42	114,44	32,70	28,10
N	2,46	0,43	0,83	0,70	0,30
S	0,06	0,04	0,06	0,10	0,20
O	1,91	1,20	3,93	1,50	0,40
Н/С	1,38	1,15	1,14	0,91	1,15
Кольцевой состав					
Ко	17,8	11,6	21,0	11,4	6,9
Ка	11,4	2,5	10,4	4,0	1,9
Кн	6,4	9,1	10,6	7,4	5,0
Распределение атомов С, %					
fa	36,1	29,2	44,4	48,9	36,9
fn	20,7	65,2	43,6	48,6	58,1
fp	43,2	5,6	12,0	2,6	5,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
Ca	46,8	11,5	44,7	17,5	9,0
Cn	26,7	25,7	43,9	17,4	14,2
Cп	55,9	2,2	12,1	0,9	1,2
C α	13,8	5,4	12,8	6,0	3,2
C γ	8,3	2,2	4,0	0,9	1,2
Среднее число блоков в молекуле					
ma	3,3	1,4	3,0	1,7	1,2
Параметры средних структурных блоков					
Ко*	5,4	8,4	6,9	6,7	5,6
Ка*	3,5	1,8	3,4	2,4	1,5
Кн*	1,9	6,6	3,5	4,3	4,1
C*	39,1	28,5	33,1	21,1	20,0
Ca*	14,1	8,3	14,7	10,3	7,4
Cn*	8,1	18,6	14,4	10,2	11,6
Cп*	16,9	1,6	4,0	0,5	1,0
C α *	4,2	3,9	4,2	3,5	2,6
C γ *	2,5	1,6	1,3	0,5	1,0

Асфальтены исходного ЗНО (таблица 4.11) имеют молекулярную массу $MM = 1800$ а.е.м., среднее число структурных блоков в молекуле $m_a = 3,3$ [95]. В усредненной молекуле содержится 129 атомов С, 47 из которых принадлежат ароматическим циклам (Ca), 26 – насыщенным циклам (Cn) и 56 – алифатическим фрагментам (Sp) [95]. Количество ароматических колец (Ka) в молекуле – 11, насыщенных (Kn) ~ 6. Большая часть атомов С представлена алифатическими фрагментами ($f_p = 43,2$), нежели кольцевыми ($f_a = 36,1$ и $f_n = 20,7$). В среднем структурном блоке имеется пять колец (Ko^*), два из которых являются насыщенными (Kn^*), а три ароматическими (Ka^*), в алкильных фрагментах (Sp^*) около 17 атомов углерода [95].

В результате крекинга ЗНО значительно уменьшается молекулярная масса получаемых асфальтенов с 1800 до 545 а.е.м.; количества атомов углерода снижается с 129,45 до 39,40, атомов водорода – с 178,39 до 45,42. Общее число колец в среднем структурном блоке (Ko^*) увеличивается с 5,4 до 8,4 в средней молекуле. Почти в 15 раз сокращается число атомов в алкильных фрагментах (Sp^*) с 16,9 до 1,6. Также уменьшилось число структурных блоков m_a с 3,3 до 1,4, при этом несколько увеличивается содержание насыщенных колец (Kn^*) с 1,9 до 6,6.

При совместном крекинге ЗНО + ПМ молекулярная масса получаемых асфальтенов снижается с 545 (при крекинге без добавок ПМ) до 502 а.е.м., количество атомов углерода – с 39,40 до 35,9, атомов водорода – с 45,42 до 32,7, число насыщенных колец (Kn^*) – с 6,6 до 4,3. При этом возрастает доля ароматических атомов С (f_a : с 29,19 до 48,87) и среднее число блоков (m_a) с 1,38 до 1,70.

Добавление МС в процессе крекинга смеси нефтяного остатка и ПМ приводит к образованию асфальтенов с молекулярной массой около 339 а.е.м. Число атомов углерода в средней молекуле асфальтенов сокращается с 35,9 до 24,5, атомов водорода – с 32,7 до 28,1, общего количества колец в среднем структурном блоке (Ko^*) – с 6,7 до 5, ароматических (Ka^*) – с 2,4 до 1,5, насыщенных (Kn^*) – с 4,3 до 4,1. Меняется и распределение атомов углерода: снижается доля ароматических (Ca^*) с 10,3 до 7,4 и насыщенных (Cn^*) с 10,2 до 11,6, но повышается доля алифатических фрагментов (Sp^*) с 0,5 до 1,0.

