Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти
Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

Свириденко Никита Николаевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

02.00.13 – Нефтехимия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
д-р хим. наук, профессор Головко А.К.

Томск 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ……	4
1	СОСТАВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ ……	8
1.1	Общие сведения о природных битумах.....	8
1.2	Состав природных битумов ……	9
1.2.1	Углеводородный состав природных битумов……	9
1.2.2	Состав высокомолекулярных компонентов природных битумов……	12
1.2.3	Гетероатомные компоненты природных битумов……	14
1.3	Процессы переработки тяжелого углеводородного сырья……	17
1.3.1	Промышленно-реализованные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья……	24
1.3.2	Лабораторные способы переработки тяжелого углеводородного сырья…	26
1.4	Постановка задачи исследования ……	29
2	ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ……	31
2.1	Объекты исследования……	31
2.2	Методика проведения крекинга……	35
2.3	Каталитические добавки……	37
2.4	Методика озонирования природных битумов……	38
2.5	Физико-химические методы исследования ……	39
3	УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ……	48
3.1	Крекинг природных битумов в стационарном режиме……	48
3.2	Крекинг ашальчинского битума в проточном режиме……	63
3.3	Крекинг природных битумов, предварительно обработанных озоном……	66
4	ИЗМЕНЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ И СЕРНЕСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ……	79
4.1	Крекинг природных битумов в присутствии ферросфер зол ТЭЦ……	79
4.2	Крекинг предварительно обработанных озоном битумов в присутствии ферросфер зол ТЭЦ……	91
4.3	Крекинг природного битума в присутствии цеолитного катализатора……	97
4.4	Крекинг природного битума в присутствии ферросфер зол ТЭЦ в сверхкритической воде……	105
4.5	Крекинг природных битумов в присутствии НРП оксида меди……	111

Заключение……..….. 114
Список сокращений……. 119
Выводы……. 120
Список литературы……..…… 122

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжелых нефтей и природных битумов значительно превышают запасы легких и оцениваются более чем в 810 млрд. т. [1] Наиболее большими запасами располагают Канада и Венесуэла, значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. По разным оценкам на территории Российской Федерации сосредоточено от 30 до 75 млрд. т. тяжелой нефти и природных битумов [1].

Тяжелые нефти и природные битумы будут играть все более важную роль в удовлетворении мирового спроса на энергетические углеводородные ресурсы. В настоящее время тяжелые нефти и битумы, как правило, первоначально подвергаются преобразованию в «синтетические» нефти, которые затем могут быть использованы для производства светлых нефтепродуктов, а также промышленных химических веществ [2-4]. Одной из основных проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья является высокое содержание в его составе высокомолекулярных гетероатомных соединений - асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [5-7]. Эти компоненты склонны к образованию кокса и отравлению катализаторов.

Для разработки эффективных способов переработки и дальнейшего использования продуктов конверсии тяжелой нефти или природного битума необходимы знания о влиянии температуры и природы катализаторов на различные функциональные группы в структуре молекул смол и асфальтенов. Эти данные важны для более глубокого понимания изменений, которые происходят в смолах и асфальтенах в процессах термического и каталитического крекинга и выбора оптимальных схем модернизации установок и определения режимов для переработки тяжелого углеводородного сырья нефтеперерабатывающими предприятиями.

Исследования, направленные на изучение превращения смол и асфальтенов при термическом крекинге, очень ограничены, и связаны, главным образом, с их участием в образовании кокса и развитии кинетической модели.

В составе природных битумов присутствует значительное количество

гетероатомов, в частности серы, содержание которой может доходить до 10 % мас. В связи с этим, наиболее перспективными считаются процессы, сочетающие глубокую переработку тяжелого углеводородного сырья с одновременным обессериваем. Предлагаются различные подходы с использованием термических процессов – крекинг в стационарном и проточном режимах [8-10], каталитические процессы с использованием алюмосиликатов (с размером пор от 2 до 50 нм) [11-13] и нетрадиционные процессы – предварительная обработка озоном [14,15], использование ферросфер [16] и крекинг в сверхкритических условиях [17-19].

В связи с этим **цель настоящего исследования** заключается в достижении максимальной конверсии смол и асфальтенов природных битумов в присутствии катализаторов с образованием небольшого количества кокса при различных условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу:** установить закономерности превращения смол и асфальтенов в целевые продукты при оптимальных условиях термолиза путем всестороннего и глубокого анализа исходного сырья и продуктов.

Для решения научной задачи определены следующие основные этапы исследования:

- изучить влияние температуры, продолжительности крекинга в стационарном и проточном режимах на изменение углеводородного состава, содержания серы и структурных характеристик молекул смол и асфальтенов природных битумов путем сравнения исходного сырья и продуктов;

- оценить влияние предварительного химического модифицирования озоном компонентов природных битумов на направленность превращения высокомолекулярных гетероатомных компонентов при крекинге в присутствии железооксидных микросфер (ферросфер) энергетических зол (зол ТЭЦ от сжигания бурых углей);

- выявить направленность и глубину превращения углеводородов, смол и асфальтенов при крекинге высокосернистых природных битумов в присутствии модифицированного наноразмерным порошком (НРП) Ni мезопористого алюмосиликата (МП);

- сравнить эффективность крекинга битумов в присутствии цеолитных катализаторов (цеолита в активной Y форме и мезопористого) с процессами инициирования ферросферами (ФС), НРП Ni, предварительной обработки озоном и

комбинации этих процессов, выявить характерные отличия направлений трансформации высокомолекулярных компонентов битума в этих процессах;

- изучить крекинг природных битумов в присутствии НРП CuO и крекинг в сверхкритической воде в присутствии ферросфер.

Основные положения, выносимые на защиту:

– закономерности превращения компонентов высокосернистых природных битумов (смол, асфальтенов, масел), обуславливающие образование дополнительных количеств дистиллятных фракций в стационарных и проточных условиях крекинга;

– влияние природы каталитических систем, предварительной химической модификации компонентов, условий крекинга на направленность и глубину деструкции смол и асфальтенов высокосернистых природных битумов;

– способы повышения глубины переработки высокосернистых природных битумов, основанные на применении перспективных цеолитных катализаторов, наноразмерных порошков CuO и Ni, акватермолиза в сверхкритических условиях.

Научная новизна работы. Проведено комплексное исследование состава продуктов крекинга высокосернистых природных битумов в присутствии различных каталитических добавок (ФС, наноразмерных порошков CuO и Ni, модифицированный наноразмерным Ni мезопористый алюмосиликат), с использованием предварительной химической модификации исходного сырья и крекинг в сверкритической воде (СКВ) с ФС в различных условиях и впервые установлено, что:

– магнитные ферросферы в количестве 10 % мас., выделенные из летучей золы пылевидного сжигания бурого угля марки Б2 Канско-Ачинского бассейна, в процесс крекинга природных битумов, предварительно обработанных озоном, способствуют увеличению степени деструкции смол и асфальтенов с образованием светлых фракций, в первую очередь, дизельных;

– мезопористый алюмосиликат с диаметром пор 50 нм, модифицированный НРП никеля, увеличивает степень превращения смол и асфальтенов природного битума с образованием не менее 35 % мас. фракций, выкипающих до 360 ºС, при почти полном отсутствии коксоподобных продуктов крекинга;

– добавка до 10 % мас. магнитных ферросфер в процесс крекинга природного битума в присутствии воды в сверхкритических условиях приводит к деструкции до 70 % как смол, так и асфальтенов, к замедлению коксообразования, увеличению выхода

фракций НК-360 ºС на 25 % мас. по сравнению с исходным битумом.

– в присутствии ферросфер увеличивается степень деструкции смол до 29 % при возрастании выхода кокса не более 1 % мас.; при крекинге с НРП CuO глубина деструкции смол увеличивается на 45 %; при крекинге предварительно озонированного битума с низким отношением Н/С с ферросферами степень деструкции смол возрастает на 40 % при одновременном увеличении выхода газа и кокса; крекинг в присутствии модифицированного НРП Ni мезопористого цеолита и крекинг в СКВ в присутствии ферросфер способствуют глубокой деструкции как смол, так и асфальтенов.

Практическая значимость работы заключается в получении новых научных данных о направленности и изменении скоростей реакций крекинга компонентов природных битумов в различных условиях и с применением различных каталитических добавок, которые важны для разработки научных основ создания новых способов переработки тяжелого углеводородного сырья с целью получения легкой «синтетической» нефти для последующей переработки на современных НПЗ по традиционным схемам.

Данные по использованию в процессе каталитического крекинга природных битумов мезопористого алюмосиликата, модифицированного НРП никеля, могут быть основой для создания каталитических безводородных способов переработки тяжелого углеводородного сырья (подана заявка на патент).

Результаты каталитического крекинга в сверхкритической воде, приводящего к значительной деструкции смол и асфальтенов, имеют важное значение для разработки инновационных технических решений переработки тяжелого углеводородного сырья.

Публикации. По результатам исследований по диссертации опубликованы 24 работы, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, и материалы 20 докладов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка сокращений, выводов и списка литературы из 134 наименования. Работа изложена на 134 страницах, содержит 48 таблиц и 11 рисунков.

1 СОСТАВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

1.1 Общие сведения о природных битумах

Природные битумы – полезные ископаемые органического происхождения с первичной углеводородной основой, залегающие в недрах в твёрдом, вязком и вязко-пластичном состояниях. Природные битумы являются сложной смесью углеводородов, гетероатомных и высокомолекулярных соединений, содержащих кислород, серу, азот и металлы [20]. Интервал кипения природных битумов близок к интервалу кипения остатков атмосферной перегонки [21]. Температура вспышки природных битумов составляет 220-240°С [22]. С генетической точки зрения к природным битумам относят естественные производные нефти (мальты, асфальты, асфальтиты, кериты, гумино-кериты, озокериты, антраксолиты и др.) и их аналоги (нафтоиды) [23]. Классификация природных битумов и их отличия от нефтей приведены в таблице 1.

Таблица 1.1 – Классификация природных битумов в сравнении с нефтью [24]

Битум	С, % мас.	Н, % мас.	O+N+S, % мас.	ρ, кг/м^3	Масла, % мас.	Коксовое число
Нефть	84-86	12-14,0	0,5-4,0	750-960	более 65	0-5
Мальты	80-87	6-13,0	3-7,0	950-1050	40-65	5-15
Асфальты	76-86	7-12,0	5-10,0	1000-1120	25-40	10-20
Асфальтиты	75-86	6-11,0	5-10,0	1050-1120	5-25	10-55
Кериты	75-91	5-9,0	5-10,0	1050-1300	1-15	25-85
Антраксолиты	73-99	1-5,0	0,5-5,0	1000-1300	-	80-100

Состав и свойства битумов также зависят от метода добычи [25]. В большинстве природных битумов основную часть составляют компоненты, выкипающие выше 350 °С, примерно половина из них представлена углеводородами. На долю парафино-нафтеновых и моноциклоароматических приходится более половины углеводородов масляных фракций. В природных битумах и высоковязких нефтях практически отсутствуют парафиновые углеводороды нормальной структуры, что снижает температуру застывания масел [26]. Несмотря на многообразие методов исследования, химический состав природных битумов значительно менее изучен, чем их физические, реологические и коллоидные свойства. Однако за последнее время, благодаря новым методам анализа, таким как спектроскопия, термодиффузия и др., в исследовании природных битумов достигнут определенный прогресс. Так, по методу Маркуссона, основанному на детальном исследовании группового состава, размера молекул,

соотношения C:H и определении числа ароматических и нафтеновых колец, битумы рассматривают как состоящие из масел, смол, асфальтенов, асфальтогеновых кислот и их ангидридов [27].

Запасы природных битумов в мире в несколько раз превышают запасы легких и средних нефтей и оцениваются от 500 до 1000 млрд. т. [21]. Крупнейшими месторождениями природных битумов являются в Канаде – Атабаска и Ориноко; в Венесуэле – Боливар Коастэл и Боскан; в Кувейте – Бурган [28]. В России большая часть тяжелых нефтей и природных битума сосредоточена в Республиках Татарстан, Башкортостан и Удмуртия, в Самарской, Уляновской и Пермской области.

В настоящее время разрабатывается около 15 % запасов тяжелой нефти, в последние годы её добыча растет. За 10 лет с 2005 года добыча тяжелого углеводородного сырья увеличилось в 4 раза и составила 200 млн. т [21].

Природные битумы требуют дорогостоящих технологий разработки, однако они могут быть сырьем для производства различных топлив и редких металлов. Таким примером служит промышленное извлечение из тяжелой нефти и природных битумов металлов в таких странах, как США, Канада, Венесуэла, Швеция.

1.2 Состав природных битумов

Природные битумы, как и нефти, представляют собой коллоидную систему, в которой асфальтены являются дисперснной фазой, а дисперсионной средой – смолы и масла [29]. Содержание остальных компонентов невелико (менее 1 %), поэтому их обычно не учитывают [23]. Однако содержание смол и асфальтенов в битумах значительно выше, чем в нефтях, и достигает 50 % мас. Асфальтены являются ядрами и окружены сольватной оболочкой от тяжелых смол к маслам.

1.2.1 Углеводородный состав природных битумов

Масла – это смесь углеводородов, при обычной температуре имеющие жидкое агрегатное состояние, с плотностью меньше единицы и молекулярной массой 100 – 500 [30]. В состав масел входят следующие группы углеводородных соединений.

Алканы

Общее содержание алканов в нефтях в основном составляет 25 – 30 %. Однако содержание алканов в природных битумах значительно ниже – всего 10 – 15 % мас. С повышением средней молекулярной массы фракций содержание алканов снижается. Во

фракциях, выкипающих от 360 ºС и выше, алканы меняют жидкое агрегатное состояние на твердое (парафины) [31].

В составе природных битумов алканы представлены структурами с нормальным и разветвленным строением. Так, в битумах содержание алканов располагается следующим образом [32]:

1) н-алканы (от 50 % и более);

2) изомеры с метильной группой в положении 2;

3) несколько ниже содержание изомеров с заместителем в положении 3;

4) изопреноиды.

Среди монозамещенных изомеров основное количество составляют изомеры с заместителями в положениях 2 или 3. Преобладающее количество в составе битумов составляют изомеры алканов, которые имеют симметричное строение.

Нафтены

Содержание циклоалканов в битумах колеблется от 25 до 75 % мас. и они присутствуют во всех фракциях. Их содержание увеличивается по мере увеличения молекулярной массы фракций, а из-за увеличения содержания аренов в высококипящих фракциях количество нафтенов снижается [31].

Наиболее устойчивыми и преобладающими нафтенами являются пяти- и шестичленные циклы. Найдены в составе легких фракций множество гомологов циклопентана и циклогексана; в более тяжелых фракциях содержатся би- и трициклические углеводороды. Также в природных битумах установлены гибридные углеводороды, в состав которых входят как нафтеновые так и ароматических циклы [23,24].

Моноциклические нафтены с заместителями с длинной алифатической цепочкой менее устойчивы по сравнению с изомерами с двумя или тремя заместителями, имеющими более короткую цепь. Вследствие этого существует предел усложнения моноциклических нафтенов [32].

Термической стабильностью определяется распределение циклоалканов по фракциям. Так, моноциклические циклоалканы исчезают во фракциях 300–350 °С, в более широкой фракции, выкипающей от 60 до 500 °С, содержатся бициклические нафтены, при этом после 400 °С их содержание начинает уменьшаться. Трициклические нафтены входят в состав фракций, выкипающих в интервале 350–400 °С. Нафтены

входят в состав тяжелых фракций всех природных битумов [31].

Однако огромное количество структурных и пространственных изомеров нафтенов вызывает трудности в индивидуальном определении. Поэтому при их исследовании широко используют структурно-групповые методы.

Арены

Содержание ароматических углеводородов в битумах варьируется от 15 до 60 %. В природных битумах, где пониженное содержание водорода, содержание аренов превышает 50 %.

Арены представлены в битумах гомологами бензола, би-, три- и полициклических ароматических структур. Ароматические соединения, входящие в состав битумов, изучены наиболее полно. Многие арены выделялись при помощи методов, основанных на использовании повышенной реакционной способности, избирательной адсорбции и растворимости в полярных растворителях [23,24,31,32]. Распределение их по фракциям различно. Как правило, в тяжелых нефтях и природных битумах содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций. В нефтях средней плотности и богатых нафтеновыми углеводородами ароматические углеводороды распределяются по всем фракциям почти равномерно. В легких нефтях, богатых бензиновыми фракциями, содержание ароматических углеводородов резко снижается с повышением температуры кипения.

В природных битумах ароматические углеводороды состоят:

– бензиновые фракции (выкипающих от 30 до 200 ºС) – из гомологов бензола;

– керосиновые фракции (200 – 360 ºС) наряду с гомологами бензола содержат производные нафталина, но в меньших количествах;

– газойлевые фракции (360 – 500 ºС) состоят преимущественно из гомологов нафталина, фенантрена и незначительно антрацена.

В тяжелых фракциях, выкипающих от 360 ºС и выше, идентифицированы ароматические соединения с четырьмя конденсированными кольцам. В состав гибридных углеводородов входят ароматические циклы (от 1 до 3) и несколько нафтеновых. При увеличении количества конденсированных колец содержание ароматических структур снижается.

1.2.2 Состав высокомолекулярных компонентов природных битумов

К высокомолекулярным компонентам битумов относятся смолы и асфальтены. В

отличие от нефтяных смол и асфальтенов в составе высокомолекулярным компонентам битумов содержатся значительные количества гетероатомов [32].

Смолы являются высоковязкими веществами, при нормальной температуре твердые или полутвердые и имеющие плотность близкую к единице. При долгом воздействии кислорода воздуха могут произойти необратимые изменения, указывающие на химическое старение. Смолы придают битумам вяжущие свойства, а также пластичность. Они относятся к высокомолекулярным органическим соединениям циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, фрагменты которых связаны между собой алифатическими цепями. Смолы хорошо растворимы во всех фракциях. Их элементный состав представлен кроме углерода (79-87 % мас.) и водорода (8,5-9,5 % мас.) кислородом (1-16 % мас.), серой (1-10 % мас.), азотом (до 2 % мас.), а также другими элементами – металлами (ванадий и никель) [29].

Смолы составляют от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений битумов, отличаются между собой по консистенции, молекулярной массе, содержанию микроэлементов, гетероатомов, что определяется месторождением битума. Количество кислорода и азота меняется незначительно. ПМР-исследования смол показали, что в них находится от 1 до 6 циклов, как конденсированных между собой, так и не связанных. При этом заместители могут иметь как длинные алифатические цепочки, так и короткие [33].

Асфальтены являются твердыми неплавкими полициклическими соединениями с плотностью более единицы и молекулярной массой 500 – 3500 а.е.м и более. Некоторые асфальтены могут растворяться в маслах и смолах, другие, подобно, карбенам и карбоидам, нерастворимы. Карбены и карбоиды отсутствуют в исходном природном битуме, они являются результатом термических и термокаталитических превращений смол и асфальтенов. Они придают битуму твердость и термическую устойчивость. Высокое содержание асфальтенов в битуме может образоваться под воздействием солнечных лучей, что приводит к старению битума. Асфальтены представляют собой вещества темно-бурого или черного цвета. При 250 – 300 °С они переходят в пластическое состояние, вспениваются, а при большей температуре разлагаются с образованием кокса и газа. Обычно асфальтены образуют между собой прочные ассоциаты пачечного строения, в состав которых входит 4-5 молекул. Средний элементный состав асфальтенов следующий (% мас.): углерод – 80–84 %, водород – 7,5–

8,5 %, сера – 4,6–8,3 %, кислород – до 6 %, азот – 0,4–1 % и другие элементы, включая металлы (железо, никель, кобальт, натрий, магний, ванадий и др.). Содержание гетероатомов в них намного больше, чем в маслах и смолах [31].

Необходимо отметить, что содержание кислорода в асфальтенах может существенно изменяться при контакте с кислородом воздуха, а контакт с серой или серосодержащими минералами может привести к увеличению ее количества. Для асфальтенов пропорционально увеличению количества серы повышается содержание водорода. При термическом разложении асфальтенов теряется 80 % кислорода, 1 % азота, около 23,5 % серы. Это свидетельствует о наличии термостойких азот- и серосодержащих конденсированных фрагментов. В асфальтенах содержатся фенольногидроксильные, карбонильные, карбоксильные, сложноэфирные кислородсодержащие функциональные группы. Имеются также простые эфирные связи. Серосодержащие соединения (фрагменты молекул) представлены сульфидами, дисульфидами, тиофеновыми структурами, тиольными, сульфоксидными и сульфогруппами. Азот входит в состав пиррольных, индольных и др. группировок [34].

По своей природе и потенциалу межмолекулярных взаимодействий смолы близки к асфальтенам. Поэтому в нефтяных системах они, как правило, образуют адсорбционно-сольватные оболочки. Смолы характеризуются более высоким отношением водорода (H) к углероду (C), чем асфальтены. Они, обладая хорошей растворимостью в углеводородах нефти, способствуют образованию стабильной системы: асфальтены-смолы-масла. Молекулы смол являются структурными блоками, из которых в результате протекания реакций дегидрирования, уплотнения и конденсации образуются молекулы асфальтенов. Если имеется избыток дисперсионной среды в системе, то комплексные частицы не вступают в контакт между собой и свободно перемещаются в дисперсионной среде. Данная структура характерна для жидких битумов при нормальной температуре и для вязких битумов при повышенных температурах. При низком количестве дисперсионной среды и большим количестве мицелл они начинают взаимодействовать друг с другом, образуя мицеллярную пространственную сетку. Битумы, имеющие такую структуру, характеризуются высокой вязкостью и твердостью при комнатной температуре [32].

