

UDC 546.79:615.849

PREPARATION OF A NEW NANOCOLLOID RADIOPHARMACEUTICAL BASED ON ALUMINUM OXIDE

V.S. Skuridin, E.S. Stasyuk, V.N. Varlamova, A.S. Rogov, V.L. Sadkin, E.A. Nesterov

Tomsk Polytechnic University

The authors have studied the regularities of ^{99m}Tc (VII) adsorption on activated gamma-oxide Al_2O_3 . The paper demonstrates that oxide radionuclide sorption capacity depends on its acid treatment. The reduction process of ^{99m}Tc (VII) to ^{99m}Tc (IV) with bivalent tin Sn (II) was studied to determine its required and sufficient amount which could maintain full ^{99m}Tc «reducibility» in the reaction mixture. The adsorption of ^{99m}Tc reduced on nanosized powder of aluminum gamma-oxide was investigated; and the technique for preparing ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 nanocolloids was developed. The authors carried out the preliminary biomedical tests of ^{99m}Tc (IV)- Al_2O_3 compounds in animals to determine functional ability to radionuclide imaging of lymph glands.

Key words:

Technetium-99m, nanoparticles, colloids, radiopharmaceuticals.

REFERENCES

1. Maza S. Peritumoural versus subareolar administration of technetium-99m nanocolloid for sentinel lymph node detection in Breast cancer: preliminary results of a prospective intra-individual comparative study. *QJ Nuc. Med.*, 2003. 30/5, pp. 651–688.
2. Sampson C.B. *Textbook of Radiopharmacy Theory and Practice*. V. 3. 2nd ed. London, Gordon and Breach, 1994. 196 p.
3. Skuridin V.S., Stasyuk E.S., Sadkin V.L., Chibisov E.V., Rogov A.S., Chikova I.V. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2010. 53, 10/2, pp. 294–300.

УДК 665.7.032.57: 665.775

ИНИЦИИРОВАННЫЙ КРЕКИНГ ПРИРОДНОГО БИТУМА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

Е.Б. Кривцов, Н.Н. Свириденко, А.К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: john@ipc.tsc.ru

Представлены результаты термокрекинга высокосернистого битума Ашальчинского месторождения (Татарстан), предварительно обработанного озono-кислородной смесью. Установлены изменения вещественного и фракционного составов продуктов крекинга в зависимости от условий процесса. Выявлены характерные отличия состава жидких продуктов крекинга, полученных после предварительной обработки битума озono-кислородной смесью, от продуктов термокрекинга исходного битума.

Ключевые слова:

Природный битум, озон, крекинг, смолы, асфальтены.

Введение

Снижение объемов прироста запасов маловязких, так называемых «легких», нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь тяжелых и сверхтяжелых нефтей и природных битумов [1]. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по объемам тяжелых углеводородных ресурсов, которые по различным оценкам составляют от 6,3 до 3,4 млрд тонн. Проблема переработки тяжелых нефтей не является новой, однако по-прежнему остается актуальной. Сегодня на российских НПЗ нет приемлемых технологий переработки тяжелых нефтей и природных битумов: они смешиваются с легкой нефтью или дистиллятами и далее перерабатываются по

стандартным схемам. В современной нефтеперерабатывающей промышленности широко распространены каталитические процессы глубокой переработки нефти, однако даже они не обеспечивают достаточно привлекательные технико-экономические показатели при переработке тяжелых видов углеводородного сырья [2].

Одной из важнейших проблем, связанных с переработкой природных битумов, является высокое содержание в них высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье [3, 4]. Количество смол и асфальтенов определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость природных битумов в условиях термолиза [5–9]. Данные соединения имеют высокую молекулярную массу,

склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы [10, 11]. Создание способов глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей и природных битумов позволит решить основную проблему переработки тяжелого углеводородного сырья и сократить дефицит углеводородного топлива в будущем.