Таблица 4.12 – Структурно-групповые характеристики смол выделенных из исходного ЗНО и продуктов крекинга ЗНО

Параметр	Исх. ЗНО	ЗНО	ЗНО/МС	ЗНО/ПМ	ЗНО/ПМ/МС
Средняя молекулярная масса, а.е.м.					
ММ	850	790	640	699	402
Число атомов в средней молекуле					
С	55,67	55,20	44,20	46,70	28,10
Н	80,87	73,70	53,30	46,00	29,70
N	0,82	0,60	0,50	0,80	0,60
S	0,12	0,00	0,00	0,10	0,00
O	5,33	2,60	3,00	5,00	1,60
Н/С	1,45	1,34	1,21	0,99	1,06
Кольцевой состав					
Ко	7,5	12,8	13,4	11,2	7,8
Ка	3,6	2,8	2,0	5,8	2,8
Кн	3,9	10,0	11,3	5,4	5,0
Распределение атомов С, %					
fa	25,6	21,4	19,6	51,5	43,3
fn	29,1	72,7	75,1	43,1	52,7
fp	45,3	6,0	5,4	5,4	4,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
Ca	14,2	11,8	8,6	24,1	12,2
Сн	16,2	40,1	33,2	20,1	14,8
Сп	25,2	3,3	2,4	2,5	1,1
С α	6,2	5,6	4,6	6,9	5,3
С γ	4,3	3,3	2,4	2,5	1,1
Среднее число блоков в молекуле					
ma	1,6	1,4	1,3	2,0	1,4
Параметры средних структурных блоков					
Ко*	4,6	8,8	10,5	5,5	5,4
Ка*	2,2	1,9	1,6	2,9	1,9
Кн*	2,4	6,9	8,9	2,6	3,4
С*	33,9	38,2	34,9	23,0	19,4
С α *	8,7	8,2	6,8	11,8	8,4
Сн*	9,9	27,7	26,2	9,9	10,2
Сп*	15,4	2,3	1,9	1,2	0,8
С α *	3,8	3,9	3,6	3,4	3,7
С γ *	2,6	2,3	1,9	1,2	0,8

Смолы исходного ЗНО (таблица 4.12) имеют молекулярную массу 850 а.е.м., среднее число структурных блоков в молекуле $m_a = 1,6$ [95]. В среднем структурном блоке содержится 34 атомов С (C^*), 8,7 из которых принадлежат ароматическим кольцам (Ca^*), 9,9 – насыщенным кольцам (Cn^*) и 15,4 – алифатическим фрагментам (Cp^*) [95]. Количество ароматических (Ka) и насыщенных (Kn) колец в молекуле по 2 ($Ka^* = 2,2$, $Kn^* = 2,4$) [95]. Большая часть атомов углерода представлена алифатическими фрагментами ($f_p = 45,3$).

В смолах, выделенных из продуктов крекинга ЗНО (без добавок МС и подсолнечного масла), уменьшается молекулярная масса (с 850 до 790 а.е.м.), число атомов в средней молекуле снижается с 55,6 до 55,2, водорода с 80,9 до 73,7, среднее число блоков в молекуле (m_a) с 1,64 до 1,45. При этом образуется большое количество насыщенных колец (Kn^*), число которых повышается с 2,4 до 6,9 и немного снижается число ароматических (Ka^*) с 2,2 до 1,9.

Добавление ПМ в процессе крекинга способствует деструкции молекул смол, их молекулярная масса уменьшается с 790 до 699 а.е.м. Уменьшается число атомов углерода в средней молекуле с 55,2 до 46,7, водорода – с 73,7 до 46,0, количество колец (Ko^*) – с 8,8 до 5,5, (Kn^*) – с 6,9 до 2,6.

Совместный крекинг ЗНО + ПМ + МС наиболее сильно влияет на структуру смол. Молекулярная масса снижается с 699 до 402 а.е.м., число атомов углерода в средней молекуле сокращается с 46,7 до 28,1, водорода – с 46,0 до 29,7, среднее число блоков в молекуле (m_a) – с 2,03 до 1,44. Количество ароматических колец (Ka^*) такое же, как и при крекинге без добавок – 1,9, однако снижается количество насыщенных колец (Kn^*) с 6,9 до 3,4.

Выводы

1. Показано, что введение подсолнечного масла при крекинге нефтяных остатков позволяет получить дополнительное количество (5-20 мас. %) дистиллятных фракций (НК-360 °С), наибольший выход которых наблюдается при содержании крекинг-добавки от 8 до 10 мас. %. Увеличение выхода дистиллятных фракций (НК-360 °С) происходит за счёт деструкции смол и высокомолекулярных компонентов масел.

2. Крекинг нефтяных остатков в присутствии подсолнечного масла приводит к снижению в продуктах крекинга содержания асфальтенов и твёрдых коксоподобных продуктов. Компоненты подсолнечного масла и продукты его деструкции содержат олефиновые связи, которые способны вступать в реакцию с макрорадикалами и таким образом подавлять образование вторичных асфальтенов и коксоподобных продуктов. Снижение выхода коксоподобных продуктов также объясняется тем, что исходные триглицериды ненасыщенных жирных кислот, содержащиеся в подсолнечном масле и ненасыщенные жирные кислоты, образующиеся при деструкции триглицеридов, могут выступать в роли ПАВ и препятствовать процессу агрегации асфальтенов, что в свою очередь влияет на образование и формирование частиц коксоподобных продуктов.

3. Впервые показано, что присутствие магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля при крекинге смеси нефтяных остатков и подсолнечного масла приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций (НК-360 °С) в получаемых продуктах на 6-20 мас. %, в сравнении с продуктами крекинга нефтяных остатков, полученных без добавки подсолнечного масла. При этом в полученных жидких продуктах возрастает содержание бензиновых (НК-200 °С) и снижается количество дизельных фракций (200-360 °С).