1.2.3 Гетероатомные компоненты природных битумов

К гетероорганическим соединениям относят соединения, в состав которых входят

атомы серы, кислорода и азота различного строения, молекулярной массы и в различных соотношениях. Основной проблемой является изучение природы и состава высокомолекулярных гетероорганических соединений, которые входят в состав смолисто-асфальтеновых компонентов [34].

Серосодержащие компоненты нефтей и природных битумов

Сера – наиболее распространенный гетероэлемент в природных битумах и нефтепродуктах. Серосодержащие соединения распределены в битумах неравномерно. Обычно их содержание увеличивается с повышением температуры кипения. Также характерным отличием от азот- и кислородсодержащих соединений, которые в большинстве своем находятся в составе высокомолекулярных компонентов, сера содержится в больших количествах в легкокипящих фракциях.

В битумах сера представлена в виде меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена. При этом она также находится в соединениях, содержащих в своем составе одновременно различные гетероатомы [35,36].

По содержанию меркаптанов R-SH (тиолов, тиоспиртов) разделяют на меркаптановые и безмеркаптановые нетфи. Меркаптаны содержатся в легкокипящих фракциях, где их содержание может составлять около 60 % от всех сернистых соединений, входящих в состав данной фракции [38]. При увеличении температуры кипения фракции их содержание снижается, а во фракциях, которые выкипают выше 300 °С, наблюдаются их следы. На сегодняшний день идентифицировано около 50 различных меркаптанов: 43 алкилтиолов, 6 циклоалкилтиолов и тиофенол. В основном SH-группа находится при вторичном и третичном атоме углерода [39].

Широко распространены в природных битумах сульфиды, содержание которых максимально в средних фракциях [39,40]. В составе газойлевых фракций их содержание уменьшается вследствие увеличения ароматических серосодержащих соединений. Делятся сульфиды на две группы: диалкилсульфиды и тиоцикланы.

Диалкилсульфиды в основном находятся в метановых нефтях, тиоцикланы в нафтеновых и нафтеноароматических нефтях. Диалкилсульфиды (R_1–S–R_2) найдены во фракциях, выкипающих до 200 ºС, где являются основной частью сульфидов. С увеличением температуры кипения фракций их количество снижается и выше 300 °С они практически отсутствуют [40].

Серосодержащие циклы на 60–70 % состоят из тиациклопентанов и на 30–40 % из

тиациклогексанов. Насыщенные углеводородные циклы, конденсированные с серосодержащим кольцом, могут быть пяти- или шестичленными. В би- и полициклических соединениях, содержащих кольцо с атомом серы, последний всегда находится в альфа-положении к соседнему кольцу.

Также сернистые соединения представлены полициклическими серосодержащими соединениями мостикового строения. При увеличении температуры кипения фракций данный тип соединений претерпевает изменения, в первую очередь, за счет увеличения количества ароматических циклов и реже за счет увеличения длины алифатической цепочки. В меньших количествах содержатся би- и полициклические соединения, включающие ароматические кольца [41].

Дисульфиды находятся в легких и средних фракциях, где их содержание варьируется от 7 до 14 % от всех серосодержащих соединений в этой фракции. По свойствам они схожы с сульфидами.

Тиофен и его производные содержатся в основном в средне- и высококипящих фракциях, в которых они составляют 45–84 % всех серосодержащих соединений [42].

На сегодняшний день идентифицировано значительное количество алкилтиофенов, а также ди-, три- и тетразамещенных. Значительно реже встречаются циклоалкилтиофены. Как правило, они содержат одно, редко два конденсированных с тиофеном полиметиленовых цикла. Гораздо более распространены арилтиофены. Тетра- и пентациклические системы, включающие тиофеновое кольцо, характерны для тяжелых и остаточных фракций. Эти системы помимо ароматических содержат нафтеновые кольца и алкильные заместители. Ни одно из них пока не индивидуализировано, поэтому имеются только гипотетические структурные формулы [43-45].

Азотсодержащие компоненты нефтей и природных битумов

Содержание азота в природных битумах более 1 %. Азотистые соединения находятся в основном в высококипящих фракциях. Азотсодержащие соединения делятся на две группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения [46].

Наиболее хорошо изучены азотистые основания так как их легко выделить. На сегодняшний день выделено более 50 индивидуальных азотистых оснований. Это моно-, ди- и триметилпиридины или метилхинолины, а также их производные, где наряду с метильными присутствуют этил-, пропил- и изопропил-, бутил-, циклопентил- и другие

заместители [39].

При этом в ди-, три- и тетраалкилхинолинах заместители располагаются в положениях 2-, 3-, 4- и 8-, а только метильные заместители встречаются в положениях 2- и 3-. Значительно реже представлены гомологи анилина. Тетрациклические производные пиридина представлены преимущественно 1,2- и 3,4-бензакридинами. Структуры типа акридина встречаются редко [41].

Нейтральные азотсодержащие соединения представлены арилпроизводными пиррола и амидами кислот.

Показано, что в состав дистиллятных фракций входит большинство нейтральных азотсодержащих соединений, состоящих из алкилпроизводных индола, карбазола, бензокарбазола. С увеличением температуры кипения фракций в их составе падает содержание основных и увеличивается содержание нейтральных азотсодержащих соединений. В кислотных экстрактах, выделенных из газойлевых фракций, найдены соединения, в которых находится два атома азота в одной молекуле. Обычно один из них несет основную функцию, а другой нейтрален [46].

Порфирины также имеют в своем составе атом азота и достаточно подробно изучены. Встречаются они в виде комплексов, содержащих в молекуле 4 пиррольных кольца, связанных с ванадилом VO^{2+} [47].

Амиды кислот и производные аминокислот также входят в состав соединений углеводородного сырья. Они обнаружены во многих нефтях и природных битумах, однако выделить их пока не удалось. Считается, что амиды кислот имеют циклическую структуру, состоящую из ароматического и лактамного колец. Изучение амидов кислот представляет интерес только с точки зрения генезиса.

Кислородсодержащие компоненты нефтей и природных битумов

Содержание кислорода в битумах высоко и составляет до 5 % мас. Основная масса кислорода сосредоточена в смолисто-асфальтеновых компонентах, а при понижении температуры кипения фракций их содержание снижается.

Кислородсодержащие компоненты делят на соединения кислого и нейтрального характера. Основными представителями кислородсодержащих компонентов с кислым характером являются карбоновые кислоты и фенолы, а нейтральными – кетоны, ангидриды и амиды кислот, сложные эфиры, фурановые производные, спирты и лактоны [40].

Самым изученным классом соединений, содержащих кислород в своем составе, являются карбоновые кислоты, а их содержание в составе фракций изменяется по экстремальной зависимости, где максимум проходит через легкие и средние фракции. В составе углеводородного сырья найдены алифатические кислоты от C_1 до C_{25} линейного строения и некоторые – разветвленного строения [40].

Нафтеновые кислоты – это производные циклопентана и циклогексана, полициклические могут содержать до 5 колец. Функциональные группы карбоксильных кислот находятся на конце алифатических заместителей или соединены непосредственно с циклом в молекулах моноциклических соединений [42]. Бензойная кислота и ее производные – основные соединения ароматических кислот. Установлено, что сильные кислоты принимают участие в образовании ассоциатов.

Достаточно плохо изучены фенолы. В битумах обнаружены фенол, все крезолы, ксиленолы и отдельные изомеры C_9.

При исследовании кетонов установлено, что в них присутствуют кетоны C_{19}-C_{32}, причем в нефтях метанового типа преобладают алифатические кетоны, а нафтеного - с циклановыми и ароматическими заместителями [44].

1.3 Переработка тяжелого углеводородного сырья

Основными ресурсами для увеличения количества получаемых в промышленности нефтепродуктов и углеводородного сырья для нефтехимии является освоение, добыча и переработка природных битумов и тяжелых нефтей, запасы которых в недрах земли велики [21]. Сложность в освоении запасов природных битумов, высоковязких и сверхвязких нефтей связана с тем, что их залежи значительно различаются по объему, геолого-промысловым условиям залегания, а также физико-химическим свойствам и химическому составу [48]. Для извлечения природных битумов и тяжелых нефтей создаются технические средства и эффективные, рентабельные, экологически чистые технологии с получением требуемых на рынке продуктов с высокой себестоимостью [48,49]. Мировой опыт показывает, что для разработки больших запасов наиболее пригодны термические методы. К ним относятся:

- закачивание пара (циклическая закачка пара) или парогазовой смеси;
- дренаж под действием силы тяжести с помощью пара;
-внутрипластовое горение в сочетании с использованием горизонтальных скважин;
-химические и микробиологические методы.

В России переработки природных битумов в чистом виде нет, хотя в Татарстане имеется более 25 месторождений. Процессы переработки природных битумов являются перспективными и разрабатываются во всем мире [50,51].

С каждым годом добываемая нефть утяжеляется, что приводит к увеличению содержания в ней остаточных фракций. Тяжелые нефтяные остатки (мазут, гудрон, вакуумные остатки ректификационных колонн и др.) подвергают специальной переработке на установках, позволяющие уменьшить молекулярную массу, увеличить соотношение Н/С и изменить химический состав обрабатываемого материала, получая из тяжелых фракций смесь УВ, по химическому составу и температурам кипения аналогичных светлым нефтепродуктам. Применяемые при этом процессы получили название вторичных. Вторичные процессы нефтепереработки осуществляют с целью: увеличения отбора светлых нефтепродуктов, к которым относят погоны, выкипающие до 350 °С при атмосферном давлении (каталитический крекинг, гидрокрекинг); производства высокооктановых бензинов (риформинг) или высокооктановых добавок к бензинам (алкилирование, изомеризация, этерификация); производства нефтехимического сырья (парафинов, церезинов, ароматических УВ, сажи и т.д.) [52].

Химические превращения УВ, протекающие под действием повышенных температур, имеют достаточно сложный характер. Их скорость и направление определяется природой и строением соединений, параметрами процесса, а также наличием или отсутствием катализатора.

В общем случае можно выделить две основные группы превращений. Одни из них приводят к расщеплению УВ и образованию фрагментов с меньшей молекулярной массой в сравнении с исходным. Это деструктивные процессы, сопровождающиеся образованием олефинов, парафинов, циклических структур и водорода. Другая группа превращений приводит к укрупнению молекул, увеличению их молекулярной массы: процессы полимеризации, конденсации, алкилирования, диенового синтеза, рекомбинации и т.п.

С повышением температуры увеличивается вклад реакций деметанизации, когда отщепляются метильные группы, стоящие на концах углеродной цепи. Реакции дегидрирования начинают играть существенную роль при еще более высоких температурах (выше 650 °С). Поскольку эти реакции обратимы, эндотермичны и протекают с увеличением объема, их равновесие смещается в сторону дегидрирования

при повышении температуры и понижении давления.

Различия в термической стабильности УВ различных классов приводят к тому, что при крекинге в первую очередь расщепляются менее устойчивые к нагреванию парафины и нафтены, что приводит к увеличению относительного содержания в продуктах крекинга более устойчивых ароматических углеводородов. За пределами оптимальных параметров глубина расщепления углеводородов значительно возрастает, что приводит к увеличению газообразования, повышению скорости вторичных процессов, связанных с образованием кокса и смол [53]. Различают термические и каталитические вторичные процессы [54]. К термическим процессам относят висбрекинг, термический крекинг и коксование, к каталитическим – гидрокрекинг, каталитический крекинг и гидрообессеривание. Из вторичных методов нефтепереработки первым появился термический крекинг – нагревание тяжелых фракций нефтей до 450 – 500 °С без доступа воздуха при повышенном давлении. Его используют для получения котельного топлива из гудрона (висбрекинг), некоторых видов сырья, содержащего повышенные количества ароматических соединений и т.п. Однако особенности поведения УВ при повышенных температурах имеют много общего для большей части вторичных процессов нефтепереработки.

В общем виде процессы переработки тяжелого нефтяного сырья приводят к увеличению водорода в продуктах (гидроочистка, гидрокрекинг, гидровисбрекинг и т.д.) или удалению углерода (каталитический крекинг, коксование, висбрекинг, деасфальтизация). Вероятно переработка природных битумов должна включать в себя как стадии удаления углерода так и стадии добавления водорода. Вследствие этого, использование термических процессов является важнейшей и основной стадией в процессе получения моторных топлив из природных битумов [55].

1.3.1.1 Термический крекинг

Крекинг – это процесс, при котором сырье деструктирует под воздействием высоких температур с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов. Состав конечных продуктов определяется рядом факторов: свойствами исходного сырья, температурой и давлением в зоне реакции, а также временем пребывания сырья в реакционной зоне. Трансформация компонентов исходного сырья протекает по радикально-цепному механизму. Ход реакции в термическом отношении вполне закономерен, так как обусловлен переходом нефтяного сырья с большим запасом

свободной энергии в низкомолекулярные газообразные и среднемолекулярные дистиллятные фракции и в кокс, имеющие меньший запас свободной энергии [25].

Конечным продуктами крекинга природных битумов будут дополнительные количества светлых нефтепродуктов, термогазойля – сырья для производства сажи, крекинг-остатка для производства кокса «игольчатой» структуры. Сырьем установок термокрекинга является мазуты, гудроны, асфальты, экстракты, тяжелые газойли и нефтяные остатки с очистных сооружений. Одним из недостатков этого метода является то, что при определении доли непревращенного сырья в исходное сырье включаются углеводороды, претерпевающие изменения в результате крекинга, имеющие те же пределы кипения, что и исходное сырье [56].

Также весьма распространен такой вид термического крекинга как висбрекинг. Основным продуктом данного процесса является котельное топливо. Сырье – гудроны. Процесс проводится в жидкой фазе при температуре 440 - 500 °С, давлении 0,5 - 3,0 МПа и времени контакта сырья в зоне реакции от 2 до 30 минут и более. При висбрекинге происходит деструкция парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, кипящих в пределах 200 - 450 °С. Выход бензина и газа составляет 7-12 % мас., их отделяют от парожидкостной смеси ректификацией; крекинг-остаток, кипящий выше 200 °С, представляет собой жидкое котельное топливо (выход около 90 %). Газы направляют на газофракционирующую установку, бензин после облагораживания с применением глубокого гидрирования и каталитического риформинга используют как компонент автомобильного топлива [57].

1.3.1.2 Каталитический крекинг

При каталитическом крекинге протекает большое количество реакций, основными из которых являются: реакции разрыва С-С связи, перераспределение водорода, ароматизации, изомеризации, разрыва и перегруппировки углеводородных колец, конденсации, полимеризации и коксообразования.

Основным сырьем данного процесса являются вакуумные дистилляты различных нефтей, содержащие 5 – 10 % об. фракций, выкипающих до 350 °С, и имеющие конец кипения 500 – 540 °С. В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются более легкие прямогонные фракции, керосиногазойлевые фракции термических процессов и коксования, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты

масляного производства, мазуты нефтей с высоким содержанием металлов. Основными характеристиками для сырья при каталитическом крекинге будут: фракционный состав, групповой углеводородный состав, содержание смол и асфальтенов, сернистых и азотистых соединений, металлов и коксуемость.

Каталитический крекинг проводят при температурах 450 – 550 °С и давлениях 0,1 – 0,3 МПа в присутствие катализаторов. В основном в процессах превращения углеводородов в качестве катализаторов используются цеолиты [58]. Цеолиты на сегодняшний день весьма распространены (известно более 100), однако всего лишь несколько типов цеолитов имеют применение [59].

Тетраэдр является основой структуры всех цеолитов, состоящий из четырех анионов кислорода O^{2-}, которые окружают значительно меньшие по размерам ионы Si^{4+} и Al^{3+}. Данные тетраэдры входят в состав другого тетраэдра SiO_4 или AlO_4. Однако при этом два атома алюминия не могут иметь общий атом кислорода, из-за чего минимальное отношение оксида кремния к оксиду алюминия в цеолитах не может быть меньше двух. При отношении SiO_2/Al_2O_3, равном 2, цеолит имеет идеальную структуру – это означает то, что тетраэдры кремния и алюминия чередуются между собой, а атомы кислорода, алюминия и кремния находятся в равном состоянии [60-66].

Образование кокса является одной из основных причин дезактивации катализатора. Являясь нежелательным продуктом крекинга, кокс, тем не менее, в определенных количествах необходим для поддержания теплового баланса в системе, так как его окисление в регенераторе протекает с выделением теплоты.

Металлы, сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в сырье, преимущественно влияют на активность и селективность применяемых катализаторов. Во всех случаях рост содержания металлов выше 1 – 2 мг/кг приводит к ухудшению показателей крекинга, если не используются специально разработанные катализаторы и приемы осуществления процесса. В последнем случае максимально допустимое содержание металлов в сырье крекинга не более 10 мг/кг.

Сера в сырье крекинга не только отрицательно воздействует на катализатор, но и переходит частично – до 40 – 60 % отн. – в продукты и существенно ухудшает их качество [67].

1.3.1.3 Гидрокрекинг (деструктивная гидрогенизация)

Гидрокрекинг позволяет производить продукты с малой молекулярной массой

при незначительных выходах кокса. Основной целью гидрокрекинга является увеличение выхода светлых нефтепродуктов при переработке тяжелых нефтяных остатков и тяжелых газойлей. Сырьем гидрокрекинга являются гудроны, мазуты, вакуум-остатки и тяжелые газойли. Однако же если сырьем является тяжелая нефть или природные битумы, переработка сильно зависит от количества высококипящих и высокомолекулярных компонентов, которые могут потребовать предварительную обработку [68-70].

Данный процесс протекает в более жестких условиях по сравнению с гидроотчитской – при температурах 400 – 450 °С, давлении 10 – 15 МПа (катализатор - Pt, Ni, W, Mo на носителе). Процесс гидрокрекинга предназначен для получения светлых нефтепродуктов – бензина, керосина, дизельного топлива, а также сжиженных газов C_3 – C_4 при переработке под давлением водорода нефтяного сырья, имеющего ММболее высокую, чем получаемые целевые продукты. В условиях гидрокрекинга исходное сырье по мере расщепления изменяет свой углеводородный состав. В зависимости от роли реакции гидрирования – дегидрирования реакционная способность катализатора может как возрастать, так и падать [71]. В процессе гидрокрекинга может быть получен весь ассортимент дизельных топлив от арктических до летних утяжеленных сортов.

Для повышения скорости процесса и защиты расщепляющих катализаторов от воздействия ядов, содержащихся в сырье, на предварительной стадии гидрокрекинга используют гидрирующие катализаторы, отличающиеся высокой активностью в реакциях гидрогенолиза гетероорганических соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов.

Для реакций гидрокрекинга требуются бифункциональные катализаторы, проявляющие высокую активность как крекинга, так и гидрирования [72,73]. Гидрирующую способность осуществляют с помощью таких металлов, как никель, вольфрам, платина и палладий, а функцию крекинга осуществляет оксид алюминия или алюмосиликат, из которых состоит носитель. Также особое значение для функций гидрирования и крекирования имеет физическая структура катализатора [74].

1.3.1.4 Коксование

Данный процесс относится к термическим процессам, для него характерны те же химические превращения, которые происходят при термическом крекинге. Аналогично

влияют на процесс такие факторы, как температура (470 – 500 °С), давление, продолжительность пребывания в реакционной зоне [75].

Основным сырьем для коксования являются мазуты, гудроны, экстракты, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга. Значения показателей качества сырья устанавливают экспериментально, исходя из сырьевых ресурсов конкретного завода. Существует несколько модификаций процесса: периодическое коксование в кубах, замедленное коксование в необогреваемых камерах, коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса [76].

Среди термических процессов широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил процесс замедленного коксования, который позволяет перерабатывать самые различные виды тяжелого нефтяного остатка. Основное целевое назначение процесса – производство крупно-кускового нефтяного кокса.

Сырьем установок коксования являются остатки перегонки нефти - мазуты, гудроны; производства масел - асфальты, экстракты; термокаталитических процессов - крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга и др. За рубежом, кроме того, используют каменноугольные пеки, сланцевую смолу, тяжелые нефти из битуминозных песков.

Название «замедленное» в данном процессе коксования связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. Сырье необходимо предварительно нагреть в печи до высокой температуры (470-510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем.

Кроме кокса получают газы, бензиновую фракцию и газойлевые дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на процесс газификации для извлечения пропан-бутановой фракции – ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5-16 % мас.) характеризуются невысокими октановыми числами и низкой химической стабильностью, повышенным содержанием серы (до 0,5 % мас.) и требуют дополнительного гидрогенизационного и каталитического облагораживания. Газойлевые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты дизельного, газотурбинного и судового топлив или в качестве сырья каталитического или гидрокрекинга, для производства малозольного электродного

кокса, термогазойля и т.д.

1.3.2 Промышленно-реализованные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья

В природных битумах и тяжелых нефтяных остатках (мазуты, вакуумные газойли, гудроны) сконцентрированы основные количества гетероатомных соединений и минеральных компонентов нефти. Ресурсы гудрона, например, при переработке западносибирской нефти составляют 23 % на перерабатываемую нефть. В мировой практике для переработки тяжелых нефтяных остатков в светлые дистиллятные продукты (бензиновые и дизельные фракции) наиболее часто используются [77,78]:

- замедленное коксование;
- флюид-крекинг (термоконтактное коксование в кипящем слое);
- флексикокинг (коксование с последующей газификацией);
- каталитический крекинг или гидрокрекинг после предварительной деасфальтизации и деметаллизации;
- высокотемпературная парокислородная газификация;
- донорно-сольвентный крекинг (процессы «Лурги», «Галф Канада», «Петро-Канада», «Экссон» и другие).

Все эти процессы осуществляются при высоких давлениях от 3,5 до 30 МПа и температурах до 460 °С в присутствии специально приготовленного донора водорода и с исключительно большим расходом дорогих катализаторов [79].

