

4. Pu H., Xu Q. An update and perspective on field-scale chemical floods in Daqing oilfield, China. 2009. SPE 118746
5. Qu Z.J., Zhang Y.G., Zhang X.S., Dai J.L., A Successful ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding pilot in Gudong oil field. In: Proceedings of 11th SPE/ DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, USA, 19-22 April 1998.
6. Wang C.L., Wang B.Y., Cao X.L., Li H.C., Application and design of alkaline-surfactant-polymer system to close well spacing pilot Gudong oilfield. // Paper SPE 38321 presented at the 1997 SPE Western Regional Meeting, 25-27 June, Long Beach, California.
7. Qiao Q., Gu H.J., Li D.W., Dong L., The pilot test of ASP combination flooding in Karamay oil field. // In: Paper SPE 64726 presented at the 2000 SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 7-10 November, Beijing; 2000.
8. Zhu Y.Y., Zhang Y., Niu J.L., Liu W.D., Hou Q.F., The progress in the alkali-free surfactant-polymer combination flooding technique. // Petroleum exploration and development. - June 2016. - V.39. - N. 3. - P. 346-352.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОНЕНТОВ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Д.А. Нестерович¹, Е.Б. Кривцов², Ю.А. Иовик², А.К. Головкин²

Научный руководитель к.х.н. Е.Б. Кривцов²

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

²*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

Одной из важнейших проблем, связанной с переработкой вакуумных дистиллятов и остаточных фракций является высокое содержание в них смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений [1,2]. Значительная часть гетероатомных соединений, присутствующих в исходном сырье, концентрируется в высокомолекулярных компонентах остаточных фракций. Разработка методов деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с одновременным удалением серосодержащих соединений позволит существенно повысить эффективность термических процессов переработки тяжелого углеводородного сырья и, как следствие, получать нефтепродукты с низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием дистиллятных фракций.

Цель данной работы: исследование состава и выявление основных закономерностей термической деструкции компонентов гудрона в присутствии карбоната кальция. В качестве объекта исследования был выбран гудрон Новокуйбышевского НПЗ, имеющий высокое содержание смолисто-асфальтеновых компонентов: смол – 33,6 % мас., асфальтенов – 5,7 % мас. Содержание масел составляет 60,7 % мас., серы - 3,04 % мас., что делает его неподходящим сырьем для получения бензинов и дизельных топлив. Крекинг гудрона проводился в реакторах объемом 12 см³ при температуре 450 °С в течение 120 минут. Установлено, что исходный гудрон содержит значительное количество смолисто-асфальтеновых компонентов в своем составе, при термообработке происходит деструкция преимущественно смол с образованием твердого продукта и газа [3]. Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки CaCO₃ (мольное соотношение Ca:S = 1:10, 1:5, 1:1, 2:1, 3:1) представлен в табл. 1. Увеличение количества добавки приводит к значительному увеличению газо- и коксообразования, количество жидких продуктов крекинга

**СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ
НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ**

(“синтетическая нефть”) снижается. Количество асфальтенов снижается вследствие реакций уплотнения с образованием твердых продуктов.

Таблица 1

**Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ с добавкой CaCO₃
(450 °С, 2 ч)**

Мольное соотношение Ca:S	Содержание, % мас.					
	Газ	Жидкость	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены
Исх. гудрон	0	100	0	60,7	33,6	5,7
1:10	3,2	91,5	5,3	43,5	38,2	9,8
1:5	3,7	89,7	6,6	44,9	37,4	7,4
1:1	7,4	83,5	9,1	47,4	30,7	5,4
2:1	7,8	81,3	10,9	52,3	24,1	4,9
3:1	8,2	80,0	11,8	54,4	21,7	3,9

Степень деструкции смол не превышает 35 % отн., значительная доля масел (6 – 17 % мас.) также подвергается крекингу. Установлены изменения фракционного состава жидких продуктов крекинга гудрона в присутствии карбоната кальция (табл. 2). Применение добавки способствует увеличению глубины термической деструкции высокомолекулярных компонентов гудрона и значительному повышению содержания дистиллятных фракций (бензиновой и дизельной) в составе жидких продуктов крекинга.