4. В процессе крекинга нефтяных остатков снижается выход полярных высокомолекулярных компонентов (в первую очередь асфальтенов и смол), которые сорбируются и крекируются на оксидах железа, входящих в состав магнитных микросфер. Сами микросферы, вследствие участия в окислительно-восстановительных реакциях, претерпевают изменения, происходит восстановление гематита с образованием магнетита, при этом идёт частичное окисление углеводородного сырья с образованием оксидов углерода.

5. Магнитные микросферы зол пылевидного сжигания бурого угля влияют не только на превращение компонентов нефтяного остатка, но и на деструкцию триглицеридов жирных кислот (основной компонент растительных масел) и жирных кислот, образованных при их деструкции. Оксиды железа, входящие в состав микросфер, способствуют протеканию реакций декарбонилирования и декарбонилирования.

6. Впервые установлено, что совместное использование магнитных микросфер зол пылевидного сжигания бурого угля и подсолнечного масла влияет на изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов в получаемых жидких продуктах крекинга нефтяных остатков. Наиболее заметно меняются следующие показатели: уменьшается количество и длина цепей алкильных заместителей, число структурных блоков в молекуле, а также общие размеры нафтено-ароматического ядра. Это указывает на то, что используемые крекинг-добавки инициируют деструкцию компонентов нефтяных остатков и влияют на вторичные процессы образования высокомолекулярных соединений.

Список сокращений

- SEM (СЭМ) – сканирующая электронная микроскопия
- XRD – X-ray diffraction
- А – асфальтены
- а.е.м. – атомная единица массы
- АСКГ – активированный силикагель крупнопористый гранулированный
- ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
- ДТП – детектор по теплопроводности
- ДФ – дистиллятные фракции
- ЗНО – остаток нефти Зуунбаян
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- ИПС – изопропиловый спирт
- ММ – молекулярная масса
- МС – микросферы
- НДС – нефтяная дисперсная система
- НЖК – ненасыщенные жирные кислоты
- НК – начало кипения
- НО – нефтяные остатки
- НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
- ОВР – окислительно-восстановительные реакции
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ПИД – плазменно-ионизационный детектор
- ПМ – подсолнечное масло
- ПМР – протонно-магнитный резонанс
- ПП – полипропилен
- ПЭВД – полиэтилен высокого давления
- ПЭТ – полиэтилентерефталат
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФ – Российская Федерация
- РФА – рентгенофазовый анализ
- С – смолы
- САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

ССЕ – сложная структурная единица

ТГА – термогравиметрический анализ

ТК – термический крекинг

ТНЖК – триглицериды ненасыщенных жирных кислот

ТНС – тяжелое нефтяное сырьё

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль

УВ – углеводороды

УНО – остаток Усинской нефти

ХМС – хромато-масс-спектрометрия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Список литературы

1. Данные о мировой энергетике и климате [Electronic resource] // Enerdata. 2021. URL: <https://yearbook.enerdata.ru/crude-oil/world-production-statistics.html>.
2. 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.
3. Копытов, М.А. Совместный крекинг бурого угля и мазута в присутствии изопропилового спирта / М. А. Копытов, А. К. Головки // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 6. – С. 59–63.
4. Пахманова, О.А. Совместная переработка полимерных материалов и высококипящих компонентов нефтей в процессе каталитического крекинга / О. А. Пахманова, С. В. Антонов, К. И. Дементьев, И. М. Герзелиев, С. Н. Хаджиев // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52, № 6. – С. 432–441.
5. Стрижаков, Д.А. Кинетика термоллиза смеси гудрона и сосновых опилок / Д. А. Стрижаков, А. И. Юсевич, В. В. Юрочка, Х. М. Кадиев, В. Е. Агабеков, С. Н. Хаджиев // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56, № 5. – С. 475–482.
6. Стрижаков, Д.А. Гидротермическая переработка облученных ускоренными электронами сосновых опилок в смеси с гудроном / Д. А. Стрижаков, В. И. Корбут, Х. М. Кадиев, В. Е. Агабеков, С. Н. Хаджиев // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, № 4. – С. 290–296.
7. Копытов, М.А. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол / М. А. Копытов, А. К. Головки // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 83–86.
8. Головки, А.К. Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол / А. К. Головки, М. А. Копытов, О. М. Шаронова, Н. П. Кирик, А. Г. Аншиц // *Катализ в промышленности*. – 2015. – Т. 15, № 391. – С. 65–72.
9. Пат. № RU 1587911 С, МПК С10G 9/16. Способ переработки остаточных нефтепродуктов : № 4486384/04 : заявл. 26.09.1988 : опубл. 30.10.1994 / С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев, М. Б. Басин, А. К. Имаров, Р. М. Усманов. ; заявитель ГрозНИИ. – 8 с. : ил.
10. Белов, Н. Н. Влияние промоторов на процесс висбрекинга / Н. Н. Белов, И. Н. Колесников, С. Терки // *Нефтепереработка и нефтехимия. НТиС*. - М.: ЦНИИТЭНефтехим. – 1989. – № 12. – С. 6-8.
11. Копытов, М.А. Термоллиз механообработанного бурого угля в среде сверхкритических