Основным вторичным процессом переработки является гидрокрекинг. В настоящее время выполнены значительные исследования по гидрокрекингу: проведению и его аппаратному оснащению [80]. Этот процесс увеличивает выход легкокипящих фракций с более высоким содержанием водорода и относительно небольшим выходом кокса. Основной проблемой внедрения гидрокрекинга является дефицит и высокая стоимость водорода [81]. В процессах гидрокрекинга используется водородсодержащий газ, полученный в процессе каталитического риформинга или паровой конверсии метана.

Процессы переработки тяжелого углеводородного сырья в среде водорода позволяют увеличить выход сырья для каталитического крекинга, однако повышенное давление – 15-20 МПа ведет к значительным эксплуатационным затратам.

Гидрокаталитический процесс возможно использовать для увеличения глубины

деструкции тяжелых углеводородов или высококипящих фракций после процессов удаления асфальтенов и металлов. Обогащение водородом тяжелого сырья с низким содержанием водорода (около 10-11 %) необходимо проводить при температурах 450 – 470 ºС и повышенном давление 30 МПа [82].

В работе [83] исследован процесс крекинга тяжелого сырья. Показано, что есть возможность подвергать крекингу лишь часть сырья, вследствие высокой коксуемости и содержания металлов (никеля, ванадия) возрастает тепловая нагрузка на регенератор и происходит дезактивация катализаторов.

Процесс каталитического крекинга позволяет удалить гетероатомы и увеличить выход дистиллятных фракций, однако имеет ряд недостатков таких как: большой расход водорода, быстро дезактивирующиеся катализаторы, высокие температуры и давления [85].

Процесс гидрокрекинга Hyvahl F [85] характеризуется двумя стадиями и катализаторами для каждой из них. На первой используется катализатор, устойчивый к дезактивации. На второй стадии процесса используется более активный катализатор для гидрообессеривания. Сырье – атмосферные и вакуумные остатки. Продукты – бензиновые и дизельные фракции.

Компанией “Jacobs Consultancy” [86] исследована технология утилизации тяжелых остатков в процессе гидрокрекинга с получением электроэнергии, водорода и пара. Однако нет информации по катализатору и аппаратуре в данной технологии. По этой причине тяжело оценить возможность их применения.

При переработке остатков нефти крекинг до образования кокса остается основным процессом. Далее полученный кокс подвергается газификации, полученный в этом процессе синтез-газ используется как топливо или из него получают моторные топлива с помощью синтеза Фишера-Тропша [87] (химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, содержащие железо и кобальт, в которой монооксид углерода CO и водород H_2 преобразуются в различные жидкие углеводороды). Принципиальное значение этого процесса - производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива, например, из угля.

Газификация является одним из основных направлений переработки тяжелого сырья [89]. Комбинация процессов деасфальтизации сырья с замедленным коксованием

позволяет увеличить выход легкокипящих фракций и получить высококачественный кокс.

Компания UOP [89] разработала технологию, комбинирующую 3 процесса: замедленного коксования, висбрекинга и деасфальтизации. В ходе деасфальтизации сырье, имеющее в своем составе низкое содержание примесей, отправляется на последующую переработку, а сырье, полученное в процессе деасфальтизации, далее используется как компонент дорожного битума. Замедленное коксование используется с целью получения топливного, анодного и игольчатого кокса и жидких продуктов, требующих дальнейшей переработки.

Компания TRU Oiltech Inc. создала способ переработки природного битума с использованием специальной крекинг-добавки, которая позволяет облегчить термокрекинг битума. Данный процесс назвали TRU, а получаемые продукты в ходе процесса – TRULITE [90].

1.3.3 Разрабатываемые способы переработки тяжелого углеводородного сырья

Лабораторные исследования и поиск способов переработки природного битума направлены на улучшение фракционного состава и уменьшение содержания серы в продуктах. Множество исследований по переработке тяжелого углеводородного сырья связано с использованием нетрадиционных методов. Данные методы обеспечивают получение из тяжёлого сырья более легких продуктов, которые далее возможно перерабатывать на НПЗ без существенных изменений технологических процессов.

В работах [91,92] исследован процесс Aquaconversion. Это технология висбкрекинга, использующая каталитический перенос водорода при акватермолизе. Положительный аспект технологии в том, что она не дает кокс, а также не требует оборудования высокого давления, как и подведения водорода из внешнего источника.

Авторы работ [93,94] исследовали крекинг остатка нефти в среде водяного пара в присутствии гематита. Установлено, что степень превращения нефтяного остатка с образованием дизельных фракций 200-350 ºС достигает 48 % мас.

В работах [95,96] изучался термоадсорбционный процесс переработки тяжелого углеводородного сырья. Данное воздействие представляет собой кратковременный контакт сырья с адсорбентом при высоких температурах. Целевыми продуктами данного процесса будут газойли.

В настоящее время перспективным способом получения синтетической нефти

является акватермолиз [97], т.е. термокаталитическое превращение тяжёлого углеводородного сырья в среде водяного пара (в критических или сверхкритических условиях) при наличии каталитических добавок. В этом процессе было изучено использование нескольких цеолитных катализаторов, с нанесенными на них Fe^{3+} и Mo^{6+}. Оказалось, что Fe^{3+} вызвал более глубокую деструкцию смол – предельных углеводородов и кислородсодержащих групп, тогда как ион молибдена привёл к большей деструкции асфальтенов – ароматических углеводородах и серосодержащих групп [97]. Когда в реакционной системе присутствует катализатор, отмечается значительное снижение вязкости, особенно в присутствии различных доноров водорода, в качестве которых наиболее часто используется тетралин. Для акватермолиза используют минеральные, водорастворимые, нефтерастворимые и диспергированные катализаторы. Снижение вязкости с помощью этих катализаторов происходит в последовательности: минеральные > водорастворимые > нефтерастворимые > диспергированные катализаторы [98]. Не теряют актуальности и попытки газифицировать асфальтены или подвергнуть их крекингу. Так, авторы [99] исследовали три различных типа наночастиц оксидов металлов, а именно Fe_3O_4, Co_3O_4 и NiO, для адсорбции асфальтенов и каталитической паровой газификации/крекинга. Наночастицы продемонстрировали неплохую эффективность: рассчитанная процентная конверсия при температуре 500 ºС для наночастиц NiO, Co_3O_4 и Fe_3O_4 была 37, 32 и 21% соответственно [100].

В работах [101-104] рассмотрены способы каталитического термокрекинга тяжелых нефтей с частицами угля, железом, отработанными катализаторами, железорудными концентратами и сланцами. Минеральная часть сланца выступает в качестве адсорбента кокса. В ходе такого способа переработки тяжелого нефтяного сырья образуется 59 % светлых нефтепродуктов, 14,5 % фракций, выкипающих в пределах 360-500 ºС, и около 25 % крекинг-остатка.

Изучалось влияние присутствия твердофазной добавки наноуглерода на термокрекинг тяжелых нефтей [105]. Сырье подвергалось обработке при 300 ºС в течение 60 и 100 мин. Наблюдалось незначительное увеличение содержания фракции нк-350 ºС в продуктах крекинга.

В работе [106] были исследованы закономерности термических превращений компонентов гудрона в присутствии добавок, обладающих различной активностью.

Получены дополнительные выходы легкокипящих фракций, в частности, дизельных.

Авторами публикации [107] предложено использовать для переработки тяжелых нефтей термолиз, где в качестве активирующих соединений используются горючий сланец. В результате увеличена степень деструкции тяжелых нефтей с дополнительными выходами бензиновых и дизельных фракций и кокса.

Исследовалась [108] термодеструкция тяжелых нефтепродуктов в присутствии соединений азота. Разработаны композиции, которые позволяют увеличить степень превращения сырья при постоянных условиях процесса. Также проводился термический крекинг тяжелых нефтей в присутствии пероксида водорода и добавки сапропеля [109].

Авторами работы [110] описывается процесс термохимической переработки гудронов в смесях с природными активирующими компонентами крекинга при температуре до 430 °С в течение времени, в ходе которого будет происходить полная отгонка дистиллятных фракций. Для данного процесса используют сырье в виде нефтяных гудронов в смеси с элементной серой, нефтяные гудроны в смеси с жирными углями, а также тройные композиции, которые содержат нефтяной гудрон, активный оксид кальция или магния и либо горючие сланцы карбонатной или алюмосиликатной природы, либо обогащенные сланцы любых генетических типов [111]. Данный процесс протекает при атмосферном давлении в интервале температур 390-430 °С. В ходе использования выше упомянутых добавок наблюдается увеличение выхода светлых дистиллятных фракций.

В работе [112] описан способ подготовки тяжелого углеводородного сырья для его термической или термокаталитической деструкции. В качестве модификатора используют нефтяные фракции с содержанием полиядерных термостабильных ароматических углеводородов не менее 60 % мас., взятых в количестве 0,5-8,0 % мас. по отношению к общей массе сырья, в качестве поверхностно-активных веществ используют лецитин, взятый в количестве 1,0-0,001 % мас. свыше общей массы. В итоге увеличивается выход светлых фракций и уменьшается выход кокса.

Авторами работы [113] был предложен способ переработки тяжелого углеводородного сырья в присутствии молибденсодержащего катализатора при высоких температурах и давлении. Данный процесс позволяет увеличить выходы фракций, выкипающих до 520 ºС, и снизить коксообразование.

В работе [114] показано действие RCC-1 катализатора при каталитическом

крекинге тяжелой нефти. Результаты крекинга нефти показали, что данный катализатор имеет высокую селективность в получении бензина с низким содержанием олефинов в их составе. При этом катализатор устойчив к отравляющим действиям металлов нефтей и битумов.

В работе [115] описан термический процесс «EUREKA» тяжелой нефти и их вакуумных дистиллятов. Данный процесс проводили при температуре 430 ºС и продолжительности 50 минут. Этот процесс позволяет увеличить выход легкокипящих фракций при значительных выходах кокса за счет деструкции смолистых компонентов.

1.4 Постановка задачи исследования

Обобщая данные литературного обзора, следует выделить наиболее важные моменты.

Природные битумы являются одним из важнейших источников углеводородного сырья и интерес к нему со стороны нефтеперерабатывающей промышленности будет только расти. Однако для вовлечения в переработку такого сырья требуется: проведение глубоких исследований состава и свойств природных битумов и на их основе разработка процессов их переработки. При этом одними из наиболее интересных представляются процессы термической переработки тяжелых нефтей и природных битумов без применения водорода с использованием каталитических добавок. В качестве таких добавок можно использовать цеолитные катализаторы, ультрадисперсные порошки металлов, ферросферы и алюмосиликатные катализаторы с большим диаметром пор.

Главной проблемой, связанной с переработкой природных битумов, является высокое содержание в них высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов и гетероатомов в их составе. Данные соединения создают ряд проблем уже на стадии добычи и траспортировки и особенно в процессах их переработки. Исходя из этого, важным является изучение поведения высокомолекулярных соединений в процессах переработки природных битумов. Так как все процессы переработки включают в себя термическое воздействие, изучение превращений углеводородов, сернистых и высокомолекулярных компонентов в результате термообработки является необходимым этапом для получения знаний о механизме превращения молекул смол, асфальтенов, углеводородов и сернистых компонентов и его зависимости от их концентрации в сырье и условий процесса.

Исходя из выше изложенного, цель исследований данной работы заключается в

достижении максимальной конверсии смол и асфальтенов природных битумов в присутствии катализаторов с образованием небольшого количества кокса при различных условиях. Для этого необходимо решить научную задачу: выявить закономерности превращения смол и асфальтенов в целевые продукты при оптимальных условиях крекинга путем всестороннего и глубокого анализа исходного сырья и продуктов.

Определены следующие основные этапы исследования:

- изучить влияние температуры, продолжительности крекинга в стационарном и проточном режимах на изменение углеводородного состава, содержания серы и структурных характеристик молекул смол и асфальтенов природных битумов путем сравнения исходного сырья и продуктов;

- оценить влияние предварительного химического модифицирования озоном компонентов природных битумов на направленность превращения высокомолекулярных гетероатомных компонентов при крекинге в присутствии железооксидных микросфер (ферросфер) энергетических зол (зол ТЭЦ от сжигания бурых углей);

- выявить направленность и глубину превращения углеводородов, смол и асфальтенов при крекинге высокосернистых природных битумов в присутствии модифицированного наноразмерным порошком (НРП) Ni мезопористого алюмосиликата (МП);

- сравнить эффективность крекинга битумов в присутствии цеолитных катализаторов (цеолита в активной Y форме и мезопористого) с процессами инициирования ферросферами (ФС), НРП Ni, предварительной обработки озоном и комбинации этих процессов, выявить характерные отличия направлений трансформации высокомолекулярных компонентов битума в этих процессах;

- изучить крекинг природных битумов в присутствии НРП CuO и крекинг в сверхкритической воде в присутствии ферросфер.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Для выполнения исследований выбраны два битума, значительно различающиеся по своему химическому составу. Физико-химические характеристики битумов представлены в таблице 2.1.

Анализы по определению физико-химических характеристик исходных битумов выполнены в аккредитованной лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН. Определялись следующие физико-химические характеристики природных битумов:

- плотность по ГОСТ 3900-85;
- вязкость кинематическая по ГОСТ 33-2000;
- содержание серы по ГОСТ Р 51859-2002;
- содержание смол и асфальтенов, СТО 1246–2011, ИХН СО РАН;
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99.

Битум Ашальчинского месторождения характеризуется высокими значениями плотности – 978,1 кг/м^3 и вязкости – 1999,8 сСт, имеет в своем составе значительное количество гетероатомов (7,49 % мас.), основную часть которых составляет сера (4,74 % мас.). Достаточно низкое значение Н/С = 1,52 указывает на то, что в составе данного битума содержится значительное количество циклических структур. Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов составляет 32,4 % мас. Количество бензиновых фракций низкое – 4,6 % мас. Содержание фракций 200-360 и 360-500 ºС составляет 27,9 и 41,6 % мас. соответственно.

Битум Мордово-Кармальского месторождения также характеризуется высокими значениями плотности и вязкости (955,9 кг/м^3 и 1609,0 сСт соответственно). Содержание гетероатомов составляет более 7,1 %, из них количество серы – 3,65 % мас. Отношение Н/С равно 1,72, что является достаточно высоким значением, и свидетельствует о том, что в составе данного битума присутствует значительное количество алифатических соединений и фрагментов в молекулах насыщенных циклических соединениях. Содержание масел в кармальском битуме больше (70,3 % мас.), а сумма смолисто-асфальтеновых компонентов меньше, чем в ашальчинском битуме. Содержание

бензиновых и дизельных фракций несколько выше (на 2,1 и 6,7 % соответственно), чем в ашальчинском битуме, а фракций, выкипающих в интервале 360–500 ºС, ниже на 7,0 % мас.

Таблица 2.1 – Физико-химическая характеристика битумов

Показатели	Природный битум	
	Кармальский	Ашальчинский
Плотность, кг/м^3	955,9	978,1
Кинематическая вязкость, сСт	1609,0	1999,8
Элементный состав, % мас.:		
углерод	81,20	82,10
водород	11,62	10,41
кислород	2,38	1,75
сера	3,65	4,74
азот	1,15	1,00
Н/С	1,72	1,52
Компонентный состав, % мас.:		
масла (углеводороды)	70,3	67,6
смолы	24,5	26,2
асфальтены	5,2	6,2
Фракционный состав:		
нк, °С	109	111
Выкипает % мас.:		
до 200 °С	6,7	4,6
200 – 360 °С	34,6	27,9
360 – 500 °С	34,6	41,6

Характеристика масел, выделенных из битумов, представлена в таблице 2.2. Данные группового состава показывают, что в маслах КБ преобладают ароматические соединения (45,4 %), из которых содержание три- и полиароматических компонентов составляет соответственно 18,2 и 12,1 % мас. Больше трети сернистых соединений сосредоточена в триароматических компонентах (1,44 % мас.).

В маслах ашальчинского битума также преобладают ароматические соединения (45,4 %), более половины из которых составляет моно- (17,0 %) и триароматические (12,3 % мас.), но содержание серы в них в 3 раза больше, о чем свидетельствует значительное количество сульфидов. Основная доля серы сосредоточена также как и в маслах КБ в триароматических соединениях (1,34 % мас.). Содержание полиароматических соединений на 25 % отн. меньше, чем в кармальском битуме, но содержание серы в них почти в 2 раза больше. Содержание биароматических

соединений в обоих битумах минимально.

Таблица 2.2 – Характеристики масел ашальчинского и кармальского битумов

Показатель	Ашальчинский	Кармальский
	Значения	
Сера, % мас.	3,70	2,83
Плотность, г/см^3	0,9316	0,9065
Групповой состав, % (S, % мас.)		
насыщенные	22,2 (0,37)	24,9 (0,14)
моноАр	17,0 (0,35)	9,3 (0,26)
биАр	7,4 (0,65)	5,8 (0,45)
триАр	12,3 (1,34)	18,2 (1,44)
полиАр	8,7 (0,99)	12,1 (0,54)

В таблице 2.3 представлены основные расчетные параметры усредненных молекул смол и асфальтенов исходных битумов: число атомов углерода $C_а$ – в ароматических и $C_н$ – в нафтеновых кольцах, $C_п$ – в алифатических фрагментах, C_α – в α-положении к ароматическому кольцу, C_γ – в положениях β и далее от ароматического кольца. Число колец: $K_о$ – общее, $K_а$ – ароматических, $K_{нас}$ – насыщенных. Доля атомов углерода: $f_а$ – в ароматических, $f_н$ – в нафтеновых и $f_п$ – в парафиновых фрагментах.

Усредненная молекула асфальтенов битума Кармальского месторождения имеет молекулярную массу (ММ) 1921 а.е.м., состоит из 24 колец – 15 ароматических и 9 нафтеновых в четырех структурных блоках. Атомное отношение Н/С составляет всего 1,23. Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе средней молекулы: 2 атомов кислорода, 6 серы и 2 азота.

Согласно данным структурно-группового анализа, средняя молекула асфальтенов битума Ашальчинского месторождения имеет ММ 1285 а.е.м. и состоит из трех блоков. Углеродный каркас практически наполовину состоит из ароматических структур ($f_а$ = 44,3), имеет высокую степень замещенности ($\sigma_а$ = 0,54). Средний структурный блок состоит из 20 колец, в т.ч. 10 ароматических и 10 нафтеновых. Асфальтены АБ отличаются от кармальского более низким содержанием алифатического углерода (на 28,5 атомов), а также соотношением ароматических колец к нафтеновым (в кармальском – 1,53, а в ашальчинском 1,02).

Средняя молекула смол КБ имеет ММ 743 и состоит преимущественно из алифатических фрагментов и нафтеновых колец. Содержание ароматических атомов углерода $C_а$ составляет всего 1/3 от общего числа атомов углерода, фактор

ароматичности, соответственно, невысок.

Таблица 2.3 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского и кармальского битумов

Параметры		Асфальтены		Смолы	
		АБ	КБ	АБ	КБ
Содержание в битуме, % мас.		6,2	5,2	26,2	24,5
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1921	640	743
Элементный состав:	C	78,1	81,2	79,0	80,2
	H	7,2	8,3	8,5	8,6
	N	1,6	2,2	1,5	1,2
	S	9,7	6,5	5,6	5,2
	O	3,5	1,8	5,4	4,8
Отношение H/C		1,11	1,23	1,29	1,29
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	130,1	42,1	49,7
	H	91,7	157,4	54,0	63,4
	N	1,5	3,1	0,7	0,6
	S	3,9	3,9	1,1	1,2
	O	2,8	2,2	2,2	2,2
Кольцевой состав:	$K_о$	19,6	24,3	7,1	10,7
	$K_а$	9,7	14,7	4,1	3,8
	$K_{нас}$	9,9	9,6	3,0	6,9
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,21	0,24	0,21
Число блоков в молекуле, ma		2,9	4,0	1,7	1,7
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_а$		0,54	0,54	0,54	0,63
Распределение атомов C, %:	$f_а$	44,4	43,1	40,4	31,1
	$f_н$	47,8	29,9	23,9	56,7
	$f_п$	7,8	26,9	35,7	12,2
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	56,1	17,0	15,5
	$C_н$	40,0	39,0	11,8	28,2
	$C_п$	6,5	35,0	13,4	6,1
	C_α	12,8	19,4	6,7	7,2
	C_γ	4,2	7,8	2,3	3,8
АБ –ашальчинский битум, КБ – кармальский битум					

Молекулы смол преимущественно двухблочные, содержат 10 колец, в том числе 4 ароматических и 7 нафтеновых. Низкое отношение H/C (1,29) является следствием высокой цикличности и высокой степени замещенности ($\sigma_а$) структуры молекул смол. Количество гетероатомов в составе усредненной молекулы: 2 атома кислорода, по одному серы и азота.

Молекулы смол АБ (ММ 640 а.е.м.), состоят преимущественно из нафтеновых колец и алифатических фрагментов – число ароматических атомов углерода ($C_а$) составляет всего треть от общего количества, фактор ароматичности соответственно

невысок. Молекулы в основной массе одноблочные, структурный блок содержит 7 колец, в т.ч. 4 ароматических и 3 нафтеновых. Основными различиями смол ашальчинского от кармальского битумов следующее: содержание углерода в алифатических фрагментах больше на 7 атомов, отношение ароматических к нафтеновым кольцам в ашальчинском 1,37, против 0,55 в кармальском.

Исходя из всех данных, представленных в таблицах 2.1-2.3, видны основные различия между битумами. В составе масел обоих битумов преобладают ароматические соединения, однако в ашальчинском битуме преобладают моноароматические соединения, а в кармальском триароматические. Хотя содержание смол и асфальтенов в составе битумов близко, их состав сильно различается. В составе смол АБ незначительно преобладают ароматические кольца (4 ароматических и 3 нафтеновых кольца), тогда как в кармальском битуме нафтеновых колец в составе смол больше почти в 2 раза (4 ароматических и 7 нафтеновых). Также в составе смол АБ значительно больше углерода в алифатических фрагментах – 13 против 6 в кармальском битуме. В составе асфальтенов АБ содержание ароматических и нафтеновых колец одинаково и равно 10, тогда как в кармальском содержание ароматических колец больше в 1,5 раза. Также значительно разнятся показатели $C_п$ – 6,5 в ашальчинском битуме и 35 в кармальском.

