



Рис. Зависимость изменения выхода углеводородных фракций от соотношения водорода - оксид углерода

Таким образом, применение математического моделирования позволяет прогнозировать протекание химико-технологического процесса при различных условиях и определять оптимальные технологические режимы.

#### Литература

1. Зыскин А.Г., Аветисов А.К., Кучаев В. Л., Шапатина Е. Н., Христиансен Л. Моделирование кинетики сложных гетерогенных каталитических реакций в условиях диффузионного торможения // Кинетика и катализ, 2007, — том 48. — № 3. — с. 357-364.
2. Лapidус Л. Л., Павлова В. А., Чинь Н. К., и др. Кобальтовые катализаторы на основе алюмосиликатных носителей в синтезе Фишера-Тропша// Нефтехимия, 2009 — том 49. — № 4 — с. 319-323.
3. Сливинский Е.В., Клигер Г.А., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии.//Ж. Рос. хим. Об-ва. Д.И. Менделеева, 2003. — т.XLVII. — б. — 12 - 29с.
4. Ушева Н.В., Левашова А.И., Мойзес О.Е., Федяева И.М., Кравцов А.В. Моделирование технологических процессов синтеза Фишера – Тропша.// Известия Томского политехнического университета, 2004. — т. 307. — №7. — 93 – 95с.

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ И ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ ПМР

Д. С. Корнеев<sup>1</sup>

Научные руководители старший научный сотрудник Г.С. Певнева<sup>2</sup>, доцент А.И. Левашова<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия,  
<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

С течением времени в нефтепереработку вовлекается все более тяжелое углеводородное сырье, такое как тяжелые нефти, природные битумы. Такое сырье содержит в своем составе значительные количества высокомолекулярных гетероатомных компонентов – смолисто-асфальтеновых веществ. Проблемы переработки тяжелого нефтяного сырья обусловлены высоким содержанием в смолах и асфальтенах гетероатомов, а также металлов (V, Ni, Fe и т.д.), являющихся каталитическими ядами в процессах нефтепереработки. Для увеличения глубины переработки такого сырья предлагаются различные подходы с использованием каталитических и термических процессов с целью получения более легкой «синтетической» нефти с уменьшенным содержанием высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол и асфальтенов. Однако в настоящее время существует много вопросов, связанных с качественными и структурными изменениями этих компонентов в термических процессах, а также их взаимном влиянии. Особое значение в исследованиях высокомолекулярных соединений нефти имеет спектрометрический метод протонного магнитного резонанса (ПМР), позволяющий определять в молекулах смол и асфальтенов относительное содержание атомов водорода в ароматических ядрах и алкильных группах в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -положениях по отношению к ароматическим, нафтеновым ядрам, а также к гетерофункциональным группам.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения смол и асфальтенов тяжелого нефтяного сырья на состав и структуру продуктов термоллиза.

Объектами исследования явились модельные смеси, полученные смешением тяжелой нефти Барсуковского месторождения ( $\rho=886$  кг/м<sup>3</sup>) и ашальчинского битума ( $\rho=978$  кг/м<sup>3</sup>). Барсуковская нефть (Б)

является среднесмолистой (7,1 %) с низким содержанием асфальтенов (0,4 %). В ашальчинском битуме (А) содержится 26,2 % смол и 6,2 % асфальтенов.

Приготовлены модельные смеси с различным содержанием смол (от 8,8 до 19,8 %) и асфальтенов (от 0,9 до 4,3 %) (табл.1), в которых соотношение смолы : асфальтены составляло 9,5; 7,0; 5,0; 4,6. Объекты исследования, включая исходные нефть и битум, охватывают широкий интервал содержания смол (7,1-26,2 %), асфальтенов (0,4-6,2 %) и их соотношения (4,2-17,8).

**Таблица 1**

**Содержание и соотношение смол и асфальтенов в модельных смесях**

Соотношение нефть:битум (Б:А)	Содержание, % мас.		Соотношение смолы:асфальтены
	Асфальтены	Смолы	
Нефть	0,4	7,1	17,8
10:1	0,9	8,8	9,5
4:1	1,6	10,9	7,0
1:1	3,3	16,7	5
1:2	4,3	19,8	4,6
Битум	6,2	26,2	4,2

Крекинг образцов проводили в реакторах объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса навески образца составляла 7 г. Эксперименты проводили при температуре 450 °С в течение 2 часов в инертной среде. При проведении эксперимента фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к термолузу. После проведения термической обработки битума, выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Отобранные газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе. После отбора жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как количество образовавшегося при термолузе кокса.

Содержание смол и асфальтенов в полученных продуктах термолуза определяли по методике [1]. Асфальтены получали, разбавляя пробу 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 или бензолом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

По данным материального баланса при термолузе нефтяной системы с минимальным соотношением смолы : асфальтены (4,2 - исходный битум) образуется наибольшее количество газообразных (8,4 %) и твердых (0,5 %) продуктов, в то время как термолуз нефтяной системы с максимальным соотношением смолы : асфальтены, равным 17,8 (исходная нефть), приводит к образованию значительно меньших количеств газов (1,4 %) и твердых (0,1 %) продуктов.

Основными компонентами газообразных продуктов термолуза всех смесей являются водород, метан и этан, присутствуют также бутаны и пентаны.