- растворителей / М. А. Копытов, А. К. Головки // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Химические науки.* – 2018. – № 7. – С. 74–78.
12. Туманян Б. П. *Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем.* — М.: Техника, 2000. — 336 с.
 13. Сафиева Р. З. *Физикохимия нефти.* — М.: Химия, 1998. — 448 с.
 14. Глаголева О. Ф. *Определение и регулирование устойчивости нефтяных дисперсных систем // Нефтепереработка и нефтехимия.* — 2012. — № 6. — С. 16–19.
 15. 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.
 16. Мухамедзянова, А. А. *Влияние нефтяных смол на устойчивость модельных дисперсных систем “асфальтены + н-гептан” / А. А. Мухамедзянова // Вестник Башкирского Университета.* – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 312–314.
 17. Зайдуллин, И. М. *Перераспределение фракций асфальтенов при дестабилизации нефтяных дисперсных систем : автореф. дис. ... канд. хим. наук. : 02.00.13 / Зайдуллин Ильгиз Минзагитович.* – Казань: КНИТУ, 2013. – 122 с.
 18. Унгер, Ф. Г. *Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов. / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева.* – Томск: Томский филиал СО АН СССР, 1986. — 29 с.
 19. Липин, П. В. *Закономерности совместных превращений вакуумных газойлей с растительными маслами на бицеолитных катализаторах крекинга / П. В. Липин, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин // Нефтехимия.* – 2019. – Т. 59, № 4. – С. 367–377.
 20. Доронин, В. П. *Совместные превращения растительных масел с вакуумными газойлями в условиях каталитического крекинга / В. П. Доронин, П. В. Липин, О. В. Потапенко, Я. Е. Журавлёв, Т. П. Сорокина // Химия в интересах устойчивого развития.* – 2017. – Т. 25, № 4. – С. 385–392.
 21. Ахметов, С. А. *Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов.* – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
 22. 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.
 23. 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.
 24. 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. 327, № 12. – С. 62–74.
25. Богомолов, А. И. Химия нефти и газа / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова; под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. – СПб: Химия., 1995. – 448 с.
26. Гордадзе, Г. Н. Особенности распределения углеводородов-биомаркеров в продуктах термоллиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей карбонатных отложений месторождений Республики Татарстан) / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, В. Н. Кошелев, Т. Н. Юсупова // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 1. – С. 25–34.
27. Yen, T. F. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray diffraction / T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack // Analytical Chemistry. – 1961. – Vol. 33, № 11. – P. 1587–1594.
28. Christopher, J. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry / J. Christopher, A. S. Sapral, G. S. Kapur, A. Krishna, B. R. Tyagi, M. C. Jain, S. K. Jain, A. K. Bhatnagar // Fuel. – 1996. – Vol. 75, № 8. – P. 999–1008.
29. Rashid, Z. A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation / Z. Rashid, C. D. Wilfred, N. Gnanasundaram, A. Arunagiri, T. Murugesan // Journal of petroleum science and engineering. – 2019. – Vol. 176. – P. 249–268.
30. Mullins, O.C. The modified yen model / O. C. Mullins // Energy and Fuels. – 2010. – Vol. 24, № 4. – P. 2179–2207.
31. Mullins, O. C. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins Model / O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barre, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare // Energy & Fuels. – 2012. – Vol. 26. – P. 3986–4003.
32. Sheng, Q. Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent / Q. Sheng, G. Wang, N. Jin, M. M. Husein, J. Gao // Fuel. – 2019. – Vol. 255. – P. 115736.
33. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа : учебное пособие. / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Сеницин. – М: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.
34. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 225 с.
35. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти : учебное пособие для вузов / Р. З. Магарил. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
36. Певнева, Г. С. Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений / Г. С. Певнева, Н. Г. Воронежская, Д. С.

- Корнеев, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 4. – С. 479–486.
37. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. М.: ИГиРГИ. 2002. – 336 с.
38. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 559 с.
39. 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.
40. Шакирзянова, Г. И. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти / Г. И. Шакирзянова, О. Ю. Сладовская, А. Г. Сладовский, А. С. Зимняякова, Н. С. Нигметзянов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 14. – С. 75–78.
41. Петров, А.А. Углеводороды нефти / А. А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
42. Greensfelder, B. S. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons: Mechanisms of reaction / B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good // Industrial and engineering chemistry. – 1949. – Vol. 41, № 11. – P. 2573–2584.
43. Sun, X. Pyrolysis of heavy oil in supercritical multi-thermal fluid: An effective recovery agent for heavy oils / X. Sun, X. Li, X. Tan, W. Zheng, G. Zhu, J. Cai, Y. Zhang // Journal of petroleum science and engineering. – 2021. – Vol. 196. – P. 107784-(1-15).
44. Смилович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд., пер. и доп. / Е. В. Смилович. – М.: Химия, 1980. – 328 с.
45. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с.
46. Висбрекинг это один из видов термического крекинга [Electronic resource]. URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/tekhnologii/141706-visbreking-eto-odin-iz-vidov-termicheskogo-krekinga/>.
47. Косарева, М. А. Основные технологии переработки нефтегазового сырья : учебное пособие. / М. А. Косарева, С. Г. Стахеев, Н. А. Третьякова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. 110 с.
48. Пат. № SU 1796656 СССР, C10G 9/14, B01J 10/12. Пленочный реактор крекинга и пиролиза тяжелых нефтяных фракций : № 4880078/05 : заявл. 05.11.1990 : опубл. 23.02.1993 / М. В. Клыков, Р. А. Абдрашитов. ; заявитель УНИ. – 4 с. : ил.
49. Хасанов, Р. Г. К вопросу пиролиза тяжелого нефтяного сырья / Р. Г. Хасанов, М. В. Клыков // Материалы международной научно-практической конференции “Переработка