2.2 Методика крекинга битумов

Крекинг битумов в стационарном режиме проводили в автоклавах объемом 12 $см^3$. Масса битума, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Эксперименты проводили в среде воздуха, что не приводит к значимым изменениям состава получаемых продуктов вследствие малого его объема, при температурах 350, 400 и 450 °С и продолжительности 60, 100 и 120 минут.

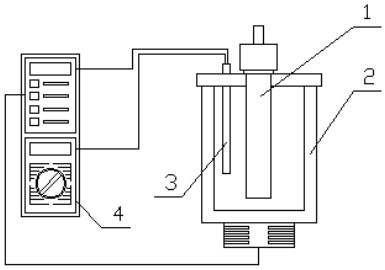
При проведении экспериментов фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки природных битумов выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Отобранные газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе. После отделения продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как твердые продукты (кокс).

Крекинг, инициированный ферросферами, проводили также в автоклавах объемом

12 см^3, где на навеску битума, загружаемого в реактор, 7 г, добавка ферросфер составляла 10 % мас. [116]. Эксперимент протекал как описано выше с единственной разницей – продукты крекинга фильтровали для отделения жидкой части от ферросфер и после реактор и отфильтрованные ферросферы взвешивали. Сумма полученных разниц между массой реактора и ферросфер до эксперимента и после и определялась как твердые продукты.

Эксперименты по крекингу битума с водой в сверхкритическом состоянии проводили в автоклавах объемом 12 см^3. Навеска битума, загружаемого в реактор, составляла 7 г, добавка ферросфер составляла 10 % мас., а масса воды для достижения сверхкритических условий составляла 1,6 г.

Опыты с цеолитом HY и мезопористым алюмосиликатом, НРП CuO и Ni проводили в автоклавах. Предварительно битум с катализатором гомогенизировали и помещали в автоклав, навеска битума составляла – 7 г, а количество катализатора составляла 5 и 10 % мас. Наноразмерный порошк CuO добавляли в реактор в количестве 1 %, а никеля – 0,05 % мас. от навески битума.



1 – реактор, 2 – печь, 3 – термопара, 4 - блок управления

Рисунок 2.1 – Схема установки для крекинга

Крекинг битума в проточном режиме проводился на каталитической установке для исследования процессов в условиях повышенных давлений (производитель «ЗАО «Катакон»») в среде азота при температуре 450 °С и давлении 20, 40 и 60 атм. (скорость подачи газа 10 мл/ч). Проточный реактор (d=15,0 мм) заполнялся кварцевой крошкой d=0,5-1,0 мм, объем загружаемой крошки составлял 10 см^3 для уменьшения рабочего объема реактора и увеличения поверхности крекинга. Сырьё в реактор подавалось с помощью жидкостного дозировочного насоса «Gilson-305», скорость подачи сырья составила 0,5 и 1,0 ч$^{-1}$. Жидкие продукты крекинга собирались в сепараторе высокого давления. В процессе крекинга отбирались газообразные продукты.

2.3 Каталитические добавки

В работе проводилось исследование превращений высокомолекулярных соединений битумов в процессах термической обработки в присутствии магнитных ферросфер, выделенных из золы уноса от сжигания углей на ТЭЦ комплексом процессов сепарации, гидродинамической и гранулометрической классификации [117]. Магнитные ферросферы предоставлены для исследований сотрудниками лаборатории каталитических превращений малых молекул Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск).

Таблица 2.4 – Химический состав магнитных ферросфер

Фракция, мм	Насыпная плотность, г/см^3	Химический состав, % мас.								
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3
0,4+0,2	1,87	4,00	1,90	85,20	8,69	1,00	0,25	0,07	0,18	0,25

Образцы магнитных ферросфер выделялись в лабораторных условиях из магнитных концентратов, которые были получены при сухой магнитной сепарации летучих зол от сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна на Березовской ГРЭС-1 (образец S1).

Физические и химические свойства ферросфер, способ их выделения из зол уноса от сжигания углей, а также применение данного материала подробно описано в работах [118-121].

Ранее [122,123] было установлено, что каталитические свойства ферросфер обусловлены присутствием оксидных форм железа. Известно [124], что при температурной обработке оксиды железа переходят из каталитически неактивной фазы – магнетита в активную – гематит, поэтому перед использованием ферросферы предварительно подвергались прокаливанию на воздухе при 800 °С в течение 2 часов.

В таблице 2.5 представлены характеристики катализаторов МП (мезопористый алюмосиликат) [125] и HY (цеолит в активной водородной форме) [126], модифицированных НРП Ni, а также характеристика НРП Ni и CuO. Катализатор HY имеет высокую удельную поверхность 874 м^2/г при небольшом размере пор (7,4 Å). В работе [127] было показано, что этот катализатор, модифицированный НРП Ni, увеличивает глубину деструкции смолистых компонентов тяжелой нефти с получением

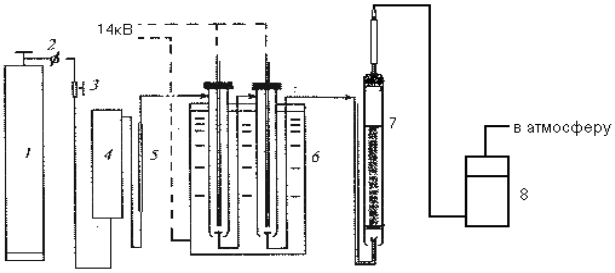
легкокипящих фракций. МП катализатор обладает меньшей величиной удельной поверхности (600 $м^2/г$), однако размер его пор выше почти в 7 раз и составляет 50 Å. Использовали МП из предположения, что именно большой размер пор позволит увеличить глубину деструкции смол и асфальтенов без развития реакция отложения кокса, а НРП Ni будет проявлять гидрирующие свойства, что позволит получить высокий выход масляных компонентов.

Таблица 2.5 – Характеристики катализаторов крекинга природных битумов

Катализатор	Размер пор, нм	Удельная поверхность, $м^2/г$	Силикатный модуль	ККЦ, мкмоль/г	Средний размер частиц, нм
МП	50	600	20		-
HY	7,4	874	4,9	929	-
НРП CuO		6,8			80,0
НРП Ni		34,8			20,0
МП – мезопористый алюмосиликат, НРП – наноразмерный порошок, HY – цеолит в активной водородной форме					

2.4 Методика озонирования природных битумов

Исходные природные битумы обрабатывали озоно-кислородной смесью на лабораторной установке, оснащенной реактором барботажного типа [128], объемная скорость подачи газовой смеси 31,15 $дм^3/ч$. Принципиальная схема установки для озонирования в режиме барботажа показана на рисунке 2.2. Сжатый кислород (техн., ОАО “ТНХК”, г. Томск) из баллона (1) через редуктор давления (2) и игольчатый вентиль (3) подавался с объемной скоростью 31,15 л/ч в систему осушки и очистки газа (4), включавшую поглотители с серной кислотой и активированным силикагелем, и затем через ротаметр (5) в генератор озона (6), представляющий собой батарею из 12 трубок Бертло, питающихся параллельно переменным напряжением 14 кВ от повышающего трансформатора. Полученную озоно-кислородную смесь, содержащую 3,66 г/л O_3, подавали в реактор (7), где барботировали сквозь слой сырья. Высота реактора составляла 350 мм, внутренний диаметр – 20 мм. Внизу реактора встроен фильтр Шотта с диаметром пор 160 (d 160), который создавал поток мелких пузырьков для увеличения контакта газовой фазы с жидкой и способствовал интенсивному их барботажу через слой жидкости. Таким образом, несмотря на то что реакция гетерофазная (газ-жидкость) геометрия реактора позволяла добиться очень развитой поверхности разделения фаз, что привело к полному поглощению озона в эксперименте.



1 – баллон со сжатым кислородом, 2 – редуктор давления, 3 – вентили точной регулировки, 4 – система осушки и очистки газа, 5 – ротаметр, 6 – генератор озона, 7 – реактор, 8 – анализатор озона Циклон-5.11.

Рисунок 2.2 – Принципиальная схема установки озонирования в барботажном реакторе

Отработанный газ поступал в анализатор озона. Масса сырья, загружавшегося в реактор, составляла 20 г, время проскакивания пузырьков газа сквозь слой (время контакта фаз) – около 1 с. Расход озоно-кислородной смеси во всех опытах оставался постоянным. Для достижения требуемого количества поглощенного озона варьировалось время окисления озоно-кислородной смесью.

Контроль за количеством поглощенного озона осуществлялся на приборе “Циклон 5.11”. Роль метода заключается в избирательном поглощении озоном УФ-излучения с длиной воны 254 нм. Вследствие высокой вязкости озонирование битумов проводили при температуре 90 ºС.

2.5 Физико-химические методы исследования

Методика определения фракционного состава жидких продуктов

Ввиду малого количества получаемого жидкого продукта в экспериментах по термической деструкции природного битума, проведение анализа фракционного состава жидких продуктов по стандартной методике (ГОСТ 2177-99 метод Б или ГОСТ 11011-85) не представлялось возможным. Поэтому содержание светлых фракций в жидких продуктах оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры с точностью 1 %.

Методика определения вещественного состава жидких продуктов

Содержание асфальтенов находили, разбавляя пробу природного битума н-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок (рисунок 2.3). 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 деасфальтенизированному природному 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 и смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителя из спирто-бензольного элюата устанавливали содержание в битуме количество силикагелевых смол.

Рисунок 2.3 – Схема определения вещественного состава природных битумов и жидких продуктов термолиза

Для определения повторяемости получаемых результатов определения вещественного состава жидких продуктов использовались нормативы, представленные в таблице 2.6. Данный параметр определялся для выборки образцов, полученных при параллельных экспериментах. Результаты анализов отвечали требованиям повторяемости.

Таблица 2.6 – Нормативы на определение вещественного состава

Определяемый параметр	Нормативный документ на метод	Диапазон определения	Повторяемость (% определяемой величины)
Массовая доля асфальтено-смолистых веществ (% мас.)	СТО 1246–2011	Асфальтенов: -до 0,05 -более 0,05 Смол: -до 10 -более 10	 20 10 10 5

Анализ газообразных продуктов

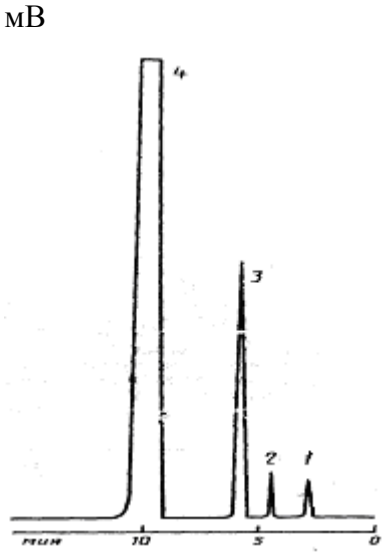
Образующиеся газообразные продукты, при термолизе битумов, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматрон». Метод основан на сочетании хроматографий: газожидкостной и газоадсорбционной с использованием детектора по теплопроводности [129].

Углеводородные газы с C_1 до C_6 разделялись методом газожидкостной хроматографии, а неуглеводородные газы, такие, как водород, азот, кислород – методом газоадсорбционной хроматографии. Анализ проводился в изотермическом режиме параллельно на двух колонках.

Водород, кислород, азот и метан определяли на колонке, наполненной цеолитом СаА (фракция 0,25-0,50 мм, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм), в изотермическом режиме при 20 °С. Скорость газа-носителя (Ar) – 30 $см^3$/мин. Хроматограмма разделения газа на колонке с цеолитом приведена на рисунке 2.4.

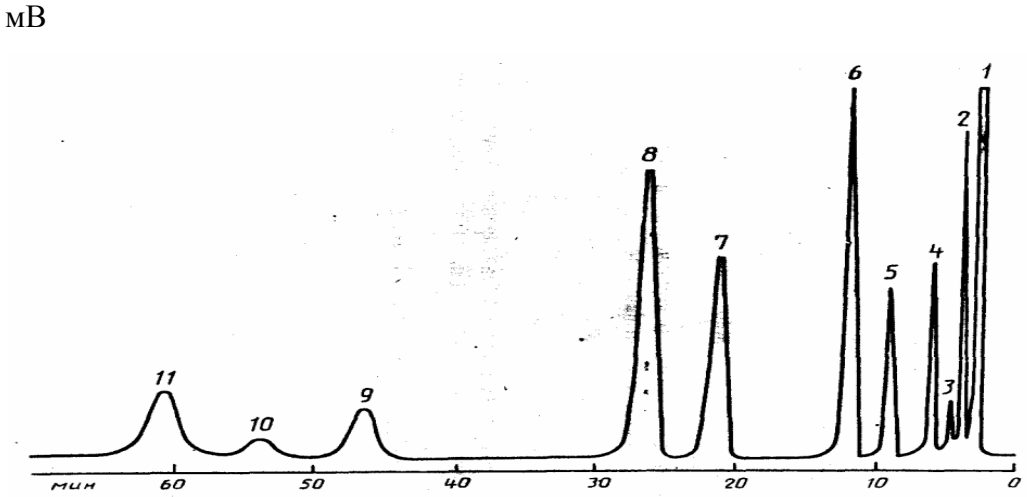
Углеводороды и CO_2 определяли на колонке с ТЭГМ (триэтиленгликоль-дибутиратом). Колонка длиной 7 м, диаметром 3 мм с неподвижной фазой ТЭГМ на сферохроме, в изотермическом режиме при 70 °С. Скорость газа-носителя (He) – 30 $см^3$/мин. Хроматограмма разделения газа на колонке с эфиром ТЭГМ приведена на рисунке 2.5.

Количественный анализ газа осуществляли методом внутренней нормализации на основе площадей пиков при полном элюировании всех компонентов испытуемого газа. Площади пиков соответствующих компонентов, измеренных при различных шкалах, приведены на обеих хроматограммах к одной шкале чувствительности.



1 - водород; 2 - кислород; 3 - азот; 4 – метан

Рисунок 2.4 – Хроматограммы газов (колонка с СаА, хроматограф “Хроматрон”)



1 - метан + неуглеводородные газы; 2 - этан; 3 - диоксид углерода; 4 - пропан; 5 - и-бутан; 6 - н-бутан; 7 - и-пентан; 8 - н-пентан; 9 - 2-метилпентан+2,3-диметилбутан; 10 - 3-метилпентан; 11 - н-гексан

Рисунок 2.5 – Хроматограммы легких продуктов (колонка с ТЭГМ, хроматограф “Хроматрон”)

Для определения повторяемости получаемых результатов использовались нормативы, утвержденные в лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН (таблица 2.7). Данный параметр определялся для выборки образцов, полученных при параллельных экспериментах. Результаты анализов отвечали требованиям повторяемости.

Таблица 2.7 – Нормативы на хроматографический анализ газов

Нормативный документ на метод	Диапазон определения	Сходимость	
		абсолютная	относительная
ГОСТ 31371.3-2008	x < 0,1 0,1 < x < 1 1 < x < 50 50 < x < 100	0,003 - - -	- 3 1 0,1

Рентгенофлуоресцентный метод определения серы

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,0002 % до 5 %. Принцип действия анализатора состоит в том, что анализируемая проба облучается маломощным рентгеновским излучением, испускаемым источником рентгеновского излучения (рентгеновской трубкой). При этом с поверхности пробы исходит вторичное излучение, спектральный состав которого адекватно отражает элементный состав образца. С помощью пропорционального счетчика и селективного фильтра анализатор выделяет из вторичного излучения аналитическую линию серы (K_α) и автоматически пересчитывает ее интенсивность в массовую долю серы в пробе. Массовая доля серы выражается либо в процентах, либо в миллиграммах на килограмм.

Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности, %:

– в диапазоне измерений от 0,0002 до 0,01 определяется по формуле

$$\pm(0{,}0003+0{,}023*C+32*C^2)$$

– в диапазоне измерений от 0,01 до 5 определяется по формуле

$$\pm(0{,}046*C+0{,}0032),$$

где С – массовая доля серы.

Предел повторяемости единичных измерений (Р=0,95), %:

– в диапазоне измерений от 0,0007 до 0,1 определяется по формуле

$$(0{,}0004+0{,}03*C+14*C^2)$$

– в диапазоне измерений от 0,1 до 5 определяется по формуле

$$0{,}02894*(C+0{,}06544),$$

где С – массовая доля серы.

Определение группового УВ-состава

Групповой углеводородный состав исходного дистиллята и продуктов его крекинга устанавливали с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном оксиде алюминия II степени активности по Брокману (аттестованная методика СТП СЖШИ 1216-2006 ИХН СО РАН). Хроматографическая колонка размером 75 × 1,8 см заполнялась сорбентом «мокрым» способом для снятия теплоты смачивания сорбента и уменьшения каналообразования в соотношении образец:сорбент 1:80 по массе. Навеску образца смешивали с гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Затем выделяли фракции насыщенных, моно- и биароматических углеводородов (УВ) н-гексаном, триароматические УВ элюировали смесью гексан+бензол (“чда”, ОАО “Реактив”, г. Новосибирск) (3:1 по объему) или – смесью спирт (“люкс” ОАО “Спиртовый комбинат”, г. Мариинск):бензол (1:1 по объему). Контроль за разделением УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре Specord UV-vis. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2,5 % мас.

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Смолы и асфальтены, выделенные из исходных и термолизованных битумов, подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [130] и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектрометрии.

Элементный анализ смол и асфальтенов исходных битумов и продуктов крекинга устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Молекулярные массы веществ измеряли криоскопией в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе “Крион”.

Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1 %-ной концентрации смол [131].

С использованием данных по анализу элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии структурно-групповой анализ позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул высокомолекулярных соединений природного битума. Данное распределение дает

информацию о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп. При этом структура макромолекул удовлетворяет следующим условиям: ароматические циклы сконденсированы не менее чем в один ароматический блок; количество полиареновых ядер в молекуле не может превышать число ароматических колец; общее количество колец в молекуле не может быть меньше числа ароматических циклов; и количество углеродных атомов в парафиновых цепях не может быть меньше числа групп CH_3, не связанных с ароматическими структурами.

Использующиеся ниже обозначения найденных структурных параметров идентичны применявшимся в работах [116,131,132]; в основном они сводятся к следующим:

– количество атомов углерода в ароматических ($C_а$), нафтеновых ($C_н$) и парафиновых ($C_п$) структурах, в α-положениях к гетерофункциям и ароматическим ядрам (C_α) и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_γ);

– f_a, $f_н$ и $f_п$ – доли углеродных атомов в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах;

– $К_о$ – общее число колец, $К_а$ и $К_н$ – количества ароматических и нафтеновых циклов;

– $m_а$ – среднее число структурных блоков в молекуле;

– q – доля пятичленных колец.

Параметры для средних структурных блоков отмечены надстрочными звездочками: $K_о^*$, $K_а^*$, $K_н^*$, C^*, $C_а^*$, $C_н^*$, $C_п^*$, C_α^*, C_γ^*.

Приведем лишь основные принятые в данной методике допущения по доле гетероатомов, находящихся в разных по природе функциональных фрагментах молекул, и уравнения структурных параметров средних молекул смол и асфальтенов.

При расчетах структурно-групповых параметров для гетероатомов приняты следующие соотношения:

$S_т = S_с = 0{,}5S$; $S_ц = 0{,}25S$,

$N_{осн} = N_{нейтр} = 0{,}5N$; $O_э = O_к = 0{,}33O$,

$O_{фур} = O_ф = 0{,}17O$,

где S, N, O – общее содержание серы, азота и кислорода, $S_т$, $S_с$, $S_ц$ – тиофеновая, сульфидная и тиациклановая сера, соответственно, $N_{осн}$, $N_{нейтр}$ – пиридинновый и

нейтральный азот, $O_э$, $O_к$, $O_{фур}$, $O_ф$ – атомы эфирного, карбонильного, фуранового и фенольного кислорода, соответственно.

На основе стехиометрии введены следующие специальные поправки:

$$Z^{/} = O_ф + S_т + 0{,}5N_{осн}$$

$$A^{/} = O_ф + 0{,}2\left(1{,}5O_к + O_э + S_с + S_ц\right)$$

$$B^{/} = Z^{/} + A^{/} - O_к$$

$$C^{/} = 0{,}5\left(Z^{/} + N_{нейтр}\right)$$

$$D^{/} = 0{,}5N_{нейтр} - O_к + 1$$

$$E^{/} = S_т + S_ц + O_{фур} + N$$

$$F^{/} = 2/3\,B^{/} + 4\left(C^{/} - D^{/}\right)$$

Доля пятичленных колец вычислялась по следующей формуле:

$$q = 0{,}15\left[1 - \frac{2Z - H_\alpha - 2B^{/} + 12C^{/}}{3\left(Z - H_a - H_{он}\right) + 12D^{/}}\right] + \frac{4\left(S_т + O_{фур} + N_{нейтр}\right)}{Z - H_a - H_{он} + 4D^{/}},$$

где степень протонодефицитности молекул $Z = 2C - H$.

