

углеводородов C_{10} . Образующиеся в процессе конверсии н-октана олефины представлены углеводородами от C_5 до C_8 .

Таким образом, проведенные исследования показали, что каталитическая активность высококремнеземного цеолита в процессе превращения модельного н-алкана обусловлена как его кислотными, так и молекулярно-ситовыми свойствами, при этом цеолитный катализатор обладает повышенной молекулярно-ситовой избирательностью по отношению к нормальным парафинам и высокой каталитической активностью. Размер пор цеолита семейства пентасил составляет $0,53 \times 0,56$ нм и $0,51 \times 0,55$ нм, что затрудняет образование и диффузию сильно разветвленных молекул в его порах, при этом молекулярно-ситовой эффект начинает проявляться при изомеризации нормальных алканов с числом атомов углерода более пяти [2].

В зависимости от температуры процесса наблюдаются следующие закономерности изменения состава продуктов превращения н-октана: при начальных температурах реакции основным направлением превращения н-октана является его изомеризация, наряду с которой протекают побочные реакции крекинга и диспропорционирования. При температурах процесса 280 и 300 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} в полученных катализаторах содержится до 70 % н-октана, до 20 % – изоалканов и до 10 % – ароматических углеводородов. С ростом температуры процесса выше 300 °С наблюдается увеличение образования ароматических углеводородов, а выход изоалканов проходит через максимум при температуре 300-320 °С. Максимальная селективность образования изоалканов на исследуемом цеолитном катализаторе достигается при температуре 300 °С и составляет 46,0 %.

Литература

1. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности. – 2006. - № 5. – С. 31 – 41.
2. Васина Т.В., Маслбойщикова О.В., Хелковская-Сергеева Е.Г. и др. Изомеризация н-пентана и н-гексана на модифицированных цеолитах // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. - № 11. – С. 1866 – 1869.
3. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. и др. Гидроизомеризация н-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42. - № 6. – С. 441 – 450.

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

Д. С. Корнеев

Научный руководитель старший научный сотрудник Г.С. Певнева, доцент А.И. Левашова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
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 α -, β -, γ -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 ($\rho=886 \text{ кг/м}^3$) и ашальчинского битума ($\rho=978 \text{ кг/м}^3$). 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 смола:асфальтены
	Асфальтены	Смола	
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 см³. 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 смола : 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 смола : 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 гетерофункционам 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 Н_{ар} 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 смола : асфальтены в исследуемых образцах. Протоны алифатических цепей перераспределяются по α-, β-, γ-положениям благодаря деструктивным процессам и реакциям замещения, присоединения, изомеризации, рекомбинации и т. д.

Характеристика смол и асфальтенов по данным ПМР-спектроскопии

Соотношение нефть:битум	Асфальтены, %				Смолы, %			
	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ
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

H_{ар} – количество протонов в ароматических ядрах, H_α – количество протонов в группах CH₃, CH₂ и CH, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным группам, H_β – количество протонов в группах CH₂ и CH, находящихся в β-положении к ароматическим ядрам и гетерофункциональным группам, H_γ – количество протонов в терминальных метильных группах

Литература

1. Головкин А.К. Природные битумы и тяжелые нефти / А.К. Головкин, 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. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443-449.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Г.С.Костриков

Научный руководитель доцент В.В. Козлов

**Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия**

В последние годы, в связи с растущим дефицитом нефтяного углеводородного сырья, остро стоит вопрос о необходимости увеличения глубины переработки нефти. Это означает, что полученный при перегонке нефти мазут и гудрон будут использоваться в производстве моторных топлив, а не в качестве котельного топлива и дорожных материалов.

Вовлечение в переработку тяжелых нефтей влечет за собой необходимость разработки новых современных нетрадиционных технологий переработки ее компонентов, требующих постоянного совершенствования и обновления используемых каталитических систем [1, 2].

Одной из наиболее эффективных технологий глубокой переработки нефти и ее тяжелых компонентов является процесс каталитического крекинга. В процессе каталитического крекинга вырабатывается высокооктановый бензин с ОЧИ 88-91 пунктов [5]. Кроме того, бензин содержит менее 1% бензола и 20-25% ароматических углеводородов, что дает возможность использовать его для приготовления бензинов согласно последним нормам Евросоюза (Евро-4, Евро-5). Кроме бензиновой фракции продуктами являются легкий газойль (н.к. 200-270°C) и тяжелый газойль (н.к. 270°C), сырье для получения дизельного топлива [3, 4].

Основным недостатком процесса каталитического крекинга тяжелого сырья с высоким содержанием смол и, в первую очередь, асфальтенов, является быстрая потеря активности катализатора вследствие интенсивного зауглероживания поверхности и блокирования его активных центров [6].

В работе изучен процесс крекинга мазута на различных типах цеолитов: ZSM-5, Y.

В качестве сырья для крекинга выбран мазут нефти Усинского месторождения: плотность – 976, 5 кг/м³, вязкость – не течёт, содержание смол – 37,0 %, асфальтенов – 8,1 %.