Целью данной работы являлось установление влияния комбинации процессов озонирования и крекинга битума Ашальчинского месторождения на выход фракций моторных топлив и масляных дистиллятов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования взят битум Ашальчинского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов – 32,4 % (СТО 1246-2011), серы – 4,57 % (ГОСТ Р 51947-2002), низким содержанием фракций, выкипающих от начала кипения до 200 °С (н.к.–200) – 4,6 % и 360 °С – 32,5 мас. % (ГОСТ 2177-99, метод В). Краткая характеристика битума представлена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика битума Ашальчинского месторождения

| Показатель | Значение |
|-----------------------------|----------|
| Элементный состав, мас. % | |
| углерод | 82,10 |
| водород | 10,41 |
| сера | 4,57 |
| азот | 1,05 |
| кислород | 1,87 |
| H/C | 1,52 |
| Компонентный состав, мас. % | |
| масла | 67,6 |
| смолы | 26,2 |
| асфальтены | 6,2 |
| Фракционный состав, мас. % | |
| н.к., °С | 109 |
| н.к.–200 | 4,6 |
| 200–360 | 28,9 |
| н.к.–360 | 32,5 |
| остаток >360 | 67,5 |

Принципиальная схема проведения эксперимента по крекингу битума и анализу полученных продуктов представлена на рисунке.

Крекинг битума проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 см³, навеска битума составляла 7 г, продолжительность крекинга варьировалась от 40 до 120 минут при температурах 350...450 °С. При проведении эксперимента фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к термолизу (взвешивание проводилось на аналитических весах фирмы ACCULAB ALC-210d4). После проведения термической обработки битума выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых про-

дуктов. После отбора жидких продуктов крекинга реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как кокс.

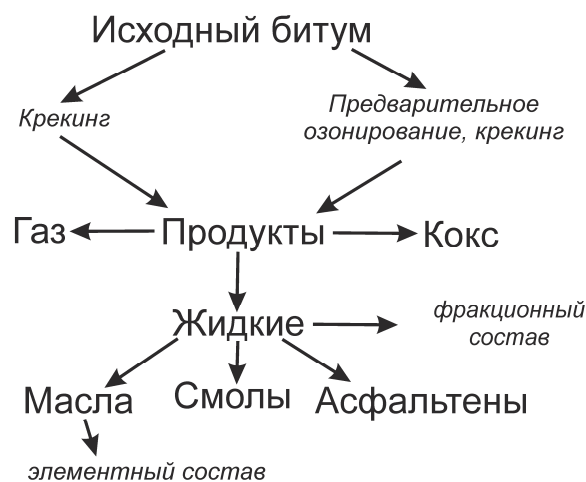


Рисунок. Схема эксперимента

Групповой состав исходного битума и жидких продуктов крекинга устанавливали по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Содержание асфальтенов находили «холодным» методом Гольде, разбавляя навеску битума н-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали его гексаном от масел и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса. Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизованному битуму, отгоняли избыток растворителя и оставшуюся часть мальтенов наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:15), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла н-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителя из спирто-бензольного элюата устанавливали содержание в битуме силикагелевых смол.

Содержание дистиллятных фракций в исходном битуме и продуктах крекинга оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы MOM (Венгрия), фиксируя потерю массы образца аналитической пробы при повышении температуры до 360 °С со скоростью нагрева 10 град/мин.

Исходный битум обрабатывали озono-кислородной смесью на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа [12], объемная скорость подачи газовой смеси 31,15 дм³/ч. Сжатый кислород (техн., ОАО «ТНХК», г. Томск) из баллона подавался с объемной скоростью

31,15 л/ч в систему осушки и очистки газа, включавшую поглотители с серной кислотой и активированным силикагелем, и далее через калиброванный ротаметр в генератор озона, представляющий собой батарею из 12 трубок Берглю, питающихся параллельно переменным напряжением 14 кВ от повышающего трансформатора. Озоно-кислородная смесь, содержащая 3,66 г/м³ O₃, подавалась в реактор, высотой 350 мм и внутренним диаметром 20 мм. Внизу реактора встроены фильтр Шотта с диаметром пор 160 (d 160), который создавал поток мелких пузырьков для увеличения контакта газовой и жидкой фаз и способствовал интенсивному их барботажу через слой жидкости. Масса сырья, загружавшегося в реактор, составляла 20 г, время проскакивания пузырьков газа сквозь слой жидкости (время контакта фаз) – около 1 с. Расход озоно-кислородной смеси во всех опытах оставался постоянным. Вследствие высокой вязкости битума его озонирование проводили при температуре 90 °С. Контроль за количеством поглощенного озона осуществлялся на газовом анализаторе «Циклон 5.11». Суть метода заключается в избирательном поглощении озоном УФ-излучения с длиной волны 254 нм.