Соотношения H/C в алифатических фрагментах молекулы вычислялись следующим образом:

$$x^{\max} = \frac{3H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{C - 2H_a - 2O_ф - 2B^{/} + 6},$$

$$x^{\min} = \frac{2H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{C - H_a - O_ф - B^{/} + 2C^{/}},$$

$$x_{ср} = 0{,}5\left(x^{\max} + x^{\min}\right).$$

Количество ароматических атомов углерода в средней молекуле вычисляется с использованием $x_{ср}$:

$$C_a = C - \left(H_\alpha + H_\beta + H_\gamma\right)/x_{ср}\ .$$

Число блоков m_a в средней молекуле равно:

$$m_a = \left(2H_a + 2H_{он} + 2\left(H_\alpha / x_{ср}\right) - C_a + 2B^{/}\right)/6.$$

Общее количество колец K_o в молекуле равняется:

$$K_o = 0{,}5\left(Z - C_a\right) + D^{/}.$$

Количество ароматических и нафтеновых колец равно:

$$K_a = 0{,}25\left(C_a - 2m_a\right) + C^{/},$$

$$K_н = K_о - K_а .$$

Количество атомов углерода в циклических структурах $C_ц$ вычислялось из соотношений:

$$C_ц^{\max} = \left(4 - q + \frac{1}{K_а^* + 1}\right)K_о - E^{/} ,$$

$$C_ц^{\min} = (4{,}33 - q)K_о - E^{/} ,$$

$$C_ц = 0{,}5\left(C_ц^{\max} + C_ц^{\min}\right).$$

Количество атомов углерода в нафтеновых кольцах $C_н$ и в алифатических цепочках $C_п$ определяется как $C_н = C_ц - C_а$ и $C_п = C - C_ц$.

3 Установление закономерностей изменения состава продуктов крекинга природных битумов в различных условиях

В данной главе представлены результаты анализа деструкции природных битумов: выявленны характерные различия при крекинге битума в проточном и стационарном режимах; установлено изменение содержания высокомолекулярных соединений в продуктах термолиза битумов, их состава и структуры. Исследовано влияние предварительной обработки озоном с последующим крекингом на качество получаемых продуктов. Все способы увеличения деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов позволяют получать дополнительные количества светлых фракций в процессах крекинга природных битумов.

3.1 Крекинг природных битумов в стационарном режиме

По данным, полученным в работе [133] установлено, что крекинг тяжелого нефтяного сырья практически не идет при температурах ниже 400 °С. Для определения реакционной способности компонентов исследуемых битумов была проведена серия экспериментов по термокрекингу с продолжительностью 60 минут при температурах 400 и 450 °С. Как следует из полученных данных (таблица 3.1), при температуре крекинга 400 °С состав продуктов крекинга изменяется незначительно: наблюдается некоторое ухудшение качества получаемых жидких продуктов. Содержание фракций, выкипающих до 360 ºС, стало ниже по сравнению с исходными битумами. Поэтому для интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов температуру крекинга увеличили до 450 °С и в дальнейшем проводили эксперименты при этой температуре.

При термическом воздействии при 450 °С на кармальский битум в течение 60 минут происходит образование газа (0,6 %) и кокса (1,0 % мас.). Термообработка в течение 100 минут способствует увеличению выхода газа и кокса на 1,2 и 1,0 % мас. Увеличение продолжительности термокрекинга битума до 120 минут приводит к значительному коксо- (на 5,2 %) и газообразованию (на 13,6 % мас.). При продолжительности 60 минут происходит образование газа (0,4 %) и кокса (1,1 % мас.). Крекинг битума в течение 100 минут способствует увеличению выхода газа и кокса на 0,6 и 0,7 % мас. по сравнению с термолизом при продолжительности 60 минут.

Увеличение времени термокрекинга битума до 120 минут приводит к большим выходам кокса (2,6 %) и газа (3,4 % мас.).

Таблица 3.1 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга битумов Кармальского и Ашальчинского месторождения

Образец	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
КБ (исх)	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
АБ (исх)	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
Крекинг – 400 °С, 60 мин									
КБ	115	6,0	35,0	58,1	68,1	25,8	5,1	0,5	0,4
АБ	117	5,4	26,9	66,5	69,3	23,0	6,6	1,1	0,1
Крекинг – 450 °С, 60 мин									
КБ	128	6,5	36,9	55,0	66,2	27,4	4,8	1,0	0,6
АБ	113	7,7	31,0	59,8	70,4	20,7	7,4	1,1	0,4
Крекинг – 450 °С, 100 мин									
КБ	74	12,7	39,4	44,1	72,9	17,9	5,4	2,0	1,8
АБ	106	7,7	30,1	59,4	70,2	19,7	7,3	1,8	1,0
Крекинг – 450 °С, 120 мин									
КБ	72	16,7	32,7	30,2	65,4	11,6	2,8	6,2	14,2
АБ	103	8,3	29,6	56,1	68,9	18,0	7,1	3,4	2,6

Количество масел и асфальтенов в жидких продуктах крекинга битума КБ при в течение 60 минут снижается по сравнению с исходным битумом на 4,1 и 0,4 % мас. соответственно. За счет реакций конденсации масляных компонентов, вероятно, происходит увеличение количества смол на 2,9 % мас. Термокрекинг при продолжительности 100 минут способствует увеличению выхода масляных компонентов и асфальтенов на 2,6 и 0,2 %, соответственно, за счет разрушения смол (снижение количества на 6,6 % мас.). Увеличение продолжительности крекинга до 120 минут приводит к глубокой деструкции всех компонентов битума: выход масел, смол и асфальтенов снижается на 5,1, 12,9 и 2,6 % мас. по сравнению с исходным битумом вследствие значительного газо- и коксообразования.

Количество масел и асфальтенов в жидких продуктах крекинга АБ при температуре 450 °С (60 минут) увеличивается на 2,8 и 1,2 % мас., соответственно, вероятно, за счет процессов деструкции смол, содержание которых снижается на 5,2 % мас. Термокрекинг при продолжительности 100 минут способствует увеличению выхода масляных компонентов и асфальтенов на 2,6 и 1,1 %, соответственно, за счет разрушения смол (снижение количества на 6,2 % мас.). Увеличение времени термолиза

битума до 120 минут приводит к дальнейшей деструкции смол (уменьшение количества на 8,2 % мас. по сравнению с исходным битумом), за счет чего, вероятно, происходит увеличение содержания масел и асфальтенов на 1,3 и 0,9 % мас., соответственно. Стоит отметить, что содержание масел максимально при продолжительности крекинга 60 минут и с увеличением времени монотонно падает.

Такая разница в составе получаемых жидких продуктов объясняется исходными составами природных битумов. Высокие выходы побочных продуктов крекинга (газа и кокса) обусловлены, вероятно в первую очередь, составом исходных асфальтенов КБ. Большое количество алифатических цепочек в составе асфальтенов разрушается, образуя компоненты, входящие в состав газообразных и твердых продуктов, а оставшаяся структура, содержащая большое количество колец, в том числе и ароматических, приводит к образованию значительного количества кокса. Тогда как при крекинге АБ наблюдается монотонное увеличение кокса и газа при незначительной деструкции смолистых компонентов.

По данным фракционного состава (таблица 3.1) видно, что зависимости, описанные выше, сохраняются. Крекинг КБ имеет точку перегиба при 100 минутах крекинга, а крекинг АБ приводит к монотонному небольшому увеличению бензиновых фракций с увеличением продолжительности. Крекинг КБ в течение 60 мин не приводит к существенному изменению содержания фракции нк–360 ºС, а температура начала кипения увеличилась на 17 ºС. Тогда как при крекинге АБ в этих условиях увеличивается количество фракций нк-200 и нк-360 на 3,1 и 3,1 % мас. соответственно и температура начала кипения на 4 ºС.

Продукты крекинга битума КБ при продолжительности 100 минут содержат на 10,8 % мас. больше фракций, выкипающих до 360 °С, при этом температура начала кипения снизилась на 37 ºС. Крекинг битума АБ в течение 100 минут приводит к снижению температуры начала кипения на 3 ºС и к увеличению выхода фракций нк–360 ºС на 5,3 % мас.

Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга битума Кармальского месторождения приводит к увеличению выхода фракции нк–200 °С еще на 4 % мас., но при этом выход фракции 200–360ºС снижается на 6,7 % мас. В случае другого битума (АБ) дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к значительным изменениям фракционного состава, как в случае битума Кармальского месторождения.

Для более глубокого изучения процесса крекинга различных битумов был проведен групповой анализ масел (таблица 3.2). При крекинге КБ в течение 60 минут уменьшается содержание масел на 4,1 % мас. вероятно, вследствие протекания реакции конденсации компонентов масел. Происходит снижение полиароматических соединений на 7,5 % мас., которые частично конденсируются с образованием смолистых компонентов. Происходит образование би- и триароматических компонентов, содержание которых увеличилось на 5,1 и 3,1 % мас. Крекинг битума в течение 60 минут приводит к снижению содержания насыщенных компонентов на 3,5 % мас. При термолизе битума Ашальчинского месторождения в течение 60 минут увеличивается количество масел на 2,8 % мас. Наблюдается прирост биароматических соединений на 3,5 % мас., вероятно, за счет частичной деструкции смол. Содержание моноароматических соединений снижается на 4,0 % мас.

Таблица 3.2 – Углеводородный состав жидких продуктов крекинга кармальского и ашальчинского битумов при 450 ºС

Объект, время	Выход масел	Содержание в жидких продуктах, % мас.				
	% мас.	Нас.	Моно-	Би-	Три-	Поли-
КБ	70,3	24,9	9,3	5,8	18,2	12,1
60 минут	66,2	21,4	8,0	10,9	21,3	4,6
100 минут	72,9	23,2	7,8	12,5	21,5	7,9
120 минут	65,2	21,0	7,2	7,4	19,6	10,0
АБ	67,6	22,2	17,0	7,4	12,3	8,7
60 минут	70,4	24,8	13,0	10,9	11,5	10,1
100 минут	70,2	23,4	16,2	12,4	11,1	7,9
120 минут	68,9	22,9	18,6	12,9	8,1	6,4

Увеличение продолжительности крекинга битума КБ до 100 минут способствует увеличению выхода масляных компонентов на 2,6 % мас. Наблюдается уменьшение содержания полиароматических соединений на 4,2 % и прирост би- и триароматических компонентов на 6,7 и 3,3 % мас. (по сравнению с исходным битумом). При крекинге битума АБ в течение 100 минут выход масляных компонентов уменьшается на 2,6 % мас. по сравнению с исходным битумом. Наблюдается незначительное уменьшение содержания моно-, три- и полиароматических соединений. Основные изменения в составе масел претерпевают биароматические компоненты, содержание которых увеличилось на 5,0 % мас. Характер изменения содержания всех фракций природного битума при крекинге в течение 100 минут остается таким же, как и при термообработке

в течение 60 минут.

При увеличении продолжительности крекинга КБ до 120 минут наблюдается снижение выхода масел на 5,1 % по сравнению с исходным битумом. В этих экспериментальных условиях наблюдается глубокая деструкция смол и масляных компонентов битума. При увеличении продолжительности процесса на 20 минут содержание насыщенных компонентов уменьшается на 3,9 %, моноаренов на 2,1 %, полиаренов на 2,1 % мас. За счет более глубокой деструкции смолистых компонентов наблюдается прирост би- и триароматических соединений на 1,6 и 1,4 % мас. соответственно. Крекинг АБ при 120 минутах снижает выход масел на 1,3 % мас. В этих экспериментальных условиях наблюдается глубокая деструкция смол и масляных компонентов битума. Наблюдается деструкция три- и полиароматических компонентов на 4,2 и 2,3 % мас., соответственно. За счет более глубокой деструкции смолистых компонентов наблюдается прирост биароматических соединений на 5,5 % мас.

Из данных, представленных в таблице 3.2, видно, что при крекинге КБ характер изменения группового состава масел имеет аналогичный характер изменения, точка 100 минут является максимумом. Видно (таблица 3.2), что основными продуктами деструкции смол являются биароматические компоненты, содержание которых увеличивается при крекинге в течение 100 минут, а триароматические углеводороды являются основными компонентами, образующие смолы. Эти зависимости характерно видны на битуме АБ, изменения в продуктах крекинга которого имеют зависимость монотонного увеличения или уменьшения. Таким образом, по данным группового состава масел исходного АБ и жидких продуктов его крекинга видно, что содержание моно- и биароматических компонентов возрастает с увеличением продолжительности крекинга за счет деструкции смол, из фрагментов которых образуются соединения этих групп, а количества три- и полиароматических УВ снижается за счет реакций конденсации с образованием высокомолекулярных соединений, в основном, смол.

Для изучения характера превращения сернистых соединений в продуктах крекинга определялось содержание серы в выделенных хроматографических группах УВ (таблица 3.2), которые представлены в таблице 3.3. В исходных маслах КБ сернистые соединения сконцентрированы в би-, три-, и полиароматических компонентах (0,54, 1,44 и 0,45 % мас., соответственно). Значительно ниже содержание серы в моноароматических углеводородах (0,26 %), а также в группе насыщенных соединений (0,14 % мас.). В

маслах АБ сернистые соединения сконцентрированы в би-, три-, и полиароматических компонентах (0,65, 1,34 и 0,99 % мас., соответственно). Содержание серы в насыщенных и моноароматических соединениях составило 0,37 и 0,35 % мас. соответственно.

Термолиз битума КБ в течение 60 минут приводит к снижению общего количества серы на 0,46 % мас., в т. ч. сульфидной – на 46,3 % отн., а крекинг битума АБ приводит к снижению содержания общей серы на 0,53 % мас., в т.ч. сульфидной – на 35,7 % отн. В обоих битумах происходит снижение серы во всех фракция кроме биароматических компонентов, так как их содержание увеличивается (таблица 3.2) за счет деструкции смол, которые имеют в своем составе значительные количества серы.

Крекинг битума КБ в течение 100 минут способствует снижению содержания общей серы на 0,32 % мас., сульфидной серы на 23,7 % отн., а при крекинге АБ в этих условиях происходит снижение общей серы на 0,58 % мас., содержание сульфидной серы уменьшается на 0,36 % отн. Зависимость изменения серы в группах углеводородах осталась прежней: сера снижается во всех компонентах кроме биароматики.

С увеличением продолжительности термолиза кармальского и АБ до 120 минут снижается содержание серы в маслах на 0,79 и 0,58 % мас. и сульфидной на 42,5 и 25,4 % отн. соответственно. Зависимость для битума АБ осталась прежней, однако для битума КБ она изменилась за счет более глубокой деструкции. В составе масел битума КБ при данной продолжительности содержание серы во всех группах углеводородах ниже по сравнению с исходным битумом.

Исходя из данных таблиц 3.2 и 3.3, можно сделать вывод, что при крекинге КБ с увеличением продолжительности процесса наблюдается снижение моно-, три-, поли-

Таблица 3.3 – Содержание серы в группах УВ, выделенных из масел кармальского и ашальчинского битумов и продуктов крекинга

Объект, время	В маслах, % мас.		Содержание в компонентах, % мас.				
	$S_{общ}$	$S_{сул}$	Нас.	Моно-	Би-	Три-	Поли-
Кармальский	2,83	0,80	0,14	0,26	0,45	1,44	0,54
60 минут	2,37	0,43	0,05	0,07	0,54	1,30	0,41
100 минут	2,63	0,61	0,05	0,08	0,68	1,31	0,51
120 минут	2,04	0,46	0,05	0,08	0,37	1,02	0,52
Ашальчинский	3,70	1,26	0,37	0,35	0,65	1,34	0,99
60 минут	3,17	0,81	0,26	0,21	0,83	0,95	0,92
100 минут	3,12	0,90	0,24	0,28	0,93	0,84	0,82
120 минут	3,12	0,94	0,24	0,34	1,02	0,78	0,73

ароматических и насыщенных углеводородов, а также серы в их составе. Характер

изменения содержания биароматических компонентов и серы в них одинаков с изменением времени крекинга: увеличивается от 60 до 100 минут, а при 120 минутах снижается. В битуме АБ с увеличением времени крекинга также наблюдаются следующие закономерности: снижается количество насыщенных и три- и полиароматических компонентов и серы в них, увеличивается количество моно- и биароматических компонентов и серы в них.

Изменение содержания серы в составе жидких продуктов крекинга имеет такие же закономерности, как описано выше. Крекинг КБ в течение 60 минут приводит к уменьшению содержания серы в маслах и асфальтенах на 0,45 и 0,04 % мас. Однако при этом наблюдается увеличение содержания серы в смолах на 0,17 % мас., по всей видимости, за счет увеличения содержания смол в жидких продуктах. Увеличение продолжительности крекинга битума КБ до 100 минут способствует, в первую очередь, разрушению сернистых соединений в смолах (на 0,46 %) и попаданию их в состав масел, содержание серы, где на 0,36 % мас. больше по сравнению с крекингом в течение 60 минут. При повышении времени крекинга до 120 минут происходит глубокая деструкция всех компонентов битума, а также серосодержащих компонентов в их составе: снижается содержание серы в маслах, смолах и асфальтенах на 0,68, 0,68 и 0,17 % мас. по сравнению с исходным битумом.

Таблица 3.4 – Содержание серы в жидких продуктах крекинга битума Кармальского и Ашальчинского месторождений при 450 ºС

Образец	Содержание серы, % мас. в			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
КБ (исх)	2,01	1,31	0,33	3,61
60 минут	1,56	1,48	0,29	3,33
100 минут	1,92	0,85	0,31	3,08
120 минут	1,33	0,63	0,16	2,12
АБ (исх)	2,60	1,46	0,60	4,67
60 минут	2,23	1,10	0,52	3,85
100 минут	2,19	1,02	0,50	3,71
120 минут	2,15	0,96	0,50	3,61

В битуме АБ прослеживается следующая зависимость при увеличении продолжительности крекинга: монотонное снижение содержания серы в маслах, смолах и асфальтенах. Максимальное снижение наблюдается в смолах – 0,50 % мас. от

исходных 1,46 %.

Исходя из полученных данных (таблицы 3.1, 3.2, 3.3 и 3.4), была выбрана оптимальная продолжительность крекинга природных битумов – 100 минут, при которой образуется максимальное количество легких фракций, в большей степени снижается количество серы и побочных продуктов (газа и кокса).

Для объяснения протекающих реакций в процессе крекинга природных битумов был проведен хроматографический анализ газов. Из данных таблицы 3.5 видно, что состав газообразных продуктов различается для исследованных битумов, при этом преобладающим газообразным продуктом крекинга для КБ является метан, а для ашальчинского серусодержащие газы Высокий выход CO_2 при крекинге КБ по сравнению с ашальчинским указывает на глубокую деструкцию углеводородов с образованием кокса. Также для КБ наблюдается больший выход этана и пропана в 4 и 3 раза соответственно, по сравнению с ашальчинским битумом. Больший выход алкенов при крекинге КБ обусловлен реакциями разрыва связи углерод-углерод:

$R_1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} \rightarrow R_1'\text{-}CH_3^{\bullet} + CH_2{=}CH_2$,

которые, по всей видимости, протекает медленнее в битуме АБ, в котором низкое атомное отношении Н/С и меньше алифатических структур.

Таблица 3.5 – Состав газообразных продуктов крекинга кармальского (КБ) и ашальчинского (АБ) битумов (450 ºС, 100 минут)

Объект	КБ	АБ
Выход газообразных продуктов, % мас.	1,7	1,0
Содержание, % мас.:		
Σ серусодержащих газов	25,0	68,6
H_2	1,4	3,1
CO_2	6,8	0,8
CH_4	54,2	21,1
C_2H_6	4,6	1,1
C_3H_8	2,8	0,8
C_3H_6	2,5	0,0
и-C_4H_{10}	2,0	0,2
н-C_4H_{10}	0,4	2,3
и-C_5H_{12}	0,2	0,9
н-C_5H_{12}	0,2	1,1
S-содержащие газы: H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, SO_2		

Больший выход водорода при крекинге АБ свидетельствует о протекании реакций дегидрирования и ароматизации, а высокие выходы н-бутанов и н-пентанов

обусловлены исходным строением АБ. В состав серусодержащих газов входит сероводород и следовые количества метил- и этилмеркаптанов.

Для установления основных направлений деструкции высокомолекулярных компонентов был проведен структурно-групповой анализ смол и асфальтенов исходных битумов и продуктов их крекинга. Как было описано выше, в качестве оптимальных условий крекинга взяты 450 ºС и 100 минут, при которых образуется дополнительные количества легких фракций, снижается количество серы и наблюдаются низкие выходы побочных продуктов (газа и кокса). В таблице 3.6 представлены основные расчетные параметры усредненных молекул.

Усредненная молекула асфальтенов битума Кармальского месторождения имеет ММ 1921 а.е.м., содержит – 130 атомов С и – 157 Н, в том числе – 15 ароматических и 9 нафтеновых колец, которые образуют четыре структурных блока. Атомное отношение Н/С составляет всего 1,23, а фактор ароматичности равен f_a = 43,1. Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе средней молекулы: 2 атомов кислорода, 4 серы и 3 азота. Число атомов углерода в алифатических фрагментах высоко и равно 35 атомам.

Согласно данным структурно-группового анализа средняя молекула асфальтенов битума Ашальчинского месторождения имеет ММ 1285 а.е.м., состоит из 84 атомов С и 92 Н. Углеродный каркас практически наполовину состоит из ароматических структур (f_a = 44,3), на что также указывает низкое атомное отношение Н/С – 1,11 и низкое число $C_п$ = 6,5. Средняя молекула состоит из 20 колец, в т.ч. 10 ароматических и 10 нафтеновых, образующих 3 блока. Количество гетероатомов в составе средней молекулы: 3 атомов кислорода, 4 серы и 2 азота.

Из приведенных характеристик средних молекул видно, что исходные асфальтены различаются значительно: по количеству гетероатомов в средней молекуле (в ашальчинском битуме больше кислорода и меньше азота), по количеству ароматических колец (в кармальском битуме больше на 5) и количеству углерода в алифатических фрагментах (в кармальском битуме больше на 28 атомов).

Средняя молекула смол КБ имеет ММ 743 а.е.м и состоит из 50 атомов С и 63 Н. Молекулы смол состоят из 2 блоков, которые образует 13 циклов – 4 ароматических и 9 нафтеновых. Фактор ароматичности равен 31,1 %, а $C_п$ равен 6 атомам. Количество гетероатомов в структуре усредненной молекулы: по 1 атому азота и серы и 2

кислорода.