- углеводородного сырья: проблемы и инновации-2022”, Астрахань, 10 ноября 2022 года. – С. 121–123.
50. Копытов, М. А. Совместный крекинг бурых углей и нефтяных остатков в присутствии иницирующих добавок / М. А. Копытов, А. К. Головкин, Н. П. Кирик, А. Г. Аншиц // Химия твердого топлива. – 2013. – № 2. – С. 46–51.
51. Гуляева, Л. А. Гидрооблагораживание смесей растительного, синтетического и нефтяного сырья с получением дизельного топлива / Л. А. Гуляева, О. И. Шмелькова, В. А. Хавкин, О. М. Мисько, Р. Э. Болдушевский // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 6. – С. 666–670.
52. Липин, П. В. Закономерности совместных превращений растительных масел различного жирнокислотного состава с вакуумными газойлями в условиях каталитического крекинга / П. В. Липин, О. В. Потапенко, Я. Е. Журавлев, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин // Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии : сборник тезисов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции, Омск, 15-20 мая 2016 г. – С. 201–202.
53. Юсевич, А. И. Особенности совместного термкрекинга нефтяных остатков и растительных масел / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 3. – С. 241–246.
54. Дандаев, А. У. Гидроконверсия радиационно-активированных опилок в присутствии ультрадисперсных катализаторов (краткое сообщение) / А. У. Дандаев, Х. М. Кадиев, Л. А. Зекель, А. Е. Батов, А. М. Гюльмалиев, С. Н. Хаджиев // Химия твердого топлива. – 2014. – № 1. – С. 71–74.
55. Крутько, Н. П. Влияние ПАВ на термкрекинг тяжелого нефтяного сырья / Н. П. Крутько, Н. В. Яковец, О. Н. Опанасенко, А. И. Юсевич, Н. Н. Малевич // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2014. – № 3. – С. 94–98.
56. 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.
57. Борисов, И. М. Каталитическое окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода под влиянием молибденовой или вольфрамовой кислот в присутствии добавок ацетона / И. М. Борисов, З. Ш. Газизова, Г. Р. Шаяхметова, И. С. Файзрахманов // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 3. – С. 236–240.
58. Николаев, С. А. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты / С. А. Николаев, Л. Н. Занавескин, В. В. Смирнов, В. А. Аверьянов, К. Л. Занавескин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 1–18.

59. Сергеев, Н. С. Совместный крекинг мазута и отходов полиэтилена / Н. С. Сергеев, Н. Н. Свириденко, Х. Х. Уразов // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, Том 2, Томск, 15-19 мая 2023 г. – С. 115-116.
60. Шарыпов, В. И. Получение связующих для дорожного строительства из смесей бурого угля, нефтяных остатков и полимерных отходов / В. И. Шарыпов, Н. Г. Береговцова, С. В. Барышников, Б. Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 655–662.
61. Kohli, K. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic / K. Kohli, R. Prajapati, S. K. Maity, V. K. Sharma // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 2019. – Vol. 140. – P. 179–187.
62. 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.
63. 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.
64. Луганский, А.И. Основы технологии иницированного крекинга гудрона : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04 / Луганский Артур Игоревич. – М., 2015. – 134 с.
65. Кривцов, Е. Б. Влияние радикалообразующих добавок на состав продуктов иницированного крекинга битума месторождения Баян-Эрхэт / Е. Б. Кривцов, А. К. Головкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 1. – С. 31–37.
66. Жидкин, В. И. Экологический подход в преподавании химии на основе идей “зеленой химии” / В. И. Жидкин, Т. И. Сульдина // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 3–4. – С. 822–826.
67. Мустафаев, С. К. Анализ существующих технологий переработки основных масложировых отходов / С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин // Инновационные направления интеграции науки, образования и производства : сборник тезисов докладов участников I Международной научно-практической конференции. – Керч, 14-17 мая 2020 г. – С. 267–270.
68. Мустафаев, С. К. Разработка комплексной технологии переработки отходов масложирового производства / С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин // Научные труды КубГТУ. – 2019. – № 3. – С. 883–895.
69. Балакирева, С. В. Изучение фитотоксичности отхода пищевого растительного масла / С.