Результаты и их обсуждение

Для определения реакционной способности компонентов битума была проведена серия экспериментов по крекингу с продолжительностью 60 минут при температурах 350, 400 и 450 °С (табл. 2). Термоллиз битума при 350 °С приводит к увеличению количества асфальтенов на 0,9 %, содержание твердых продуктов крекинга (кокс) составило 0,9 мас. %. Концентрация смолистых компонентов снижается на 1,7 мас. %.

Таблица 2. Состав продуктов крекинга битума при различной температуре и продолжительности процесса

| Условия крекинга °С, мин | S _{общ} в маслах, мас. % | Выход, мас. % | | | Состав жидких продуктов, мас. % | | |
|-----------------------------|-----------------------------------------|---------------|--------|------|------------------------------------|-------|------------|
| | | Газ | Жидкие | Кокс | Масла | Смоли | Асфальтены |
| Исходный битум | 3,54 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 67,6 | 26,2 | 6,2 |
| 350, 60 | 3,36 | 0,0 | 99,1 | 0,9 | 67,5 | 24,5 | 7,1 |
| 400, 60 | 3,31 | 0,0 | 98,9 | 1,1 | 69,3 | 23,0 | 6,6 |
| 450, 60 | 3,17 | 0,4 | 98,5 | 1,1 | 70,4 | 20,7 | 7,4 |
| 450, 100 | 3,12 | 1,0 | 97,2 | 1,8 | 70,2 | 19,7 | 7,3 |
| 450, 120 | 3,12 | 2,6 | 94,0 | 3,4 | 68,9 | 18,0 | 7,1 |

Увеличение температуры до 400 °С приводит к увеличению содержания масляных компонентов на 1,8 %, а сумма высокомолекулярных компонентов битума снижается: содержание смол падает на 1,5 %, асфальтенов – на 0,5 мас. %. Видимо, это обуславливается увеличением образования кокса, а также разрушением смолистых компонентов с образованием более легких продуктов.

При температуре 450 °С глубина деструкции смолистых компонентов значительно возрастает – общее содержание падает на 5,5 % по сравнению с

исходным битумом, увеличивается общее количество масляных компонентов (на 3,8 %) и асфальтенов – на 1,2 мас. %. В составе продуктов крекинга присутствуют углеводородные газы, их выход составил 0,4 %, выход кокса составил 1,1 мас. %. Очевидно, что с увеличением температуры крекинга реакции распада высокомолекулярных соединений битума начинают преобладать над реакциями конденсации.

Анализ фракционного состава продуктов крекинга битума при различных температурах (табл. 3) показал, что при температуре 350 °С содержание фракции н.к.–200 практически не изменяется, а количество фракции н.к.–360 уменьшается на 2,9 мас. % по сравнению с их содержанием в исходном битуме. Увеличение температуры крекинга до 400 °С приводит к увеличению количества бензиновых фракций на 0,8 мас. %, а содержание фракций н.к.–360 сохраняется на уровне такового в исходном битуме. Эти результаты подтверждают, что при относительно невысоких температурах крекинга (350...400 °С) идут преимущественно реакции агломерации и конденсации высокомолекулярных компонентов битума. Крекинг битума при температуре 450 °С в течении 1 часа позволяет увеличить выход фракций н.к.–360 всего на 5,5 мас. %. Вероятно, этого времени недостаточно для протекания реакций глубокой деструкции, в первую очередь смолистых компонентов битума.

Таблица 3. Фракционный состав жидких продуктов крекинга битума при различной температуре и продолжительности процесса

| Условия крекинга °С, мин | T _{н.к.} °С | Фракционный состав, мас. % | | |
|-----------------------------|----------------------|----------------------------|---------|------|
| | | н.к.–200 | 200–360 | >360 |
| Исходный битум | 109 | 4,6 | 27,9 | 67,5 |
| 350, 60 | 117 | 4,5 | 25,1 | 70,4 |
| 400, 60 | 117 | 5,4 | 26,9 | 67,7 |
| 450, 60 | 113 | 7,2 | 30,8 | 62,0 |
| 450, 100 | 106 | 7,7 | 30,1 | 62,2 |
| 450, 120 | 103 | 8,3 | 29,6 | 62,1 |

Увеличение продолжительности крекинга до 100...120 минут (табл. 2) приводит к снижению содержания смол в жидких продуктах крекинга на 6,5 и 8,2 мас. % соответственно. Количество кокса в продуктах крекинга возрастает в 2,5 раза, что свидетельствует о протекании реакций конденсации высокомолекулярных соединений битума по направлению смолы → асфальтены → кокс.