С увеличением количества добавки содержание фракции н.к.–200 °С снижается, а дизельной, наоборот, увеличивается. Вероятно, это обусловлено изменением соотношения реакций конденсации и деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона на поверхности карбоната кальция.

Наличие карбоната кальция благоприятно сказывается на содержании серы в получаемых бензиновых и дизельных фракциях. Установлено, что степень обессеривания продуктов крекинга увеличивается с увеличением количества добавленного карбоната кальция и достигает 30 % отн.

Таблица 2

**Фракционный состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ
с добавкой CaCO₃ (450 °С, 2 ч)**

Мольное соотношение Ca:S	Содержание, % мас.	
	Н.К. – 200	200 – 360
Исх. гудрон	0,00	1,4
1:10	10,1	10,5
1:1	8,7	24,5
3:1	8,1	18,1

Таким образом, при термохимической переработке гудрона в присутствии карбоната кальция удастся переработать остаточные нефтяные фракции с получением газа, легкокипящих жидких продуктов крекинга (содержащих более 50 % отн. топливных дистиллятов) и небольшого количества кокса.

Литература

1. Соляр Б.З. Аалдышева Э.З., Галлиев Р.Г., Хавкин В.А. Каталитический крекинг

- остаточного нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 1. – 3–11 с.
- Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Li-Qun Zhao. Effects of Supercritical Water in vacuum Residue Upgrading // Energy&Fuels. – 2009. – V.23. – P. 3178–3183.
 - Karpov Y., Krivonosova A., Krivtsov E., Golovko A., Krivtsova N. Heat Treatment Condition Influence on Novokuibyshevsk Vacuum Residue Component Composition // Procedia Chemistry. – 10 (2014). – P. 424 – 429.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-АЛКАНОВ C₆-C₈ НА РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТАХ

Т.А. Никитина^{1,2}, Л.М. Величина²

Научный руководитель доцент Л.М. Величина²

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

²*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

В настоящее время ведущие российские нефтегазовые компании «Газпром» и «Роснефть» имеют лицензии на освоение практически всего арктического шельфа. Работа техники в условиях экстремально низких температур и хрупкой экологической ситуации Арктики требует использования качественных моторных топлив. Основное количество бензинов в настоящее время получают в процессе каталитического риформинга, но в риформатах высока доля ароматических углеводородов, которые при сгорании в двигателях автомобилей образуют канцерогенные вещества. Альтернативным процессом получения бензинов с высокими октановыми характеристиками и низким содержанием ароматических соединений является изомеризация углеводородного сырья. Цеолиты в качестве катализаторов изомеризации позволяют вести процесс конверсии н-алканов в нестандартных условиях: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении, без применения благородных металлов и суперкислотных добавок.

Целью настоящей работы было определение взаимосвязи между типом используемого высококремнеземного цеолита (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11) и его активностью в процессе изомеризации алканов C₆-C₈. Высококремнеземные цеолиты семейства пентасил структурного типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11 с силикатным модулем 100 были получены гидротермальным синтезом в лабораторных условиях. Активность исследуемых цеолитов изучали на проточной установке с неподвижным слоем катализатора при температурах реакции от 280 до 360°C с шагом 20°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

В процессе превращения н-алканов на цеолитах семейства пентасил образуются газообразные и жидкие продукты реакции, содержащие все классы углеводородов: н- и изоалканы, арены и незначительное количество циклоалканов и олефинов. На рисунке показан выход алканов изостроения (а) и селективность их образования (б) при переработке н-гексана и н-октана на различных цеолитах в интервале температур реакции 280-360°C. На ZSM-5 при конверсии н-гексана выход изоалканов проходит через максимум при 340°C и составляет 28,8 мас. %, что значительно выше подобных характеристик при изомеризации н-октана. Изомеризация н-гексана протекает гораздо легче изомеризации н-октана. Повышение температуры процесса приводит к увеличению суммарного выхода углеводородов изостроения от 6,0% при 280°C до 28,8% при 340°C, затем их