- В. Балакирева, Д. Р. Булатова, М. И. Маллябаева // Обращение с отходами: современное состояние и перспективы : сборник статей II Международной научно-практической конференции, Уфа, 10 ноября 2020 г. – С. 75–78.
70. Балакирева, С. В. Отработанное пищевое масло / С. В. Балакирева, Д. Р. Булатова // Обращение с отходами: современное состояние и перспективы : сборник статей Международной научно-практической конференции, Уфа, 3 декабря 2019 г. – С. 95–99.
71. Горелова, О. М. Поиск путей утилизации отходов в производстве растительных масел / О. М. Горелова, Л. В. Куртукова, М. Н. Хавкунова // Химия твердого топлива. – 2020. – Т. 1. – С. 70–73.
72. Иванова Н. Ю. Анализ потребления растительных масел в России / Н. Ю. Иванова, И. А. Казаков // Модернизация научной инфраструктуры и цифровизация образования : материалы XI международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 23 июня 2021 г. – С. 145–149.
73. Булатова, Д. Р. Оценка экологического ущерба при загрязнении почвы отработанным пищевым маслом / Д. Р. Булатова, С. В. Балакирева // Аспирант. – 2019. – № 8. – С. 12–16.
74. 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.
75. Llanos Peres, J.A. Asphaltene stability in light alkane/crude oil mixtures / J. A. Llanos Perez, S. S. Arteaga del Angel, A. Palacio-Perez, V. Gonzalez Davila, E. J. Suarez Dominguez // Heavy Oil Latin America Conference & Exhibition. Mexico, 2013. – P. 1–5.
76. Rocha, L. C. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles / L. C. Rocha, M. S. Ferreira, A. C. da Silva Ramos // Journal of petroleum science and engineering. – 2006. – Vol. 51, № 1–2. – P. 26–36.
77. Moreira, L. F. B. Study of the interactivity between asphaltenic macromolecules and stabilizing compounds: cashew-nut Shell liquid and Cardanol / L. F. B. Moreira, G. Gonzalez, E. F. Lucas // Polímeros Ciencia e Tecnologia. – 1998. – Vol. 8, № 3. – P. 46–54.
78. Suarez-Dominguez E.J. Reduction of carbon dioxide emissions from heavy crude oil by adding a viscosity bioreductor. / E. J. Suarez-Dominguez, L. I. Ledesma-Fosados, V. Gonzalez-Davila // SPE WVPS Second South American Oil and Gas Congress held in Porlamar, Edo. Nueva Esparta, Venezuela, 22-25 October 2013. – P. 1–4.
79. Moreira, L. F. B. Stabilization of asphaltenes by phenolic compounds extracted from cashew-nut shell liquid / L. F. B. Moreira, E. F. Lucas, G. Gonzalez // Journal of applied polymer science. – 1999. – Vol. 73, № 1. – P. 29–34.
80. Mohamadshahi, N. Experimental evaluation of the inhibitors performance on the kinetics of

- asphaltene flocculation / N. Mohamadshani, S. A. R. Nazar // Journal of dispersion science and technology. – 2013. – Vol. 34, № 4. – P. 590–595.
81. Петрухина, Н. Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке : дис. ... канд. техн. наук: Петрухина Наталья Николаевна. – М., 2014. – 204 с.
 82. Хонгорзул, Б. Углеводородный состав и типизация нефтей Монголии по масс-спектральным данным / Б. Хонгорзул, Л. В. Горбунова, А. К. Головкин, В. Ф. Камьянов, Б. Пурэвсүрэн // Нефтегазовое дело. – 2007. – Т. 543. – С. 1–10.
 83. Головкин, А. К. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей тимано-печорского нефтегазоносного бассейна / А. К. Головкин, В. Ф. Камьянов, В. Д. Огородников // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53, № 12. – С. 1786–1795.
 84. Бояр, С. В. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термолитической смеси нефтяного остатка и подсолнечного масла / С. В. Бояр, М. А. Копытов // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28, № 3. – С. 58–64.
 85. Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов; под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
 86. Доронин, В. П. Каталитический крекинг растительных масел для получения высокооктанового бензина и сырья для нефтехимии / В. П. Доронин, О. В. Потапенко, П. В. Липин, Т. П. Сорокина, Л. А. Булчевская // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 6. – С. 422–431.
 87. Акимочкина Г.В., Шаронова О.М., Аншиц А.Г. Магнитные микросферы летучих зол от сжигания двух типов углей / Г. В. Акимочкина, О. М. Шаронова, А. Г. Аншиц // Мат. Всерос. Научных чтений с межд. участ., посвящ. 75-летию М.В.Мохосоева, Улан-Удэ, 25-29 июня 2007 г.– Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. - С.
 88. Tadashi Murakami, Teruo Suzuka, Yukio Inoue, Shirou Aizawa. Пат. 4421635 США. 1983 // РЖХим. 1984. 17П168П.
 89. Теляшев Э.Г., Везиров Р.Р., Туктарова И.О., Теляшев Г.Г., Валитов Р.Б., Хаджиев С.Н., Каракуц В.Н., Имашев У.Б. А.с.1824422 СССР. // Б.И.1993. №24.
 90. Tagawa Norihiro, Iguchi Kenji. Пат. 56161493 Япония. 1981 // РЖХим.1983.10П179П.
 91. Kenji Mori, Katsuhiko Tsuzura, Mamoru Onoda, Ryo Watanabe, Takehiko Ashie, Yoshifumi Kameoka, Katsufumi Shinohara, Atsuhiko Nakanishi. Пат. 4897179 США. 1990 // РЖХим. 1991. 6П144П.
 92. Шаронова, О. М. Состав и морфология ферросфер узких фракций, выделенных из разных типов летучих зол / О. М. Шаронова, Н. Н. Аншиц, А. Г. Аншиц // Неорганические