Анализ фракционного состава жидких продуктов (табл. 3) показал, что, несмотря на снижение температуры начала кипения, при увеличении продолжительности процесса с 60 до 100 и далее до 120 минут увеличение содержания фракций НК–200 невелико – 0,5 и 1,1 мас. % соответственно. Содержание фракций 200–360 в этих условиях снижается приблизительно на 1 мас. %. Таким образом, увеличение продолжительности крекинга до 100...120 минут приводит к ухудшению качества получаемых жидких продуктов (по сравне-

нию с продолжительностью крекинга 1 час): увеличивается выход твердых и газообразных продуктов, снижается содержание масляных компонентов и дистиллятных фракций.

Одним из способов, позволяющих достичь более глубокой трансформации смолисто-асфальтовых компонентов в целевые продукты и, как следствие, увеличить выход дистиллятных фракций в процессе крекинга, является предварительное озонирование [12–14]. Известно, что озон чрезвычайно активно взаимодействует с полициклоароматическими углеводородами и сернистыми соединениями. Термически неустойчивые продукты озонирования являются инициаторами радикально-цепных процессов низкотемпературного крекинга [15].

Установлено [16], что оптимальным количеством озона для предварительной обработки битума Ашальчинского месторождения является 0,125 моль озона/кг битума. Состав продуктов крекинга предварительно озонированного битума при различной температуре представлен в табл. 4. Как отмечалось выше, при температуре 350 °С идут реакции конденсации и укрупнения продуктов озонирования смолисто-асфальтовых компонентов битума (содержание масел снизилось на 5,5 мас. %, содержание смол и асфальтенов возросло на 3,0 и 1,9 мас. % соответственно). Увеличение температуры крекинга озонированного битума до 450 °С (продолжительность крекинга 1 час) приводит к распаду продуктов озонирования, прежде всего смолистых компонентов, с образованием соединений с меньшей молекулярной массой. Выход смолистых компонентов снижается на 4,0, содержание масел увеличивается на 1,5, асфальтенов на 1,3 мас. %. Выход газообразных продуктов и кокса составил по 0,6 мас. %. Также следует отметить снижение содержания серы в маслах на 0,67 мас. %.

Таблица 4. Состав продуктов крекинга озонированного битума (0,125 моль озона/кг битума) при различной температуре и продолжительности процесса

| Условия крекинга °С, мин | S _{общ} в маслах, мас. % | Выход, мас. % | | | Состав жидких продуктов, мас. % | | |
|-----------------------------|-----------------------------------------|---------------|--------|------|------------------------------------|-------|------------|
| | | Газ | Жидкие | Кокс | Масла | Смолы | Асфальтены |
| Исходный битум | 3,54 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 67,6 | 26,2 | 6,2 |
| 350, 60 | 3,13 | 0,0 | 99,4 | 0,6 | 62,1 | 29,2 | 8,1 |
| 400, 60 | 2,86 | 0,4 | 99,0 | 0,6 | 62,8 | 27,1 | 9,1 |
| 450, 60 | 2,87 | 0,6 | 98,8 | 0,6 | 69,1 | 22,2 | 7,5 |
| 450, 40 | 2,82 | 0,4 | 99,0 | 0,6 | 64,2 | 27,1 | 7,7 |
| 450, 80 | 2,91 | 4,2 | 94,0 | 1,8 | 66,1 | 19,1 | 8,8 |
| 450, 100 | 2,87 | 9,9 | 86,2 | 3,9 | 63,5 | 13,7 | 9,0 |

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга озонированного битума показал, что крекинг при температурах 350...400 °С (табл. 5) приводит к снижению суммарного содержания фракций н.к.–360, а также к значительному увеличению температуры начала кипения – на 33 и 28 °С соответственно (по сравнению с исходным би-

тумом). Только при температуре крекинга 450 °С образуются дополнительные количества дистиллятных фракций. Приrost фракций н.к.–200 и н.к.–360 составляет 1,1 и 3,1 мас. % соответственно, температура начала кипения жидких продуктов снижается на 18 °С.