Усредненная молекула исходных смол АБ (ММ 640 а.е.м.) состоит из 42 атомов С и 54 Н. Молекула состоит из 7 колец – 4 ароматических и 3 нафтеновых, которые образуют 2 блока. Фактор ароматичности равен 40,4 %, а количество атомов углерода в алифатических фрагментах – 13. Количество гетероатомов в составе молекулы, как и в смолах КБ составляет, 2 атома кислорода и по 1 азота и серы.

Таблица 3.6 – Структурно-групповые параметры молекул исходных смол и асфальтенов ашальчинского и кармальского битумов и продуктов их крекинга при 450 ºС и продолжительности 100 минут

Параметры средних молекул		Асфальтены				Смолы			
		АА	ААК	АК	АКК	СА	САК	СК	СКК
Содержание в битуме, % мас.		6,2	7,3	5,2	5,4	26,2	19,7	24,5	17,9
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1390	1921	1668	640	678	743	768
Элементный состав:	C	78,1	78,5	81,2	80,4	79,0	80,3	80,2	80,8
	H	7,2	7,0	8,3	8,7	8,5	8,9	8,6	8,0
	N	1,6	1,6	2,2	2,1	1,5	1,5	1,2	1,6
	S	9,7	6,9	6,5	4,7	5,6	5,6	5,2	4,7
	O	3,5	6,0	1,8	4,1	5,4	3,7	4,8	4,9
Отношение Н/С		1,11	1,07	1,23	1,30	1,29	1,33	1,29	1,19
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	91,0	130,1	111,7	42,1	45,3	49,7	51,7
	H	91,7	96,4	157,4	143,6	54,0	60,0	63,4	60,8
	N	1,5	1,6	3,1	2,5	0,7	0,7	0,6	0,9
	S	3,9	3,0	3,9	2,5	1,1	1,2	1,2	1,6
	O	2,8	5,2	2,2	4,2	2,2	1,6	2,2	2,4
Кольцевой состав:	$K_о$	19,6	19,7	24,3	21,2	7,1	8,0	10,7	11,6
	$K_а$	9,7	11,7	14,7	10,8	4,1	4,0	3,8	5,0
	$K_{нас}$	9,9	8,0	9,6	10,4	3,0	4,1	6,9	6,6
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,21	0,21	0,26	0,24	0,22	0,21	0,19
Число блоков в молекуле, ma		2,9	3,2	4,0	6,6	1,7	1,7	1,7	1,9
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_а$		0,54	0,47	0,54	0,36	0,54	0,56	0,63	0,57
Распределение атомов С, %:	$f_а$	44,4	49,9	43,1	54,0	40,4	35,2	31,1	39,3
	$f_н$	47,8	35,3	29,9	25,5	23,9	36,5	56,7	51,9
	$f_п$	7,8	14,8	26,9	20,6	35,7	28,2	12,2	8,8
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	45,4	56,1	60,3	17,0	16,0	15,5	20,3
	$C_н$	40,0	32,1	39,0	28,4	11,8	16,6	28,2	26,8
	$C_п$	6,5	13,4	35,0	23,0	13,4	12,8	6,1	4,6
	C_α	12,8	13,8	19,4	16,8	6,7	6,6	7,2	8,3
	C_γ	4,2	3,7	7,8	5,3	2,3	4,0	3,8	3,3
Асфальтены: АА, АК – исходные и ААК, АКК – продуктов крекинга; с*молы:* СА, СК – исходные и САК, СКК – продуктов крекинга ашальчинского и кармальского битумов									

Основными различиями смол ашальчинского от кармальского битумов являются:

содержание углерода в алифатических фрагментах (больше на 7 атомов в ашальчинском битуме), и отношение ароматических к нафтеновым кольцам (в ашальчинском 1,37, в кармальском 0,55).

Крекинг КБ приводит к изменениям структуры молекул асфальтенов. ММ уменьшается до 1668 а.е.м., количество атомов С и Н снижается на 18 и 23 соответственно. В молекуле снижается количество колец на 3, за счет ароматических (уменьшается на 4), а нафтеновые кольца увеличиваются на 1, количество структурных блоков возрастает с 4 до 7. Количество атомов углерода в алкильных фрагментах ($C_п$) уменьшается на 12, фактор ароматичности увеличивается на 11 %. Крекинг приводит к изменению содержания гетероатомов: количество атомов серы снижается на 2, азота на 1, а кислорода увеличивается на 2.

Крекинг АБ приводит к увеличению молекулярной массы асфальтенов до 1390 а.е.м. (на 105), при этом увеличивается количество атомов С и Н на 7 и 4, соответственно. Общее количество колец в молекуле не изменяется, но при этом протекают реакции ароматизации, вследствие чего количество ароматических колец увеличивается на 2 за счет нафтеновых, число которых снизилось на 2. Увеличивается количество атомов углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) на 7 атомов. Количество гетероатомов в усредненной молекуле асфальтенов АБ после крекинга меняется: количество атомов серы снижаются на 1, а кислорода увеличиваются на 2.

ММ смол КБ увеличивается до 768 а.е.м., содержание атомов С возрастает на 2, а Н уменьшается на 2. Количество колец увеличивается на 1 за счет ароматического, в результате фактор ароматичности становится больше на 8 %. Количество углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) снижается на 1 атом, количество гетероатомов не изменяется.

Усредненная молекула смол продуктов крекинга АБ претерпевает изменения: увеличивается ММ с 640 до 678 а.е.м. за счет увеличения атомов С и Н на 3 и 6, соответственно. Количество колец увеличивается на 1 за счет нафтеновых колец, вследствие этого, $f_а$ снижается на 5 %. Количество атомов углерода остается равным 13, а в составе гетероатомов содержание кислорода снижается на 1 атом.

При термолизе битумов протекают радикально-цепные реакции распада и поликонденсации. В приведенной на рисунке 3.1 схеме превращения компонентов битума [9,117] маршруты k_2, k_3, k_4, k_6, k_8 и k_9 являются реакциями распада

высокомолекулярных компонентов с образованием соединений с меньшей молекулярной массой, а маршруты k_1, k_5, k_7 и k_{10} – реакции поликонденсации.

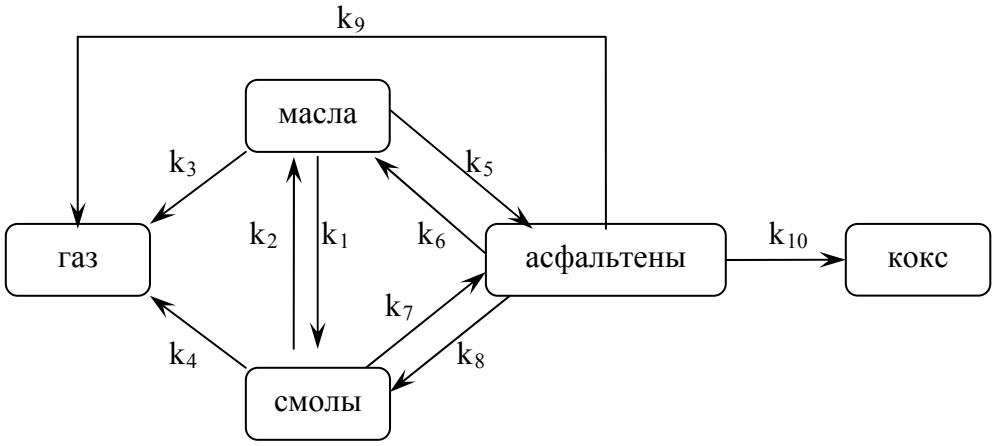


Рисунок 3.1 – Формализованная схема термических превращений компонентов битумов [9,117]

На основе предложенного формализованного механизма процесса термолиза была составлена кинетическая модель [9,117]:

$$\frac{dC_{газ}}{dt} = k_3 C_{масла} + k_4 C_{смолы} + k_9 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{масла}}{dt} = -k_1 C_{масла} + k_2 C_{смолы} - k_3 C_{масла} - k_5 C_{масла} + k_6 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{смолы}}{dt} = k_1 C_{масла} - k_2 C_{смолы} - k_4 C_{смолы} - k_7 C_{смолы} + k_8 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{асфальтены}}{dt} = k_5 C_{масла} - k_6 C_{асфальтены} + k_7 C_{смолы} - k_8 C_{асфальтены} - k_9 C_{асфальтены} - k_{10} C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{кокс}}{dt} = k_{10} C_{асфальтены}$$

Из представленных данных (таблица 3.7) видно, что при крекинге КБ наибольшие константы скоростей характерны для реакций маршрутов k_{10} – коксообразование, k_2 – деструкция смол с образованием масел, k_1 – конденсация масел с образованием смол и k_3 –деструкция масел с образованием газообразных продуктов. Наименьшие константы скоростей имеют реакции конденсации масел k_5 с образованием асфальтенов и деструкции асфальтенов k_6, k_8 и k_9 с образованием смол, масел и газа.

При крекинге АБ достаточно высокой является константа скорости k_2 – реакция образования масел из смол, имеет значение такое же, как и в кармальском битуме. Однако при этом существенно различаются константы (k_{10}) – образование кокса из

асфальтенов (в 2 раза меньше), (k_9) – образование газообразных продуктов и асфальтенов (в 4 раза меньше) и (k_3) – образование газа из масел (меньше в 5 раз).

Таблица 3.7 – Константы скоростей реакций крекинга битумов кармальского и ашальчинского месторождений (450 ºС)

Образец	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей (мин-1)									
КБ	$7{,}5\cdot10^{-4}$	$7{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$7{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-3}$
АБ	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-5}$	$4{,}1\cdot10^{-3}$

Для данных битумов константы скоростей реакции можно выстроить ряд по «доминированию» реакций:

КБ – $k_{10} > k_2 > k_3 > k_1 > k_7 > k_4 > k_5 > k_8 > k_6 > k_9$;

АБ – $k_2 > k_{10} > k_1 > k_7 > k_4 > k_5 > k_3 > k_8 > k_6 > k_9$.

Исходя из представленного ряда для битума КБ и ранее описанных результатов, можно сделать предположение, что при крекинге достаточно легко образуется кокс из асфальтенов, обусловленное их строением, в первую очередь, содержанием ароматических колец и углерода в алифатических фрагментах. Алкильные цепочки отрываются от молекул, образуя ароматические структуры, склонные к коксообразованию. Далее разрушаются молекулы смол (k_2) с образованием би- и триароматических компонентов, входящие в состав масел. При крекинге образуются значительные количества газообразных продуктов, в основном которые образуется из масляных компонентов, и, по данным таблицы 3.5 видно по выходу метана, этана и пропана, что в первую очередь отрываются метильные радикалы, а далее этильные и пропильные. Исходя из данных таблицы 3.2 и достаточно быстрой реакции k_1, можно предположить, что смолы из масел образуются из полиароматических компонентов, содержание которых снижается, а общее количество колец в смолах увеличиваеться за счет ароматических колец.

Из значений констант скоростей реакций для битума АБ видно, что наиболее быстро протекает реакция деструкции смол (k_2) с образованием биароматических компонентов, входящих в состав масел. Также одной из основных реакций крекинга данного битума является коксообразование. Почти полное отсутствие алифатических фрагментов в молекулах асфальтенов приводит к ароматизации нафтеновых колец. Образуется также «коксоподобная» молекула, которая значительно легко преобразуется в кокс. Однако предположительным объяснением того, что крекинг данного битума не

приводит к значительному облегчению жидких продуктов крекинга, является константа скорости k_1, которая достаточно велика, и из данных таблицы 3.2 видно, что смолы образуются из три- и полиароматических компонетов. Стоит отметить, что для обоих битумов наиболее медленно протекающими реакциями являются реакции деструкции асфальтенов – k_8, k_6, k_9.

На рисунках 3.2 и 3.3 представлены наиболее вероятные схемы деструкции смол кармальского и ашальчинского битумов с образованием компонентов масел. Из рисунка 3.2 видно, что смолы КБ предположительно разрушаются по пути разрыва связи С-С (путь А), образуя 2 молекулы входящих в состав масел в виде биароматических соединений, содержащих в своем составе серу (таблицы 3.2 и 3.3). Исходя из данных, представленных в таблице 3.2, также вследствие прироста три- и полиароматических соединений, содержащих в своем составе серу, будут протекать реакции дегидрирования молекул, образованных по направлению (А). По пути (Б) молекула образует, как три- так и полиароматические компоненты, однако эта реакция протекает значительно медленнее, чем реакция, идущая по пути (В). Реакция (В) (дегидрирование) с образованием триароматичих компонентов, протекает быстрее вследствие наличия атома серы в составе молекулы, образованной по пути (А), что также согласуется с данными, описанными ранее.

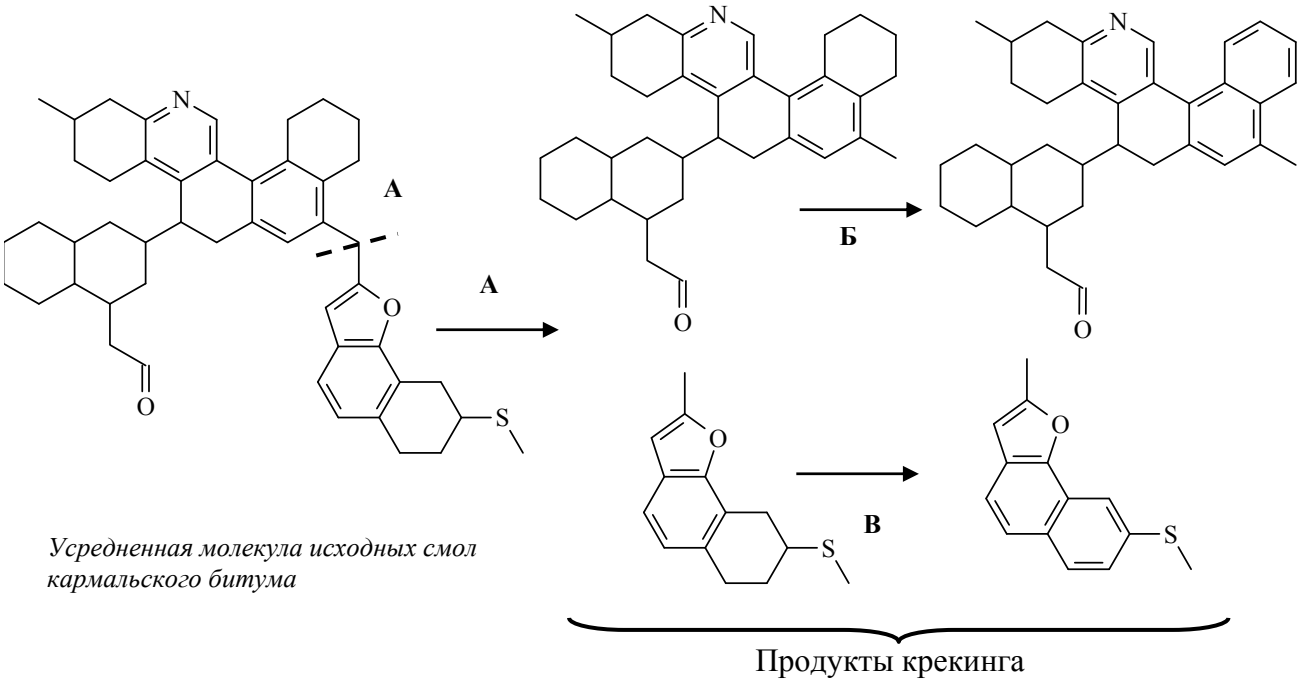


Рисунок 3.2 – Предположительная схема процесса крекинга кармальского битума

Для смол АБ (рисунок 3.3), исходя из данных структурно-группового анализа и группового состава масел, характерна деструкция смол по пути (А) с образованием двух

биароматических молекул. Как следует из данных таблицы 3.2, наблюдаются небольшие увеличения содержания моноароматических соединений, что указывает на процессы дегидрирования нафтеновых колец в составе насыщенных компонентов или гидрирования биароматических компонентов, образовавшихся вследствие деструкции смол с образованием моноарооматических соединений.

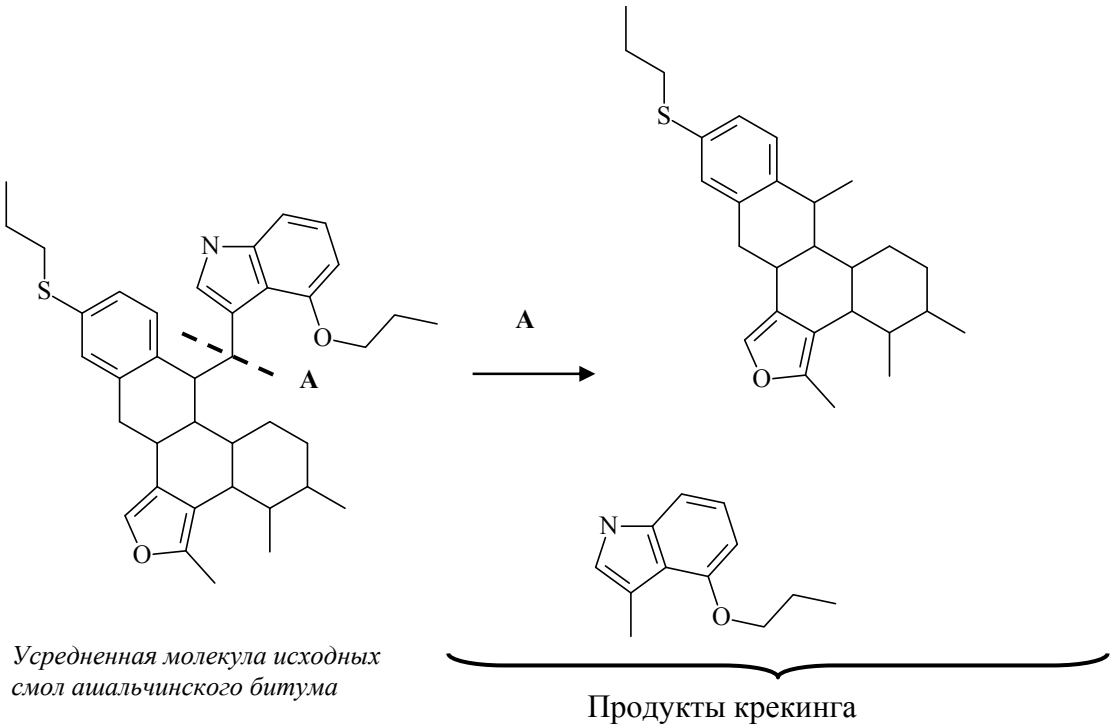


Рисунок – 3.3 Предположительная схема процесса крекинга ашальчинского битума

Таким образом, показано, что состав продуктов термообработки зависит от химического состава природных битумов, то есть наличие тех или иных фрагментов в составе молекул смол и асфальтенов будут влиять на протекающие реакции по разному. Кармальский и ашальчинский битумы, как ранее было показано (таблица 3.6), основное различие между собой имеют в составе структур смол и асфальтенов. Кармальский битум имеет в своем составе асфальтены с большим содержанием колец (в том числе ароматических) и алифатических фрагментов, в то время как в ашальчинском битуме асфальтены содержат алифатических фрагментов в 6 раз меньше, а соотношение ароматических колец к нафтеновым равно 1 (в кармальском – 1,5). Эти характеристики влияют на выходы газа и кокса (таблица 3.7) из асфальтенов.

Также в кармальском битуме более высокое отношение Н/С =1,72, что указывает на наличие в составе битума значительного количества насыщенных структур (алифатических и нафтеновых) в составе масел, а в ашальчинском – 1,51, следовательно в его составе большее количество ароматических структур. Вследствие этого из масел

АБ несколько легче образовываются смолистые компоненты, чем из КБ, что подтверждается константой скорости k_1.

3.2 Крекинг ашальчинского битума в проточном режиме

Так как в промышленности практически все процессы переработки проводятся в проточных режимах, были проведены эксперименты по крекингу битума на лабораторном стенде в проточном режиме для исследования влияния вывода продуктов крекинга из реакционной зоны и давления. Для этого был выбран битум ашальчинского месторождения вследствие того, что в автоклаве он крекируется значительно хуже, чем кармальский.

В таблице 3.8 представлены данные компонентного и фракционного состава жидких продуктов крекинга битума АБ в проточной установке. При скорости подачи сырья, равной 0,5 $ч^{-1}$, и давлении 20 атм, наблюдается глубокая деструкция высокомолекулярных компонентов битума с образованием легких компонентов. Содержание смол и асфальтенов снизилось на 85,0 и 50,0 % отн., масел увеличилось на 2,3 %, а выход газа и кокса составил 19,2 и 3,6 % мас. соответственно. Увеличение давления до 40 и 60 атм. при постоянной объемной скорости подачи сырья приводит к замедлению реакций образования газа (12,8 и 11,5 %) и масел (66,9 и 62,9 %), деструкции смол (9,6 и 11,0 %), увеличению количества асфальтенов 1,8 и 5,5 % и кокса 8,9 и 10,1 % мас. в продуктах соответственно.

Увеличение скорости подачи сырья до 1,0 $ч^{-1}$ приводит к изменению состава продуктов крекинга. При давлении 20 атм выход кокса и газа составляет 4,7 и 9,2 % соответственно, повышение давления до 60 атм. приводит к увеличению выхода кокса с 4,7 до 5,2 % и снижению газа с 9,2 до 0,3 % мас. Содержание масел в жидких продуктах крекинга увеличивается, смолисто-асфальтеновых компонентов снижается более чем на 50 % при давлениях 20 и 40 атм., и при давлении 60 атм. на 35 % отн.

