

УДК 547.022.1:665.642

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ИЗОПРОПИЛОВОГО ФЛЮИДА**

П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: научный сотрудник, К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: polinazyr99@gmail.com

**TRANSFORMATIONS DIRECTION INVESTIGATION OF HEAVY OIL RAW MATERIALS HIGH-
MOLECULAR COMPONENTS UNDER CONDITIONS OF SUPERCRITICAL ISOPROPYL FLUID**

P.I. Zyryanova, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: Researcher, K.B. Krivtsova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: polinazyr99@gmail.com

***Abstract.** In the present study, we investigated the upgrading of oil residue (OR) in isopropyl (SCI) fluid. Due to the need to find an alternative source of hydrogen for hydrogenolysis processes, supercritical fluids can serve as an effective and cost-effective alternative to conventional OR upgrading techniques. The study has shown the decrease of mass contents of asphaltenes, resins and oils because of destruction of high-molecular compounds, which lead to increase of coke and gases content. The study has shown the decrease of asphaltenes mass contents, resins and oils because of high-molecular compounds destruction, which lead to increase of coke and gases content.*

Введение. На сегодняшний день основным энергоресурсом является нефть, снижение запасов которой вызывает необходимость вовлечения в процессы переработки нетрадиционного углеводородного сырья (природные битумы, тяжёлые нефти и тяжёлые нефтяные остатки). Нетрадиционное нефтяное сырьё отличается повышенным содержанием высокомолекулярных соединений, представленных смолисто-асфальтеновыми веществами (САВ). САВ состоят из конденсированных ароматических углеводородов (УВ), полициклических гетероатомных соединений и металлоорганических соединений. Формируя надмолекулярный каркас, они вызывают повышение вязкости. При термическом воздействии САВ склонны к конденсации и агрегированию, следствием чего является коксообразование.

Схемы процессов глубокой переработки основаны на наличии термодеструктивных процессов, в результате которых снижается молекулярная масса, и наличии водорода, позволяющем при высокой температуре и давлении снизить коксообразование и удалить гетероатомные соединения, а также на применении каталитических технологий, которые интенсифицируют вышеперечисленные процессы. Однако из-за необходимости предварительной подготовки тяжёлого нефтяного сырья (ТНС), дефицита водорода и быстрой дезактивации дорогостоящего катализатора подобный подход требует больших эксплуатационных затрат. В последнее время повышенный интерес вызывают исследования,

направленные на поиск альтернативного источника водорода, активатора как гидрогенизационных, так и деструктивных реакций, а так же активно изучаются свойства растворителей в критических и сверхкритических условиях – сверхкритических флюидов (СКФ) [1].

Целью данной работы является исследование направления превращений высокомолекулярных компонентов мазута в присутствии сверхкритического изопропилового флюида при различных термобарических параметрах.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования выбран прямогонный мазут Усинской нефти. Эксперименты по термолizu мазута в среде сверхкритического изопропилового спирта проводились в реакторе с мешалкой объемом 60 см³ в соотношении сырье: вода 1:15, длительность процесса составила 60 мин при температурах 375 и 425 °С. Термолiz мазута без добавки проводился в реакторе объемом 13 см³ при температуре 400, длительностью 60 мин. Вещественный состав продуктов термолizов определяли «горячим» методом Гольде. Элементный состав высокомолекулярных соединений после термолiza в сверхкритике ИПС определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube (Германия).

Результаты. В результате проведенных экспериментов установлено, что термолiz мазута в среде СКФ приводит к эффективному снижению высокомолекулярных соединений. Так, проведение термолiza в условиях сверхкритического ИПС при температуре 425 способствует уменьшению содержания САВ в образце: количество смол на 8,4 % ниже по сравнению с результатами, полученными после термолiza с ИПС при температуре 375, и на 68,1 % больше по сравнению с термолизом без добавок, асфальтенов на 82,3 % и 75,4 % меньше по сравнению с термолизом в сверхкритике ИПС при температуре 375 и термолизом без добавки, соответственно. Содержание масел увеличивается на 21,2 % и 1,5 % по сравнению с термолизом без протонодонора и с ИПС при температуре 375. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав продуктов термолiza в СКФ

	Исходный мазут	Мазут после термолiza	Мазут, ИПС 375	Мазут, ИПС 425
Газ	-	12,41	0,29	5,01
Масла	54,5	50,41	63,03	64,01
Смолы	37,0	5,03	17,23	15,78
Асфальтены	8,5	9,13	12,71	2,25
Кокс	-	23,02	6,73	12,95