- материалы. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 625–634.
93. Резвухин, А. И. Концентрационная и температурная зависимости спектров ПМР смолисто-асфальтовых компонентов нефтей / А. И. Резвухин, В. Д. Огородников, О. Х. Полещук, Т. А. Филимонова, Т. С. Анкудинова, В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // ДАН СССР. – 1983. – Т. 268, № 5. – С. 1135-1138.
 94. Рыбак, Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б. М. Рыбак. – М., 1962. – 888 с.
 95. Kopytov, M. A. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process / M. A. Kopytov, A. K. Golovko // *Petroleum chemistry*. – 2017. – Vol. 57, № 1. – P. 39–47.
 96. Камьянов, В. Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей / В. Ф. Камьянов, В. С. Аксенов, В. И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 240 с.
 97. Посадов, И. А. Структура нефтяных асфальтенов / И. А. Посадов, Ю. В. Поконова. – Л.: Ленинградский технол. ин-т им. Ленсовета, 1977. – 75 с.
 98. Поконова, Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю. В. Поконова. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
 99. Камьянов В. Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефтей / В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 443–449.
 100. Liu, D. Investigation on asphaltene structures during venezuela heavy oil hydrocracking under various hydrogen pressures / D. Liu, Z. Li, Y. Fu, Y. Zhang, P. Gao, C. Dai, K. Zheng // *Energy and Fuels*. – 2013. – Vol. 27, № 7. – P. 3692–3698.
 101. Zhang, N. Storage stability of the visbreaking product from venezuela heavy oil / N. Zhang, S. Zhao, X. Sun, Z. Xu, C. Xu // *Energy and Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 7. – P. 3970–3976.
 102. Liu, Y. J. Structural characterisation of asphaltenes during residue hydrotreatment with light cycle oil as an additive / Y. J. Liu, Z. F. Li // *Journal of chemistry*. – 2015. – Vol. 2015. – P. 1-8.
 103. Alhumaidan, F. S. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study / F. S. AlHumaidan, A. Hauser, M. S. Rana, H. M. S. Lababidi, M. Behbehani // *Fuel*. – 2015. – Vol. 150. – P. 558–564.
 104. Zojaji, I. Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy / I. Zojaji, A. Esfandairian, J. Taheri-Shakib // *Advanced in colloid and interface science*. – 2020. – Vol. 289. – P. 102314.
 105. Stuart, B.H. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications* / B. H. Stuart. – USA : John Wiley & Sons, 2004. – 224 pp.
 106. Бойцова, А. А. Исследование термодинамических, кинетических и структурных параметров термолиза асфальтенов тяжелой ярегской нефти / А. А. Бойцова, Ф. Байталов, С. В. Строкин // *Деловой журнал Neftegaz.ru*. – 2020. – Т. 99, № 3. – С. 46–51.

107. Kopytov, M. A. Thermal conversion of petroleum residue in the presence of vegetable oil / M. A. Kopytov, S. V. Boyar, A. K. Golovko // *AIP Conf. Proc.* – 2018. – Vol. 2051. – P. 020131.
108. Trejo, F. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes / F. Trejo, M. S. Rana, J. Ancheyta // *Catalysis today.* – 2010. – Vol. 150, № 3–4. – P. 272–278.
109. Alvarez, E. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions / E. Alvarez, G. Marroquin, F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta, J. A. I. Diaz // *Fuel.* – 2011. – Vol. 90, № 12. – P. 3602–3607.
110. Timoshkina, M. A. Kinetics of thermal degradation of macromolecular petroleum compounds in the presence of fatty acid triglycerides / M. A. Timoshkina, A. I. Yusevich, S. G. Mikhaleuk, N. R. Prokopchuk // *Petroleum chemistry.* – 2014. – Vol. 54, № 2. – P. 111–119.
111. Schucker, R.C. Thermogravimetric determination of the coking kinetics of arab heavy vacuum residuum / R. C. Schucker // *Industrial and engineering chemistry process design and development.* – 1983. – Vol. 22, № 4. – P. 615–619.
112. Del Bianco, A. Thermal cracking of petroleum residues: 1. Kinetic analysis of the reaction / A. Del Bianco, N. Panariti, M. Anelli, P. L. Beltrame, P. Carniti // *Fuel.* – 1993. – Vol. 72, № 1. – P. 75–80.
113. Gonçalves, M. L. A. Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil / M. L. A. Goncalves, M. A. G. Teixeira, R. C. L. Pereira, R. L. P. Mercury, J. R. Matos // *Journal of thermal analysis and calorimetry.* – 2001. – Vol. 64, № 2. – P. 697–706.
114. Opfermann, J. R. Model-free analysis of thermoanalytical data—advantages and limitations / J. R. Opfermann, E. Kaisersberger, H. J. Flammersheim // *Thermochimica Acta.* – 2002. – Vol. 391, № 1–2. – P. 119–127.
115. Guo, A. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry / A. Guo, X. Zhang, Z. Wang // *Fuel Processing Technology.* – 2008. – Vol. 89, № 7. – P. 643–650.
116. Sharp J.H., Wentworth S.A. Kinetic analysis of thermogravimetric data / J. H. Sharp, S. A. Wentworth // *Analytical Chemistry.* – 1969. – Vol. 41, № 14. – P. 2060–2062.
117. Shih, S. M. Nonisothermal determination of the intrinsic kinetics of oil generation from oil shale / S. M. Shin, H. Y. Sohn // *Industrial and engineering chemistry process design and development.* – 1980. – Vol. 19, № 3. – P. 420–426.
118. Гафуров, М. Р. Исследование органических самоорганизованных наносистем на примере асфальтенов нефти методами высокочастотного ЭПР/ДЭЯР / М. Р. Гафуров, И. Н. Грачева, Г. В. Мамин, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, С. Б. Орлинский // *Журнал общей*