Таким образом, установлено, что давление значительно влияет на состав получаемых продуктов. Увеличение давления позволяет снизить выход газообразных продуктов и смещает реакцию в сторону образования кокса. Также увеличение давления способствует снижению глубины деструкции высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) с образованием масляных компонентов. Увеличение скорости подачи сырья приводит к меньшей деструкции смол и асфальтенов, а также к большим выходам

масляных компонентов. Вероятно, это обусловлено более быстрым выводом продуктов крекинга из реакционной зоны, что способствует меньшей деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и не позволяет значительным количествам масел подвергаться крекингу.

При обеих скоростях подачи сырья (V = 0,5 и 1,0 $ч^{-1}$) и увеличения давления с 20 до 60 атм. наблюдается снижение выхода бензиновых фракций и увеличивается дизельных, при этом температура начала кипения жидких продуктов возрастает.

Таблица 3.8 – Фракционный и вещественный составы продуктов крекинга Ашальчинского месторождения в проточном режиме

Образец	$T_{н.к.}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
Исходный	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
Температура 450 ºС, скорость подачи сырья V = 0,5 $ч^{-1}$									
60 атм	69	26,0	28,4	24,0	61,9	11,0	5,5	10,1	11,5
40 атм	61	29,2	25,7	23,4	66,9	9,6	1,8	8,9	12,8
20 атм	45	43,1	18,3	15,9	69,9	4,3	3,0	3,6	19,2
Температура 450 ºС, скорость подачи сырья V = 1 $ч^{-1}$									
60 атм	98	18,1	32,7	43,7	73,5	14,5	6,5	5,2	0,3
40 атм	84	20,1	29,9	40,9	75,5	10,2	5,2	5,0	4,1
20 атм	75	21,6	26,3	38,4	69,9	9,2	5,9	4,7	9,2

При скорости подачи сырья V = 0,5 $ч^{-1}$ и давлении 60 атм. наблюдается увеличение выхода фракций нк–200 ºС и 200–360 ºС на 21,4 и 0,5 % мас. соответственно. Снижение давления до 40 атм. приводит к снижению температуры начала кипения жидких продуктов на 48 ºС и увеличению выхода бензиновых на 24,6 % и снижению дизельных фракций на 2,2 % мас. При давлении в реакторе 20 атм. наблюдается максимальный выход фракций, выкипающих до 360 ºС (28,9 % мас.).

Увеличение скорости подачи сырья приводит к меньшим выходам дистиллятных фракций. Максимальное количество фракций нк-360 ºС наблюдается при давлении 60 атм – 18,3 % мас. При уменьшении давления в реакторе до 40 атм наблюдается прирост легкокипящих фракций на 17,5 %, а при давлении 20 атм. – прирост бензиновых фракций на 17,0 % и убыль дизельных на 1,6 % мас.

Увеличение давления в реакторе уменьшает выход бензиновых фракций и увеличивает дизельных. Увеличение скорости подачи сырья существенно замедляет реакции образования компонентов бензиновых фракций и деструкцию фракций, выкипающих в пределах 200–360 ºС. Это обусловлено протеканием вторичных реакций

разрушения масел (при скорости подачи сырья 0,5 $ч^{-1}$) с образованием дополнительного количества фракций, выкипающих до 360 ºС, а увеличение давления замедляет реакции распада компонентов с образованием легкокипящих компонентов.

Таблица 3.9 – Содержание серы в жидких продуктах и маслах

Образец	Плотность, г/см^3	Содержание серы % мас	
		В жидких продуктах крекинга	В маслах
Исходный	0,9781	4,74	3,70
Температура 450 ºС, скорость подачи сырья V = 0,5 $ч^{-1}$			
60 атм, 0,5 $ч^{-1}$	0,9341	3,11	2,88
40 атм, 0,5 $ч^{-1}$	0,9002	2,90	2,41
20 атм, 0,5 $ч^{-1}$	0,8730	2,41	2,06
Температура 450 ºС, скорость подачи сырья V = 1 $ч^{-1}$			
60 атм, 1 $ч^{-1}$	0,9412	3,21	2,74
40 атм, 1 $ч^{-1}$	0,9394	3,08	2,56
20 атм, 1 $ч^{-1}$	0,9326	2,99	2,48

Для установления качества получаемых жидких продуктов в процессе крекинга в проточном режиме была определена плотность жидких продуктов крекинга, а также содержание серы в них и выделенных из них масел. Из таблицы 3.9 видно, что при скорости подачи сырья 1,0 $ч^{-1}$ и давлении 60 атм. снижается содержание серы в жидких продуктах крекинга и в маслах на 1,53 и 0,96 % мас. соответственно. При снижении давления в реакторе достигается уменьшение содержания серы, как в жидких продуктах крекинга, так и в маслах за счет ускорения реакций деструкции компонентов битума с образованием побочных продуктов – газа и кокса. Выход газообразных продуктов увеличивается на 8,9 % мас. Плотность получаемого продукта при 60 атм. снизилась по сравнению с исходным битумом с 0,9781 до 0,9412 и при понижении давления с 60 до 20 атм с 0,9412 до 0,9326 г/см^3.

Уменьшение скорости подачи сырья приводит к существенным изменениям состава получаемых продуктов крекинга. При 60 атм и скорости подачи сырья 0,5 $ч^{-1}$ плотность жидких продуктов ниже, чем при V = 1,0 $ч^{-1}$ (0,9341), а дальнейшее снижение давления в реакторе до 40 и 20 атм. приводит к уменьшению плотности до 0,9002 и 0,8730 г/см^3. Это указывает на значительное обогащение продуктов крекинга легкокипящими фракциями и снижение высокомолекулярных компонентов. Содержание серы в жидких продуктах крекинга при 60 атм. и маслах снизилось на 1,63 и 0,82 % мас. соответственно. Снижение давления до 40 атм. позволяет значительно снизить содержание серы в маслах и жидких продуктах на 0,47 и 0,21 %. по сравнению с

продуктами, полученными при 60 атм, и на 1,29 и 1,84 % мас. по сравнению с исходным битумом. При минимальном рабочем давлении (20 атм) и скорости подачи сырья 0,5 $ч^{-1}$ наблюдается максимальное снижение серы в жидких продуктах и маслах – на 2,33 и 1,64 % мас.

Таким образом, установленно, что крекинг битума в проточном режиме и разном давлении приводит к значительной деструкции смолисто–асфальтеновых компонентов с образованием большего количества бензиновых фракций. Понижение давления позволяет увеличить глубину деструкции высокомолекулярных компонентов, выход фракций, выкипающих до 360 ºС, и повысить качества получаемых продуктов (снизить плотность и содержание серы). Уменьшение скорости подачи сырья позволяет добиться максимального разрушения смолисто–асфальтеновых компонентов с образованием наибольшего количества бензиновых фракций с минимальным значением плотности и содержания серы в продуктах.

3.3 Крекинг природных битумов, предварительно обработанных озоном

Исследованные битумы характеризуется высоким содержанием смол – 26 и 24 % мас., содержащих в своем составе значительное количество гетероатомов и ароматических соединений. Известно, что озон активно взаимодействует с ароматическими и серосодержащими соединениями [128]. Продукты озонирования легко разрушаются при температурах выше 120 ºС. Они способны играть роль инициаторов радикально-цепных реакций, в том числе процессов крекинга высококипящих компонентов битумов. Вследствие этого проведены эксперименты по термическому крекингу битумов, предварительно обработанных озоном. Установлено, что оптимальным количеством озона для предварительной обработки битумов является 6 г/кг битума [133].

Термолиз предварительно озонированного битума Кармальского месторождения в течение 60 минут способствует меньшему выходу газа (0,5 %) по сравнению с крекингом необработанного битума (таблица 3.1), а выход кокса составил 1,6 % (что на 0,6 % мас. больше). Увеличение продолжительности термического воздействия на предварительно озонированный битум до 100 и 120 минут приводит к незначительному увеличению образования газа на 0,3 % в обоих случаях, а выход кокса увеличился до 1,9 %. Выходы газа и кокса значительно ниже, чем при крекинге необработанного озоно-

кислородной смесью битума. По всей видимости, продукты, образующиеся при обработке битума озоно-кислородной смесью, способствуют замедлению реакций газо- и коксообразования.

При крекинге предварительно озонированного АБ в течение 60 минут образуется газ – 0,6 % (что ниже на 0,2 %, чем при крекинге битума без обработки озоном) и кокс – 0,6 % мас., что ниже, чем при крекинге не обработанного озоном битума на 0,5 % мас. (таблицы 3.1 и 3.10). Увеличение продолжительности термического воздействия на предварительно озонированный битум до 100 и 120 минут способствует значительному увеличению образования газа (6,4 и 9,6 %) и кокса (3,9 и 4,6 % мас.) по сравнению с термокрекингом без обработки озоном (таблица 3.1). В случае крекинга предварительно озонированного АБ по сравнению с крекингом не обработанного битума, напротив, ускоряются реакции газо- и коксообразования. По всей видимости, в составе АБ содержится значительное количество структур, которые активно взаимодействуют с озоном, и при крекинге полученные продукты разрушаются с образованием газа и кокса (таблица 3.10).

Предварительное озонирование природного битума КБ с последующим крекингом в течение 60 минут позволяет увеличить выход масляных компонентов и асфальтенов на 8,7 и 0,2 % соответственно. Высокий прирост масел объясняется высокой деструкцией смолистых соединений – 45,0 % отн. С увеличением продолжительности крекинга озонированного битума Кармальского месторождения до 100 и 120 минут возрастает степень деструкции смол до 59,2 и 61,2 % отн. соответственно, за счет чего увеличивается выход масел и асфальтенов по сравнению с исходным битумом и крекингом не обработанного битума в этих же условиях.

Крекинг в течение 60 минут озонированного природного битума (АБ) приводит к незначительному приросту выхода масляных компонентов и асфальтенов на 1,5 и 1,3 % соответственно за счет деструкции смол – 15,2 % отн. Данные выходы схожи с термообработкой неозонированного битума АБ в этих условиях. При повышении времени процесса крекинга до 100 и 120 минут предварительно обработанного озоном сырья (АБ) достигаются значительные изменения в составе жидких продуктов. Разрушение смолистых компонентов в течение 100 минут достигает 56,1 % и 63,3 % отн. в течение 120 минут, что выше, чем при крекинге необработанного озоном битума. Содержание масел увеличивается на 3,1 % для времени крекинга 100 минут (что выше

на 0,5 %, чем при крекинге неозонированного битума) и на 1,1 % мас. для 120 минут (что ниже на 0,2 % по сравнению с крекингом необработанного озоном битума).

Таблица 3.10 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга предварительно озонированных кармальского и ашальчинского битумов

Образец	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
КБ (исх)	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
АБ (исх)	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
Крекинг – 450 °С, 60 мин									
КБ	85	7,5	36,1	54,3	79,0	13,5	5,4	1,6	0,5
АБ	91	5,7	30,0	63,1	69,1	22,2	7,5	0,6	0,6
Крекинг – 450 °С, 100 мин									
КБ	76	12,7	39,1	45,5	81,8	10,0	5,5	1,9	0,8
АБ	80	13,7	33,1	42,9	70,7	11,5	7,5	3,9	6,4
Крекинг – 450 °С, 120 мин									
КБ	70	15,3	37,5	44,2	81,7	9,5	5,8	1,9	1,1
АБ	65	18,4	28,3	39,1	68,7	9,6	7,5	4,6	9,6

По данным фракционного состава, представленного в таблице 3.10, видно, что предварительная обработка озоном и последующий крекинг битума Кармальского и Ашальчинского месторождений в течение 60 минут позволяет снизить температуру начала кипения жидких продуктов на 26 и 18 ºС, что больше, чем при крекинге необработанных озоном битумов в этих условиях. При этой продолжительности процесса прирост фракций нк-360 ºС для битума КБ составляет 2,3 %, а АБ – 3,2 % мас. При 100 минутах крекинга температура начала кипения снизилась на 35 ºС для битума КБ, при этом содержание фракций нк-200 ºС и 200-360 ºС увеличилось на 6,0 и 4,5 % мас. В случае битума АБ при 100 минутах крекинга наблюдается снижение температуры начала кипения на 29 ºС и увеличение содержания фракций, выкипающих в интервале нк-200 – 9,1 % и 200-360 ºС – 5,2 % мас. Эти выходы значительно выше, чем при крекинге неозонированного АБ.

При продолжительности крекинга КБ 120 минут наблюдается снижение температуры начала кипения жидких продуктов на 41 ºС (это снижение больше на 2 ºС, чем при крекинге неозонированного битума в этих условиях) и увеличение содержания фракций, выкипающих до 360 ºС, на 11,5 %, что на 3,4 % мас. выше, чем при крекинге необработанного озоном битума (таблица 3.1). Данные, представленные в таблице 3.10, указывают на то, что при предварительной обработке озоном с последующим крекингом

битума АБ достигается снижение температуры начала кипения на 44 ºС при 120 минутах, что на 38 ºС ниже, чем при крекинге битума необработанного озоно-кислородной смесью в этих условиях. Прирост бензиновых и дизельных фракций составил 13,8 и 0,4 % мас., что значительно выше, чем в битуме КБ (таблица 3.1 и 3.10) и при крекинге необработанного озоном битума АБ.

Для установления изменения группового состава масляных компонентов битумов был определен групповой анализ масел (таблица 3.11). При крекинге предварительно озонированого КБ в течение 60 минут происходит разрушение полиароматических структур на 7,0 % и увеличение би- и триароматических соединений на 7,6 и 9,0 % мас. Увеличение продолжительности крекинга до 100 минут приводит к увеличению содержания насыщенных, би- и триароматических соединений на 2,1, 7,3 и 5,9 % соответственно, а также к деструкции полиароматических структур на 4,0 % мас. При крекинге озонированного КБ в течение 120 минут достигается увеличение содержания насыщенных, би- и триароматических соединения на 2,4, 7,2 и 5,1 % соответственно, частичная деструкция полиароматических компонентов на 3,8 % мас. по сравнению с исходным битумом.

Таблица 3.11 – Углеводородный состав жидких продуктов крекинга кармальского и ашальчинского предварительно обработанных озоном битумов (450 ºС)

Объект, мин	Выход масел, % мас.	Содержание в жидких продуктах, % мас.				
		Нас.	Моно-	Би-	Три-	Поли-
КБ (исх)	70,3	24,9	9,3	5,8	18,2	12,1
60 минут	79,0	24,2	9,1	13,4	27,2	5,1
100 минут	81,9	27,0	9,6	13,1	24,1	8,1
120 минут	81,7	27,3	9,8	13,0	23,3	8,3
АБ (исх)	67,6	22,2	17,0	7,4	12,3	8,7
60 минут	69,1	24,1	18,5	8,0	13,9	4,6
100 минут	70,7	23,4	17,3	8,7	10,7	10,6
120 минут	68,7	21,2	16,6	9,5	9,3	12,4

Увеличение продолжительности крекинга с 60 до 120 минут озонированного битума способствует увеличению насыщенных, моно- и полиароматических структур и снижению би– и триароматических структур, тогда как при крекинге не обработанного озоном битума есть точка при 100 минутах, при которой наблюдаются максимальные значения насыщенных, би- и триароматических соединений. По всей видимости, более глубокое разрушение смол с минимальными выходами газа и кокса озонированного

битума приводит к увеличению масляных компонентов за счет насыщенных, моно- и биароматических структур.

Предварительное озонирование битума АБ и последующий крекинг в течение 60 минут приводит к деструкции полиароматических структур – на 4,1 % и незначительному приросту всех остальных групп соединений УВ. При увеличении продолжительности термообработки предварительно обработанного озоном битума АБ до 100 минут наблюдается деструкция триароматических структур на 1,6 % мас. и увеличение всех остальных групп УВ. Крекинг озонированного АБ (продолжительность 120 минут) способствует возрастанию выхода масел на 1,1 % мас. Наблюдается увеличение содержания би- и полиароматических компонентов на 2,1 и 3,7 % соответственно при разрушении триароматических соединений 3,0 % мас. относительно исходного битума.

Таким образом, обработка озоном битума с последующим крекингом (при увеличение продолжительности крекинга) приводит к приросту би- и полиароматических структур и снижению насыщенных, моно- и триароматических структур. При этих же условиях (таблица 3.2) по сравнению с крекингом необработанного озоном битума изменилась зависимость образования моно- и полиароматических структур.

Из данных, представленных в таблице 3.11, видно, что предварительная обработка озоно-кислородной смесью битумов с последующим крекингом приводит к изменению зависимости образования моноароматических структур для обоих битумов, вероятно за счет изменения направленности деструкции компонентов битума. Также для обоих объектов наблюдаются схожие зависимости для три- и полиароматических структур.

Для установления зависимостей изменения содержания серы в процессе крекинга от продолжительности крекинга и в сравнении обработанных озоном битумов с не обработанными определялось её содержания в группах УВ, выделенных из масел (таблица 3.12). Крекинг озонированного КБ в течение 60 минут приводит к снижению общей серы в составе масел на 0,14 % мас., тогда как в случае АБ содержание серы снижается на 0,83 % мас. Для обоих битумов при этой продолжительности крекинга зависимости схожи, единственное различие – это содержание серы в триароматических структурах. Для битума КБ содержание серы в них растет, а для битума АБ – падает. Это обусловлено более значительным приростом триароматических соединений в

составе масел битума КБ (таблица 3.11). Данная зависимость в битуме КБ также отличается от зависимостей, описанных выше для термообработки неозонированного битума (таблица 3.3).

Таблица 3.12 – Содержание серы в группах УВ, выделенных из масел кармальского и ашальчинского битумов и продуктов крекинга, предварительно обработанных озоном битумов (450 ºС)

Объект, мин	В маслах, % мас.		Содержание в компонентах, % мас.				
	$S_{общ}$	$S_{сул}$	Нас.	Моно-	Би-	Три-	Поли-
Кармальский	2,83	0,80	0,14	0,26	0,45	1,44	0,54
60 минут	2,69	0,78	0,09	0,16	0,70	1,52	0,22
100 минут	2,61	0,51	0,08	0,14	0,68	1,36	0,35
120 минут	2,58	0,24	0,08	0,13	0,68	1,33	0,36
Ашальчинский	3,70	1,26	0,37	0,35	0,65	1,34	0,99
60 минут	2,87	0,77	0,32	0,33	0,67	0,95	0,60
100 минут	2,87	0,72	0,31	0,28	0,69	0,84	0,75
120 минут	2,66	0,69	0,28	0,26	0,73	0,60	0,79

Крекинг предварительно обработанного озоном битума КБ в течение 100 минут способствует снижению содержания общей серы на 0,22 % мас., сульфидной серы на 36,2 % отн., а при крекинге АБ в этих условиях происходит снижение общей серы на 0,83 % мас., содержание сульфидной серы уменьшается на 42,8 % отн. Зависимость изменения содержания серы в группах углеводородов для обоих битумов одинакова и повторяет зависимости для крекинга необработанных озоно-кислородной смесью битумов (таблица 3.3): содержание серы снижается во всех компонентах кроме биароматических.

Увеличение продолжительности термолиза кармальского и ашальчинского битумов до 120 минут позволяет снизить содержание общей серы в маслах на 0,25 и 1,04 % мас. и сульфидной на 70,0 и 45,2 % отн. соответственно. Зависимость содержания серы для обоих битумов осталась прежней, как и при продолжительности крекинга 100 минут озонированного битума. От крекинга необработанного озоном битума обработка озоном битума Кармальского месторождения с последующим крекингом отличается (таблица 3.3) вследствие того, что при крекинге необработанного озоном битума наблюдается разрушение всех компонентов битума, в составе которых содержание серы снизилось значительно.

Таким образом, предварительная обработка озоно-кислородной смесью битумов с последующим крекингом приводит к схожим зависимостям изменения содержания серы

в составе масел, однако есть ряд отличий для исследованных битумов. В первую очередь предварительная обработка озоном с последующим крекингом позволяет снизить содержание сульфидной серы более чем на 20,0 % отн. для обоих битумов. Также характерные изменения видны для каждого из битумов. Для КБ это более глубокое снижение серы в полиароматических структурах (до 0,18 %) при повышении содержания серы в би- и триароматических соединениях на 0,31 % мас. Для АБ это обусловлено снижением серы в би- и триароматических компонентах на 0,29 и 0,18 % мас.

Изменение содержания серы в составе жидких продуктов крекинга предварительно обработанных озоном битумов представлен в таблице 3.13. Крекинг КБ в течение 60 минут способствует уменьшению содержания серы в смолах на 0,61 % и приросту серы в маслах и асфальтенах на 0,15 и 0,01 % мас. Прирост серы в маслах обусловлен деструкцией смол – продукты деструкции, имеющие в своем составе атомы серы, попадают в масла, тем самым увеличивая содержание серы в них. Увеличение продолжительности крекинга битума КБ до 100 минут способствует разрушению смол и сернистых соединений (на 0,82 %), продукты деструкции которых частично попадают в масла и асфальтены, содержание серы в которых увеличивается на 0,12 и 0,01 % мас. При повышении времени крекинга до 120 минут наблюдается схожая зависимость как и при 100 минутах – снижение серы в смолах и увеличение в маслах и асфальтенах.

Таблица 3.13 – Содержание серы в жидких продуктах крекинга битума кармальского и ашальчинского месторождения предварительно обработанных озоном (450 ºС)

Образец	Содержание серы, % мас. в			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
КБ (исх)	2,01	1,31	0,33	3,61
60 минут	2,16	0,70	0,34	3,20
100 минут	2,13	0,49	0,34	2,96
120 минут	2,11	0,45	0,37	2,93
АБ (исх)	2,60	1,46	0,60	4,67
60 минут	2,02	1,11	0,44	3,57
100 минут	2,00	0,55	0,48	3,03
120 минут	1,83	0,45	0,48	2,76

Для битума АБ наблюдается следующая зависимость: снижение содержания серы во всех группах соединений при увеличении от 60 до 120 минут крекинга. Содержание серы падает монотонно в маслах, в смолах наблюдается снижение более резкое при

переходе от 60 до 100 минут, так как в этих условиях наблюдается глубокая деструкция смолистых компонентов (таблица 3.10).