По данным элементного анализа для асфальтенов отмечено увеличение отношения Н/С с увеличением температуры термолiza. Однако, для молекул смол наблюдается обратная зависимость: с увеличением температуры процесса отношение Н/С уменьшается. Более того, при увеличении температуры термолiza в среде сверхкритического ИПС за счет непрерывно идущих деструктивных и радикально-цепных реакций происходит переформирование ВМС. В данных преобразованиях помимо САВ участвуют частицы ИПС различного сорта, образующиеся при достижении СКУ, из-за которых происходит увеличение кислородсодержащих соединений в САВ. Также в переформировании участвуют высокомолекулярные гетероатомные соединения, которые на молекулярном уровне встраиваются в САВ. Данные факты подтверждаются увеличением доли кислород-, серо- и азотсодержащих соединений. Результаты представлены на рисунках 1, 2.

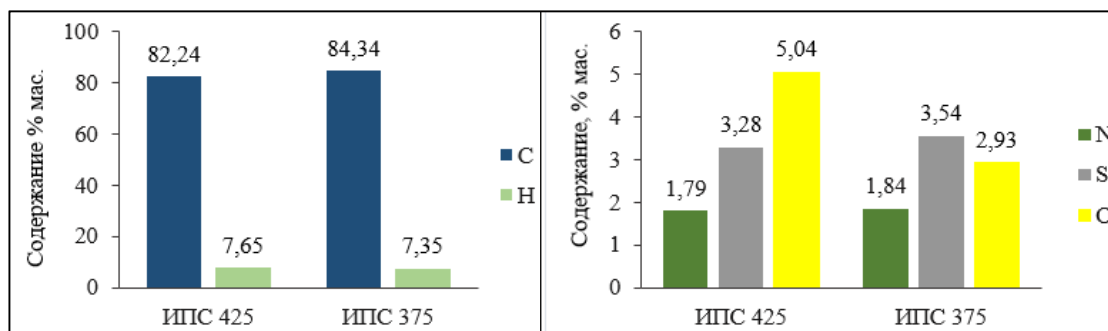


Рис. 1. Элементный состав асфальтенов после термоллиза в среде сверхкритического ИПС

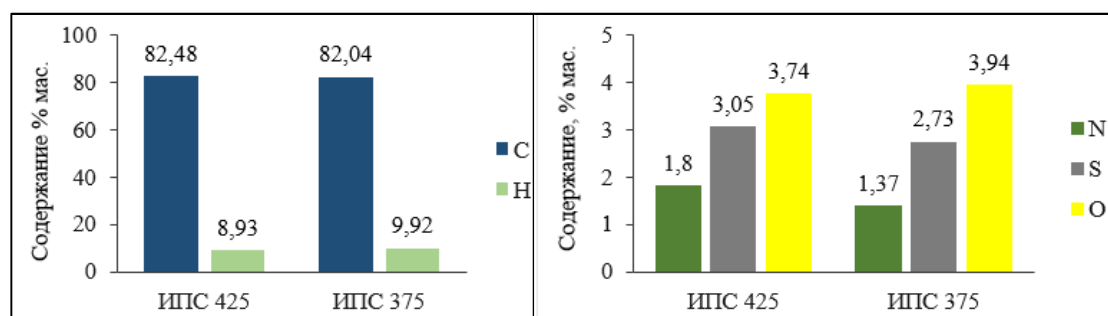


Рис. 2. Элементный состав смол после термоллиза в среде сверхкритического ИПС

Заключение. В результате проведенных исследований выявлено, что термоллиз без добавления протонодонора не позволяет достичь необходимой степени конверсии сырья. При термоллизе в среде ИПС в большей степени наблюдается снижение количества высокомолекулярных соединений (СAB) по сравнению с термоллизом без добавок. Однако, проведение термоллиза в спиртовом флюиде при большей температуре способствует большему выходу кокса и газа. Так, содержание кокса после термоллиза в среде сверхкритического ИПС при температуре 425 выше на 48,0 % мас., газа – на 94,2 % мас. по сравнению с результатами, полученными после термоллиза при 375. Деструкция СAB в условиях сверхкритического ИПС интенсифицируется с увеличением температуры, в результате чего увеличиваются доли соединений, переходящих в газы за счёт разрыва алифатических цепочек ВМС. С другой стороны, представители ВМС – асфальтены параллельно учувствуют в реакциях поликонденсации, тем самым повышается выход кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буслаева Е.Ю. Сверхкритический изопропанол как реагент в органической, металлоорганической, неорганической химии и нанотехнологии // Радиотехника. Наносистемы. Информационные Технологии. – 2012. – Т. 4., № 2. – С. 38–49.