Продукты крекинга озонированного битума при 450 °С и продолжительности процесса 60 минут по своему составу оказались хуже, чем продукты крекинга собственно битума в таких же условиях. Таким образом, как и в случае с крекингом неозонированного битума продолжительности процесса в 1 час недостаточно для достижения достаточной глубины протекания реакций крекинга высокомолекулярных компонентов. Состав продуктов крекинга озонированного битума Ашальчинского месторождения (0,125 моль O₃/кг битума) при температуре 450 °С и различной продолжительности процесса представлен в табл. 4. Общей тенденцией является значительное снижение содержания смол (до 50 отн. %) и увеличение количества асфальтенов с увеличением продолжительности крекинга. При продолжительности крекинга в 40...60 минут количество газа и кокса незначительно, однако дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 80...100 минут приводит к резкому увеличению выхода кокса – на 4,2 и 9,9 и газообразных продуктов – на 1,8 и 3,9 мас. % соответственно. Снижается количество масел (на 4 мас. %) и содержание серы в маслах (до 0,67 мас. %). Вероятно, при большой продолжительности крекинга озонированного битума в процессе термической деструкции вовлекаются не только смолисто-асфальтовые компоненты, но и сернистые соединения, содержащиеся в маслах.

Таблица 5. Фракционный состав жидких продуктов крекинга озонированного битума (0,125 моль озона/кг битума) при различной температуре и продолжительности процесса

| Условия крекин- га °С, мин | T _{н.к.} , °С | Фракционный состав, мас. % | | |
|-------------------------------|------------------------|----------------------------|---------|------|
| | | н.к.–200 | 200–360 | >360 |
| Исходный битум | 109 | 4,6 | 27,9 | 67,5 |
| 350, 60 | 142 | 3,4 | 26,7 | 69,6 |
| 400, 60 | 137 | 3,9 | 28,2 | 67,9 |
| 450, 60 | 91 | 5,7 | 30,0 | 64,3 |
| 450, 40 | 125 | 5,0 | 29,1 | 65,9 |
| 450, 80 | 98 | 8,3 | 31,4 | 60,3 |
| 450, 100 | 70 | 13,5 | 31,2 | 55,3 |

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга озонированного битума (табл. 5) показал, что увеличение продолжительности крекинга приводит к значительному росту содержания бензиновых (в три раза) и дизельных (на 12 отн. %) фракций. Температура начала кипения жидких продуктов снижается на 39 °С по сравнению с исходным битумом. Вероятно, столь высокий приrost содержания дистиллятных фракций обусловлен не только глубокой деструкцией продуктов озонирования

смола, но и инициированным крекингом сернистых соединений, содержащихся в маслах.

Выводы

- Установлено, что в составе высокомолекулярных соединений битума Ашальчинского месторождения преобладают смолистые компоненты – 26,2 мас. %. Показано, что при температурах термической обработки 350...400 °С в составе продуктов крекинга преобладают высокомолекулярные соединения, а при температуре

450 °С – продукты реакций деструкции смол и асфальтенов.

- Крекинг озонированного битума (0,125 моль озона/кг) приводит к глубокому изменению состава жидких продуктов крекинга: увеличивается в три раза количество бензиновых фракций, на 12 отн. % – выход дизельных дистиллятов. Наблюдается существенное снижение температуры начала кипения жидких продуктов крекинга (на 39 °С), содержание серы в маслах падает на 20 отн. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромышленное дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
2. Нефедов Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2007. – № 4. – С. 31–37.
3. Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К. Изменение структуры смол и асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт в процессе аквагермолиза // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 157–161.
4. Rahmani S., McCaffrey W.C., Dettman H.D., Gray M.R. Coking Kinetics of Asphaltene as a Function of Chemical Structure // Energy and Fuels. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1048–1056.
5. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – № 9. – P. 4486–4495.
6. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – № 1. – P. 449–454.
7. Savage P.E., Klein M.T., Kukes S.G. Asphaltene Reaction Pathways. 3. Effect of Reaction Environment // Energy and Fuels. – 1988. – V. 2. – № 5. – P. 619–628.
8. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltene // Fuel. – 2001. – V. 80. – № 8. – P. 1131–1146.
9. Dettman H., Inman A., Salmon S., Scott K., Fuhr B. Chemical Characterization of GPC Fractions of Athabasca Bitumen Asphaltenes Isolated before and after Thermal Treatment // Energy and Fuels. – 2005. – V. 19. – № 4. – P. 1399–1404.
10. Ancheyta-Juarez J., Betancourt-Rivera G., Marroquin-Sanchez G., M. Perez-Arellano A., Maity S.K., Cortez Ma.T., Del Rio-Soto R. An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating // Energy and Fuels. – 2001. – V. 15. – № 1. – P. 120–127.
11. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. Глубокая переработка нефти под невысоким давлением водорода // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 22–23.
12. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирлов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско», 1997. – 256 с.
13. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
14. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н., Фионов А.В. Превращения компонентов тяжелого нефтяного сырья под действием озона // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 4. – С. 32–36.
15. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н., Саонов Д.С., Васильева Е.С., Кириллова О.И., Особенности озонирования средних дистиллятов нефти // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 18–22.
16. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Увеличение выхода дистиллятных фракций в термических процессах переработки природных битумов // Химия и химическая технология в XXI веке: Тезисы докладов XIII Всеросс. научно-практ. конф. имени профессора Л.П. Кулёва. – Томск, 14–17 мая 2012. – Т. 2. – С. 96.