В процессе термолуза в жидких продуктах увеличивается количество асфальтенов в 1,5-2 раза и снижается содержания смол ~ на 30 % по сравнению с исходными смесями, при этом количество светлых фракций возрастает на 5-7 %.

Показано, что в процессе термического крекинга протекают реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, приводящие к образованию низкомолекулярных смол и легких углеводородов, и параллельно реакции поликонденсации, способствующие образованию дополнительных количеств асфальтенов и твердого остатка.

В таблице 2 приведены результаты анализа смол и асфальтенов модельных смесей до и после термолуза методом ПМР-спектроскопии. При сравнении распределения протонов в молекулах ВМС исследуемых образцов, видно, что относительное содержание атомов водорода ароматического ядра в молекулах асфальтенов выше, а в β- и γ-положениях по отношению к ароматическим ядрам и гетерофункциональным ниже, чем в молекулах смол. Вероятно, это связано с большим количеством циклов и меньшим числом заместителей в ароматических ядрах асфальтенов по сравнению со смолами. Также можно полагать, что ввиду низких молекулярных масс по сравнению с асфальтенами смолы имеют в своей структуре меньшую долю ароматических ядер, что обуславливает содержание H<sub>ар</sub> в смолах около 5,9-8,9 %. Однако, α-положение менее насыщено в структуре смол нежели асфальтенов, что может свидетельствовать о высокой степени разветвленности углеродного скелета алифатических цепей в α-положении по отношению к ароматическим ядрам, гетерофункциональным группам и атомам в неароматических звеньях молекул.

Видно, что в результате термических превращений относительное содержание атомов водорода ароматических ядер в молекулах смол и асфальтенов увеличилось, причем это увеличение обратно пропорционально соотношению смолы : асфальтены в исследуемых образцах. Протоны алифатических цепей

перераспределяются по  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -положениям благодаря деструктивным процессам и реакциям замещения, присоединения, изомеризации, рекомбинации и т. д.

Таблица 2

## Характеристика смол и асфальтенов по данным ПМР-спектрометрии

Соотношение нефть:битум	Асфальтены, %				Смолы, %			
	$N_{ар}$	$N_{\alpha}$	$N_{\beta}$	$N_{\gamma}$	$N_{ар}$	$N_{\alpha}$	$N_{\beta}$	$N_{\gamma}$
Исходные								
Нефть	13,44	24,25	51,77	10,54	8,9	18,06	56,18	16,86
10:1	10,19	22,02	54,7	13,08	6,24	19,22	57,17	17,37
4:1	10,67	22,44	50,99	15,89	6,63	17,44	56,68	19,24
1:1	9,38	22,63	52,44	15,55	6,21	21,13	53,41	19,16
1:2	7,97	22,44	54,51	15,03	5,91	17,94	56,69	19,46
Битум	7,62	25,17	54,24	12,97	6,67	20,04	55,06	18,23
После термоллиза								
Нефть	13,78	20	50,44	15,78	8,75	17,88	54,74	18,62
10:1	10,96	20,37	52,43	16,24	7,54	17,03	55,74	20,31
4:1	15,39	21,66	46,46	16,49	6,72	21,13	55,43	16,72
1:1	16,56	26,55	52,21	13,62	8,6	20,84	54,15	16,41
1:2	14,44	23,98	47,69	13,9	8,5	21,97	53,44	16,09

$N_{ар}$  – количество протонов в ароматических ядрах,  $N_{\alpha}$  – количество протонов в группах  $CH_3$ ,  $CH_2$  и  $CH$ , находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным,  $N_{\beta}$  – количество протонов в группах  $CH_2$  и  $CH$ , находящихся в  $\beta$ -положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным,  $N_{\gamma}$  – количество протонов в терминальных метильных группах

## Литература

1. Головки А.К. Природные битумы и тяжелые нефти. / А.К. Головки, В.Ф. Камьянов, Л.В. Горбунова. // Сборник материалов международной научно-практической конференции. – Санкт-Петербург: Недра. – 2006. – С. 64.
2. Камьянов В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти. / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков. // Нефтехимия. – М., 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443-449.

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГУДРОНА НОВОКУЙБЫШЕВСКОГО НПЗ

А.Г. Кривоносова, Ю.О. Карпов

Научный руководитель научный сотрудник Е.Б. Кривцов  
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

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

Цель данной работы исследование состава смолисто-асфальтеновых компонентов продуктов термоллиза тяжелого углеводородного сырья, выявить основные направления деструкции высокомолекулярных соединений.

В качестве объекта исследования был выбран гудрон Новокуйбышевского НПЗ. Исследуемый гудрон имеет высокое содержание смолисто-асфальтеновых компонентов: смол - 33,6 %, асфальтенов 5,7 % мас. (таблица 1). Содержание масел составляет 60,7 % мас. Гудрон Новокуйбышевского НПЗ является высокосернистым (3,08 % мас.), что делает его не подходящим сырьем для получения бензинов и дизельных топлив. Низкое атомное отношение Н/С гудрона (1,56) ниже, чем в среднем по нефтям и свидетельствует о содержании в его составе значительного количества ароматических структур.

Инициированный крекинг газойля проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup>. продолжительность крекинга составляла от 40 до 120 минут при температурах 400 – 500 °С. После проведения термоллиза образец количественно удалялся из реактора.