

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТОВЫХ  
КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ В УСЛОВИЯХ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПИЛОВОГО ФЛЮИДА**

**Зырянова П.И., Кривцова К.Б.**

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

На сегодняшний день основным энергоресурсом является лёгкая и средняя 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 (ВМС), представленных смолисто-асфальтовыми веществами (САВ). САВ состоят из конденсированных ароматических углеводородов, полициклических гетероатомных и металлоорганических соединений. При термическом воздействии САВ склонны к конденсации и агрегированию, следствием чего является коксообразование. Таким образом, ВМС имеют специфические состав и химическое строение, которые обуславливают основные проблемы переработки ТНС.

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, 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. Так, активно изучается возможность использования доноров водорода в сверхкритических условиях (СКУ) в переработке ТНС с целью увеличения степени его конверсии [2]. Основой данных процессов служат уникальные свойства сверхкритических флюидов, обладающих высокой растворяющей и диффузионной способностью при изменении температуры и давления, а также высокой плотностью и низкой вязкостью [1].

Целью данной работы является исследование направления превращений смолисто-асфальтоновых веществ тяжёлого нефтяного остатка в присутствии сверхкритического изопропилового флюида при различных термобарических параметрах.

В качестве объекта исследования выбран прямогонный мазут Усинской нефти. Эксперименты по термолизу мазута в среде сверхкритического изопропилового спирта проводились в реакторе с мешалкой объёмом 60 см<sup>3</sup> в соотношении сырьё:вода 1:15, длительность процесса составила 60 мин при температурах 375 и 425 °С. Термолиз мазута без добавки проводился в реакторе объёмом 13 см<sup>3</sup> при температуре 400 °С, длительностью 60 мин. Вещественный состав продуктов термолизом определяли «горячим» методом Гольде. Элементный состав высокомолекулярных соединений после термолиза в сверхкритике изопропилового спирта (ИПС) определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube (Германия). Исходные данные физико-химических характеристик и состава мазута представлены в таблице 1.

*Таблица 1*

*Исходные физико-химические характеристики мазута*

Показатели	Значения
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	976,5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	–
Температура застывания, °С	82,0
Начало кипения °С	350,0
Компонентный состав, % мас.	
Масел	54,5
Смол	37,0
Асфальтенов	8,5

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

Таблица 2

Состав продуктов термоллиза в СКФ

	Исходный мазут	Мазут после термоллиза	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 термоллиза. Однако, для молекул смол наблюдается обратная зависимость: с увеличением температуры процесса отношение Н/С уменьшается. Более того, при увеличении температуры термоллиза 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 кислорода, серы и азота в асфальтенах и смолах термоллизатов. Результаты представлены на рисунках 1, 2.

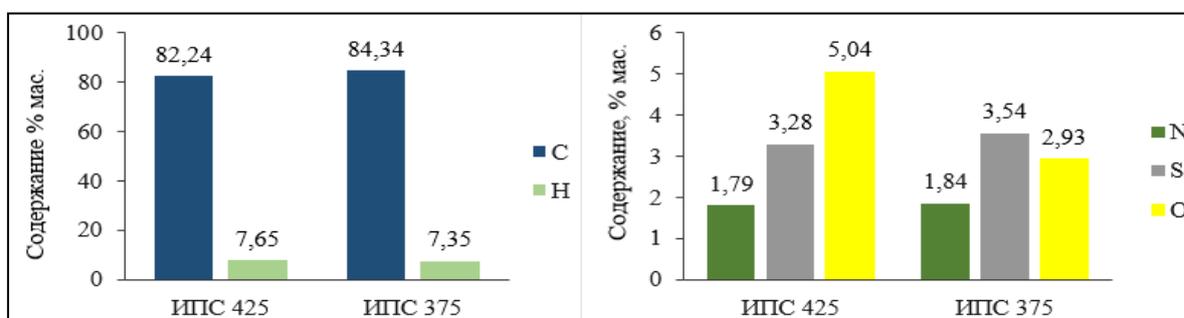


Рис. 1 Элементный состав асфальтенов после термоллиза в среде сверхкритического ИПС

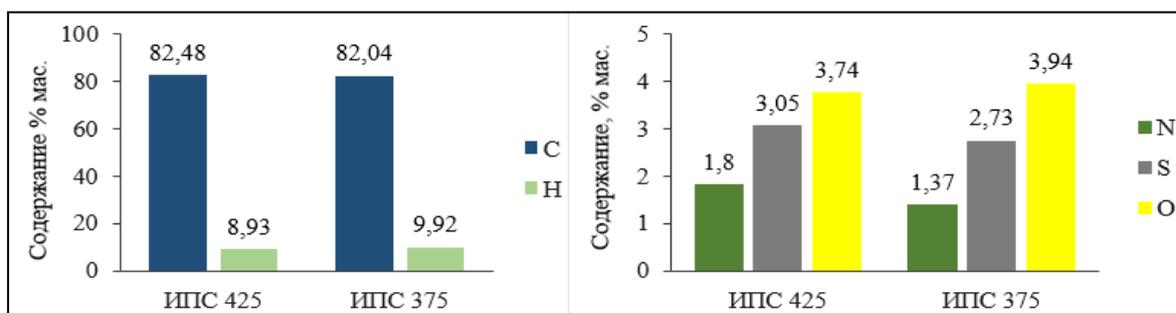


Рис. 2 Элементный состав смол после термоллиза в среде сверхкритического ИПС

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 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 °С выше на 48,0 % мас., газа – на 94,2 % мас. по сравнению с результатами, полученными после термоллиза при 375 °С. Деструкция САВ 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, асфальтены и смолы параллельно учувствуют в реакциях поликонденсации, тем самым повышается выход кокса.

#### Литература

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.
2. Кривцова К.Б. Термоллиз нефтяного остатка в среде сверхкритического изопропилового спирта / К.Б. Кривцова, П.И. Зырянова, М.А. Копытов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 11. – С. 17 – 20.