Поступила 31.05.2013 г.

UDC 665.7.032.57: 665.775

INITIATED CRACKING OF NATURAL BITUMEN TO INCREASE THE YIELD OF DISTILLATE FRACTIONS

E.B. Krivtsov, N.N. Sviridenko, A.K. Golovko

Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk

The paper introduces the results of thermal cracking of high-sulfur bitumen on Ashalchinsk field (Tatarstan) preliminary treated with ozone-oxygen mixture. The changes in substance and fractional composition of cracking products were determined depending on process conditions. The authors found out typical differences in composition of cracking liquid products obtained after the preliminary bitumen treatment with ozone-oxygen mixture from thermal cracking products of the original bitumen.

Key words:

Natural bitumen, ozone, cracking, resin, asphaltenes.

REFERENCES

1. Dorokhin V.P., Paliy A.O. *Neftpromyslovoe delo*, 2004. 5, pp. 47–50.
2. Nefedov B.K. *Kataliz v neftepererabatyvayushchey promyshlennosti*, 2007. 4, pp. 31–37.
3. Krivtsov E.B., Karpov Yu.O., Golovko A.K. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 157–161.
4. Rahmani S., McCaffrey W.C., Dettman H.D., Gray M.R. Coking Kinetics of Asphaltenes as a Function of Chemical Structure. *Energy and Fuels*, 2003. 17, 4, pp. 1048–1056.
5. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. *Energy and Fuels*, 2009. 23, 9, pp. 4486–4495.
6. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2008. 22, 1, pp. 449–454.
7. Savage P.E., Klein M.T., Kukes S.G. Asphaltene Reaction Pathways. 3. Effect of Reaction Environment. *Energy and Fuels*, 1988. 2, 5, pp. 619–628.
8. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel*, 2001. 80, 8, pp. 1131–1146.
9. Dettman H., Inman A., Salmon S., Scott K., Fuhr B. Chemical Characterization of GPC Fractions of Athabasca Bitumen Asphaltenes Isolated before and after Thermal Treatment. *Energy and Fuels*, 2005. 19, 4, pp. 1399–1404.
10. Ancheyta-Juarez J., Betancourt-Rivera G., Marroquin-Sanchez G., M. Perez-Arellano A., Maity S.K., Cortez Ma.T., Del Rio-Soto R. An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating. *Energy and Fuels*, 2001. 15, 1, pp. 120–127.
11. Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2006. 4, pp. 22–23.
12. Kamyanov V.F., Lebedev A.K., Sivirilov P.P. *Ozonoliz neftyanogo syrya* (Ozonolysis of oil stock). Tomsk, Rasko, 1997. 256 p.
13. Razumovskiy S.D., Zaykov G.E. *Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami* (Ozone and its reactions with organic compounds). Moscow, Nauka, 1974. 322 p.
14. Likhterova N.M., Lunin V.V., Torkhovskiy V.N., Fionov A.V. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2004. 4, pp. 32–36.
15. Likhterova N.M., Lunin V.V., Torkhovskiy V.N., Sazonov D.S., Vasilyeva E.S., Kirillova O.I. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2006. 4, pp. 18–22.
16. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Uvelichenie vykhoda distillyatnykh fraktsiy v termicheskikh protsessakh pererabotki prirodnykh bitumov (The increase of distillate fractions yield in thermal processes of natural bitumen refinery). *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: XIII Vserossiiskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya imeni professora L.P. Kulyova* (Professor L.P. Kulyov XIII All-Russian research conference «Chemistry and chemical technology in the XXI century»). Tomsk, 14–17 May 2012, 2, pp. 96.