- химии. – 2018. – Т. 88, № 11. – С. 1900-1907.
119. Rogel, E. Theoretical approach to the stability of visbroken residues / E. Rogel // *Energy and Fuels*. – 1998. – Vol. 12, № 5. – P. 875–880.
120. Пат. № 2664550 Российская Федерация, МПК C10G 11/00 (2006.01), C10G 11/02 (2006.01), C10G 11/04 (2006.01), B01J 23/72 (2006.01), C10G 9/00 (2006.01). Способ переработки нефтяных остатков в дистиллятные фракции : № 2018105643 : заявл. 14.02.2018 : опубл. 20.08.2018 / Копытов М. А., Бояр С. В., Головкин А. К. ; заявитель ИХН СО РАН. – 6 с.
121. Ларичев, Ю. В. Исследование структуры асфальтенов в зависимости от их различного агрегатного состояния / Ю. В. Ларичев, А. С. Шалыгин, О. Н. Мартьянов // *Химия нефти и газа : Материалы XII Международной конференции. Томск, 26–30 сентября 2022 года.* – Томск, 2022. – С. 42.
122. Ларичев, Ю. В. Влияние состава тяжелых нефтей на процессы агрегации в них асфальтенов после добавления флокулянта / Ю. В. Ларичев, О. Н. Мартьянов // *Химия нефти и газа : тезисы докладов международных конференций в рамках симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций»*, Томск, 01-05 октября 2018 г. – С. 701.
123. Ларичев, Ю. В. Влияние азотсодержащих оснований на строение первичных кластеров асфальтенов и динамику процесса агрегации тяжелых фракций нефти / Ю. В. Ларичев, Е. Ю. Коваленко, О. Н. Мартьянов // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59, № 6. – С. 638–644.
124. Van Speybroeck, V. Reactivity and aromaticity of polyaromatics in radical cyclization reactions / V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, M. Waroquier, G. B. Marin // *International journal of quantum chemistry*. – 2004. – Vol. 96, № 6. – P. 568–576.
125. Saeys, M. Ab initio group contribution method for activation energies of hydrogen abstraction reactions / M. Saeys, M.-F. Reyniers, G. B. Marin // *ChemPhysChem*. – 2006. – Vol. 7, № 1. – P. 188–199.
126. Van Speybroeck, V. Ab initio study on elementary radical reactions in coke formation / V. Van Speybroeck, D. Van Neck, M. Waroquier, S. Wauters, M. Saeys, G. B. Marin // *International journal of quantum chemistry*. – 2003. – Vol. 91, № 3. – P. 384–388.
127. AlHumaidan, F.S. NMR characterization of asphaltene derived from residual oils and their thermal decomposition / F. S. AlHumaidan, A. Hauser, M. S. Rana, H. M. S. Lababidi // *Energy and Fuels*. – 2017. – Vol. 31, № 4. – P. 3812–3820.
128. 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.

129. Доронин, В. П. Превращения растительных масел в условиях каталитического крекинга / В. П. Доронин, О. В. Потапенко, П. В. Липин, Т. П. Сорокина // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 61–67.
130. Dupain, X. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions / X. Dupain, D. J. Costa, C. J. Schaverien, M. Makkee, J. A. Moulijn // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – Vol. 72, № 1-2. – P. 44-61.
131. Idem, R. O. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution / R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni, N. Narendra, N. Bakhshi // Fuel Processing Technology. – 1997. – Vol. 51, № 1–2. – P. 101–125.
132. Doronin, V. P. Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil / V. P. Doronin, O. V. Potapenko, P. V. Lipin, T. P. Sorokina // Fuel. – 2013. – Vol. 106. – P. 757–765.
133. Schuler, B. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O. C. Mullins, L. Gross // Journal of the American chemical society. – 2015. – Vol. 137, № 31. – P. 9870–9876.
134. 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.
135. Гринько, А. А. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А. А. Гринько, Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 4. – С. 249–255.
136. Копытов, М. А. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной переработки / М. А. Копытов, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 1. – С. 41–48.

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам из ФИЦ КНЦ СО РАН Анищину А.Г., Шароновой О.М. и др., а также коллективу сотрудников ИХН СО РАН за ценные советы и помощь в выполнении работы.