Исходя из полученных данных (таблицы 3.10, 3.11, 3.12 и 3.13) была выбрана оптимальная продолжительность крекинга природных битумов 100 минут, при которой наблюдаются наиболее лучшие выходы легких фракций, снижение серы и низкие выходы побочных продуктов (газа и кокса). При этой продолжительности был проведен анализ газов, полученных в процессе крекинга (таблица 3.14)

Из данных таблицы 3.14 видно, что выход газообразных продуктов различается значительно по сравнению с крекингом не озонированных битумов. Для КБ характерно уменьшение выхода водорода и метана в 3 раза, CO_2 в 1,5 раза, образованию алкенов в 10 раз, а также увеличению доли этана и пропана для в 2 раза. Это указывает на то, что продукты обработки озоном битума Кармальского месторождения при крекинге способствуют образованию в большей степени этильных и пропильных радикалов и, соответственно, в меньшей метильных.

Таблица 3.14 – Состав газообразных продуктов крекинга предварительно обработанных озоном природных битумов (450 ºС, 100 минут)

Объект	Кармальский	Ашальчинский
Выход газообразных продуктов, % мас.	0,8	6,4
Содержание, % мас.:		
Σ серусодержащих газов	57,1	22,1
H_2	0,4	9,5
CO_2	4,7	7,3
CH_4	19,6	30,4
C_2H_6	8,4	13,0
C_3H_8	6,4	9,3
C_3H_6	0,2	0,9
и-C_4H_{10}	1,1	1,3
н-C_4H_{10}	1,4	2,2
и-C_5H_{12}	0,4	1,6
н-C_5H_{12}	0,2	2,2
S-содержащие газы: H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, SO_2		

Для АБ характерно увеличения выхода газообразных продуктов в 4 раза, это снижает выход серусодержащих газообразных продуктов в 2,5 раза, что сказывается на увеличении всех остальных газообразных продуктов крекинга.

Крекинг обработанного озоном битума способствует изменению структуры усредненной молекулы асфальтенов АБ – увеличивается ММ на 13 а.е.м. и число атомов

С на 3, снижается количество атомов Н на 5, при этом атомное отношение Н/С снижается с 1,11 до 1,00. Общее число колец в молекуле увеличивается на 1 (нафтеновые кольца уменьшаются на 1, а ароматические увеличиваются на 2) за счет чего увеличивается фактор ароматичности на 7 %. Число углерода в алифатических фрагментах снижается с 6,5 до 4,8. Число гетероатомов изменяется не существенно: количество атомов серы снижается на 1, а кислород возрастает на 1.

По сравнению с крекингом необработанного озоном битума (таблица 3.6), предварительная обработка озоном с последующим крекингом значительно снижает число $C_п$ (тогда как при крекинге не обработанного озоном битума этот показатель возрастает до 13), количество колец становиться больше на 1 (за счет увеличения нафтеновых).

В асфальтенах КБ снижается ММ на 539 а.е.м, количество атомов С на 36 и Н на 64. Количество колец снижается на 3 за счет ароматических – 1 и нафтеновых – 2, а количество углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) падает в три раза с 35 до 11 атомов, вследствие чего фактор ароматичности возрастает на 15 %. Количество атомов азота и серы в молекуле снижается на 2 и 1 соответственно, а кислорода возрастает на 1 атом.

В сравнении с крекингом значительно снижается ММ за счет снижения количества атомов углерода и водорода. Количество углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) падает как и при крекинге, но более значительно (на 24 атома, а при крекинге необработанного озоном битума этот показатель снизился на 12).

Структура молекул смол меняется не так значительно – ММ уменьшается на 41 а.е.м., снижается количество колец в усредненной молекуле с 11 до 8 за счет снижения 4 нафтеновых циклов (ароматические циклы увеличиваются на 1) с образованием значительного количества алкильных фрагментов ($C_п$ увеличилось на 7 атомов).

В усредненной молекуле смол АБ снижается ММ (до 525 а.е.м.), а количество атомов С и Н снизилось на 7 и 10 соответственно. Количество колец не изменилось, но ароматических колец стало меньше на 1 за счет увеличения нафтеновых на 1 цикл. Возможно, прошла реакция гидрирование кольца, так как показано в таблице 3.14 в системе имеется значительное количество водорода. Количество гетероатомов не изменилось, а $C_п$ снизилось на 8 атомов.

Смолы КБ в этих условиях подвергаются глубоким изменениям: снижается ММ (до

702 а.е.м.), количество атомов С – на 4 и Н – на 6, количество колец на 3 (за счет снижения нафтеновых на 4, и увеличения ароматических на 1). Количество атомов кислорода увеличилось на 1, содержание атомов углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) возрастает на 7.

Таблица 3.15 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского и кармальского битумов и продуктов их крекинга при 450 ºС и продолжительности термообработки 100 минут

Параметры		Асфальтены				Смолы			
		АА	ААО	АК	АКО	СА	САО	СК	СКО
Содержание в битуме, % мас.		6,2	7,5	5,2	5,4	26,2	11,5	24,5	10,0
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1292	1921	1382	640	525	743	702
Элементный состав:	C	78,1	80,8	81,2	81,9	79,0	80,0	80,2	78,7
	H	7,2	6,8	8,3	6,8	8,5	8,3	8,6	8,2
	N	1,6	1,4	2,2	1,4	1,5	1,4	1,2	1,3
	S	9,7	6,5	6,5	6,3	5,6	4,5	5,2	4,9
	O	3,5	4,5	1,8	3,6	5,4	5,8	4,8	6,9
Отношение Н/С		1.11	1,00	1,23	1,00	1,29	1,25	1,29	1,25
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	87,0	130,1	94,3	42,1	35,0	49,7	46,0
	H	91,7	87,0	157,4	93,1	54,0	43,5	63,4	57,3
	N	1,5	1,3	3,1	1,4	0,7	0,5	0,6	0,7
	S	3,9	2,6	3,9	2,7	1,1	0,7	1,2	1,6
	O	2,8	3,7	2,2	3,1	2,2	1,9	2,2	3,0
Кольцевой состав:	$K_о$	19,7	20,5	24,3	20,7	7,1	7,2	10,7	8,1
	$K_а$	9,7	11,6	14,7	13,6	4,1	3,1	3,8	4,6
	$K_{нас}$	9,9	8,9	9,6	7,1	3,0	4,1	6,9	3,5
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,18	0,21	0,17	0,24	0,21	0,21	0,23
Число блоков в молекуле, ma		2,9	3,1	4,0	3,4	1,7	1,5	1,7	1,9
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_а$		0,54	0,44	0,54	0,40	0,54	0,58	0,63	0,57
Распределение атомов С, %:	$f_а$	44,4	53,1	43,1	58,0	40,4	37,5	31,1	41,0
	$f_н$	47,8	41,3	29,9	29,9	23,9	47,7	56,7	30,3
	$f_п$	7,8	5,6	26,9	12,1	35,7	14,8	12,2	28,7
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	46,2	56,1	54,7	17,0	13,1	15,5	18,8
	$C_н$	40,0	35,9	39,0	28,2	11,8	16,7	28,2	14,0
	$C_п$	6,5	4,8	35,0	11,4	13,4	5,2	6,1	13,2
	$C_α$	12,8	13,2	19,4	14,0	6,7	5,9	7,2	7,7
	$C_γ$	4,2	3,7	7,8	3,1	2,3	2,4	3,8	2,9

Асфальтены: АА, АК – исходные и ААО, АКО – продуктов крекинга обработанных озоно-кислородной смесью битумов; с*молы:* СА, СК – исходные и САО, СКО – обработанных озоно-кислородной смесью битумов ашальчинского и кармальского битумов

В сравнении с крекингом необработанного озоном битума (таблица 3.6) молекула асфальтенов имеет более низкое атомное отношение Н/С (1,00, а при крекинге 1,30), это обусловлено большим содержанием ароматических структур в составе молекуле и

низким содержанием $C_п$ на 11,6 атомов. Смолы отличаются содержанием циклов (ниже на 3 нафтеновых), а также предварительная обработка озоном с последующим крекингом увеличивает число атомом углерода в алифатических фрагментов на 8,6 по сравнению с крекингом.

Предварительная обработка битума озоном изменяет направленность протекающих реакций при крекинге. Замедляется образование газа из масел (k_3) и асфальтенов (k_9) при крекинге битума Кармальского месторождения, а в случае ашальичнского битума эти реакции ускоряются – k_3 больше в 10 раз и k_9 в 1,5 раза. Также в битуме КБ замедляется реакция k_{10} (образование кокса) в 2 раза по сравнению с ашальчинским битумом. По сравнению с крекингом константа k_1 (образование масел из смол) для битума АБ больше в 3 раза.

Предварительная обработка озоно-кислородной смесью КБ с последующим термообработкой в сравнении с крекингом изменяет состав получаемых продуктов. Снижается газо- и коксообразование, вследствие чего увеличивается в продуктах содержание масленых компонентов, в первую очередь, за счет насыщенных и биароматических углеводородов. Содержание серы снижается в меньшей степени, чем при крекинге битума без обработки озоном за счет низких выходов побочных продуктов, однако при этом в маслах содержание сульфидной серы снизилось в 2 раза. В молекулах смол и асфальтенов увеличивается количество ароматических структур, также в смолах увеличивается $C_п$, а в асфальтенах снижается.

Для данных битумов константы скоростей реакции можно выстроить ряд по «доминированию» реакций:

кармальский битум – $k_2 > k_{10} > k_7 > k_8 > k_6 > k_5 > k_4 > k_1 > k_3 > k_9$;

ашальчинский битум – $k_2 > k_{10} > k_7 > k_3 > k_5 > k_1 > k_6 > k_8 > k_4 > k_9$.

Таблица 3.16 – Константы скоростей реакций крекинга предворительно обработанных озоном битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений

Образец	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей (мин-1)									
КБ	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$8{,}1\cdot10^{-3}$	$8{,}5\cdot10^{-5}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}8\cdot10^{-4}$	$4{,}0\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-4}$	$8{,}0\cdot10^{-5}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
АБ	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$7{,}9\cdot10^{-3}$	$8{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$9{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$5{,}6\cdot10^{-3}$

Исходя из данных таблицы 3.16, можно сделать вывод, что крекинг обработанного озоном КБ замедляет реакцию образования кокса, выход кокса вследствие этого снижается по сравнению с крекингом не обработанного озоном битума. Это объясняется

тем, что деструкция продуктов озонирования увеличивает скорость реакций образования асфальтенов из смол и смол из асфальтенов, а также образования масел из асфальтенов, тогда как при крекинге необработанного озоном битума эти реакции протекали наиболее медленно. Реакции газообразования также замедляются и образуются газообразные продукты легче из смол, объяснить это можно ем, что крекинг обработанного озоном битума способствует раскрытию нафтеновых колец (содержание которых снизилось), при этом образуются алифатические фрагменты (количество атомов С в которых увеличилось на 7). В процессе крекинга эти фрагменты отрываются, образуя в большей степени газообразные продукты – этан и пропан (содержание которых увеличивается значительно). Также замедляется реакция образования смол из масел, чем обусловлен высокий выход масел. Основными продуктами деструкции смол с образованием масел – насыщенные, биароматические компоненты и в большей степени триароматические, тогда как при крекинге необработанного озоном битума увеличивалось содержание биароматических компонентов.

В случае АБ константы скоростей k_2 и k_{10}, как и при крекинге необработанного озоном битума, протекают наиболее быстро. Основными продуктами деструкции смол с образованием масел – би- и полиароматические компоненты. Однако при этом низкий выход масел объясняется, вероятно, наличием в составе масел битума большего количества гетероатомов и ароматических структур, образовавшиеся продукты озонирования способствуют образованию газа (k_3). Именно структура масел АБ обуславливает высокие выходы газообразных продуктов. Также наблюдается ускорение конденсации компонентов масел и смол (k_5 и k_7) с образованием асфальтенов, дополнительные количества вновь образованных асфальтенов способствуют большему выходу кокса.

Установлено, что основными продуктами крекинга являются смолистые компоненты. Показано, что большее количество углерода в алифатических фрагментах в составе молекул, как и количество ароматических колец по отношению к нафтеновым приводит к большему выходу кокса при крекинге. Основными продуктами деструкции смолистых компонентов с образованием масел являются биароматические соединения, а за образование смол из масел отвечают три- и полиароматические компоненты. Установлено, что на состав получаемых продуктов значительно влияет проточный режим и давление в реакционной среде.

Выявлено, что крекинг обработанного озоном битума к изменению направленности реакций деструкции высокомолекулярных компонентов и получаемых продуктов. Низкое отношение Н/С в битуме приводит к значительной деструкции масляных компонентов. Низкое содержание $С_п$ и отношение $К_а/К_{нас}$ = 1 в составе молекул асфальтенов приводит к высоким выходам кокса, тогда как высокое содержание $С_п$ способствует незначительным образованию твердых продуктов.

4 Изменения смолисто-асфальтеновых компонентов и сернестых соединений природных битумов при каталитическом крекинге

4.1 Крекинг природных битумов в присутствии ферросфер зол ТЭЦ

В данной части работы с целью увеличения глубины деструкции компонентов природных битумов и увеличения выхода светлых фракций рассмотрена возможность использования ФС летучих зол от сжигания энергетических углей. Известно, что оксид железа является активным катализатором. Использовались ферросферы, выделенные из летучих зол, образовавшихся от сжигания бурого угля (образец S1), химический состав которых приведен в таблице 2.4. Магнитные ферросферы являются дешевым материалом, легко регенерируются прокаливаем, а также они могут быть легко выделены из продуктов магнитной сепарацией.

При крекинге КБ с ферросферами при 450 ºС (продолжительность 60 минут) образуется в два раза больше газа и кокса, чем при термокрекинге в таких же условиях (раздел 3 таблица 3.1). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса крекинга до 100 и 120 минут способствует монотонному возрастанию выхода газа и кокса, эти выходы значительно ниже, чем при крекинге при продолжительности 100 и 120 минут (таблица 3.1). В присутствии ФС при крекинге АБ (продолжительность 60 минут) увеличивается выход газа в четыре раза и кокса в 2 раза. Также как в случае битума КБ, увеличение продолжительности процесса крекинга битума АБ с ферросферами монотонно увеличивает выходы газа и кокса, при этом выход газообразных продуктов остается ниже на 0,6 %, а кокса выше на 0,9 % мас. в сравнении с крекингом.

Термолиз природного битума КБ с ферросферами в течение 60 минут способствует деструкции смол, содержание которых уменьшается на 7,7 %, при этом содержание масел возрастает на 4,9 % мас. Увеличение продолжительности термолиза этого битума до 100 и 120 минут приводит к закономерностям, описанным выше (раздел 3.1) – монотонному уменьшению количества смол и асфальтенов в жидких продуктах и увеличению масляных компонентов. Содержание асфальтенов снижается для битума КБ по сравнению с исходным битумом.

Крекинг АБ в присутствии ФС (60 минут) позволяет углубить процесс крекинга по сравнению с крекингом без инициатора: содержание смол снижается на 11,9 %, а асфальтенов и масел увеличивается на 1,2 и 6,5 % мас. При увеличении

продолжительности инициированного термолиза битума (АБ) происходит уменьшение количества смол и асфальтенов в жидких продуктах крекинга по сравнению с исходным объектом, а масел увеличивается.

Результаты по материальному балансу и вещественному составу для обоих битумов схожи, вероятно, различия в исходных структурах смол и асфальтенах и состава масел не играют большой роли в составе получаемых продуктов в процессе крекинга битумов в присутствии ФС.

Таблица 4.1 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга битумов кармальского и ашальчинского месторождений в присутствии ферросфер и без них

Образец	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
КБ (исх)	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
АБ (исх)	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
450 °С, 60 мин									
КБ ФС	103	8,2	36,8	52,1	75,2	16,8	5,1	1,9	1,0
КБ крекинг	128	6,5	36,9	55,0	66,2	27,4	4,8	1,0	0,6
АБ ФС	97	9,5	31,8	54,7	74,1	14,3	7,6	2,4	1,6
АБ крекинг	113	7,7	31,0	59,8	70,4	20,7	7,4	1,1	0,4
450 °С, 100 мин									
КБ ФС	83	14,1	36,7	45,6	76,3	15,0	5,1	2,2	1,4
КБ крекинг	74	12,7	39,4	44,1	72,9	17,9	5,4	2,0	2,0
АБ ФС	83	11,7	31,8	51,7	74,8	14,0	6,4	3,1	1,7
АБ крекинг	106	7,7	30,1	59,4	70,2	19,7	7,3	1,8	1,8
450 °С, 120 мин									
КБ ФС	72	17,6	33,4	45,0	77,6	13,9	4,5	2,5	1,5
КБ крекинг	72	16,7	32,7	30,2	65,4	11,6	2,8	6,2	6,2
АБ ФС	77	13,8	30,7	49,2	75,1	12,9	5,7	4,3	2,0
АБ крекинг	103	8,3	29,6	56,1	68,9	18,0	7,1	3,4	3,4

Присутствие ФС в процессе крекинга битума КБ (таблица 4.1) при 60 минутах обеспечивает незначительное увеличение выхода фракции нк–200 °С на 1,5 % и фракции 200–360 °С на 2,2 % мас. (по сравнению с исходным битумом), а температура начала кипения жидкого продукта снизилась 8 ºС. Увеличение продолжительности крекинга до 100 мин позволяет снизить температуру начала кипения на 26 ºС и получить дополнительное количество бензиновых и дизельных фракций на 7,4 % и 2,1 % мас. соответственно. Крекинг в течение 120 мин приводит к увеличению выхода фракций нк–200 ºС на 10,9 %, однако содержание фракции 200–360 ºС снижается на 1,2 % мас., а $T_{н.к}$ снизилась на 39 ºС.

Использование ФС в качестве инициатора в процессе крекинга битума АБ позволяет снизить температуру начала кипения (таблица 4.1) на 12 ºС, также увеличить содержание фракций, выкипающих до 360 ºС, на 8,8 % мас. При увеличении продолжительности крекинга до 100 минут образуется дополнительное количество бензиновых и дизельных фракций на 7,1 и 3,9 % мас. соответственно. Крекинг в течение 120 мин приводит к увеличению выхода фракций нк–200 ºС на 9,2 % и 200–360 ºС на 2,8 % мас. и снижению температуры начала кипения на 32 ºС.

Для установления изменения состава масляных компонентов битумов проведен их групповой анализ (таблица 4.2). Крекинг КБ в присутствии ФС в течение 60 минут приводит к деструкции полиароматических структур на 8,3 % и увеличению образования биароматических и насыщенных соединений на 8,6 и 2,2 % мас. Увеличение продолжительности крекинга до 100 минут способствует увеличению содержания би- и триароматических соединений на 8,2 и 3,9 % мас. соответственно, а также деструкции полиароматических структур на 5,1 % мас. Крекинг битума КБ в течение 120 минут приводит к увеличению содержания би- и триароматических соединения на 4,8 и 4,2 % мас. соответственно.

Таблица 4.2 Углеводородный состав жидких продуктов крекинга кармальского и ашальчинского битумов после крекинга в присутствии ферросфер при 450 ºС

Объект, мин	Выход масел, % мас.	Содержание в жидких продуктах, % мас.				
		Нас.	Моно-	Би-	Три-	Поли-
КБ (исх)	70,3	24,9	9,3	5,8	18,2	12,1
60 минут	75,2	27,1	10,4	14,4	19,5	3,8
100 минут	76,3	24,3	8,9	14,0	22,1	7,0
120 минут	77,6	23,8	8,4	11,6	22,4	11,4
АБ (исх)	67,6	22,2	17,0	7,4	12,3	8,7
60 минут	74,1	26,4	16,1	8,5	10,6	12,5
100 минут	74,8	26,3	17,5	7,5	12,5	11,0
120 минут	75,1	26,0	19,1	5,1	14,3	10,6

Увеличение продолжительности каталитического крекинга с 60 до 120 минут приводит к увеличению три- и полиароматических структур и снижению насыщенных, моно- и биароматических, тогда как при крекинге без ФС имеется точка максимума (100 минут), при которой наблюдается максимальные значение насыщенных, би- и триароматических соединений. По всей видимости, присутствие ФС при крекинге (при увеличении продолжительности процесса) углубляет процесс деструкции смолистых

компонентов, продуты деструкции которых образуют компоненты масел, увеличивая таким образом их содержание в составе жидких продуктов крекинга за счет би-, три- и полиароматических соединений.

Крекинг битума АБ при 60 минутах приводит к увеличению масляных компонентов за счет увеличения насыщенных и полиароматических соединений на 4,2 и 3,8 % мас. соответственно. При 100 минутах каталитического крекинга возрастает содержание насыщенных и полиароматических структур на 4,1 и 2,3 % мас. соответственно. Крекинг АБ в течение 120 минут увеличивает содержание масел за счет прироста насыщенных, моно-, три- и полиароматических углеводородов на 3,8, 2,1, 2,0 и 1,9 % мас. соответственно, при этом снижается количество биароматических соединений на 2,3 % мас.

При увеличении времени процесса с 60 до 120 минут происходит увеличение моно- и триароматических углеводородов, тогда как насыщенных, би- и полиароматических снижается. По сравнению с крекингом без катализатора (таблица 3.2) присутствие ФС (при увеличение продолжительности) для обоих битумов изменяет зависимости содержания би- и триароматических соединений.

Для выявления характера изменения содержания серы в продуктах крекинга определялось её содержание в группах соединений, выделенных из масел (таблица 4.2), результаты представлены в таблице 4.3. Термолиз битума КБ в течение 60 минут приводит к снижению общего количества серы на 0,15 % мас., в т. ч. сульфидной – на 17,5 % отн., а при крекинге битума АБ в течение 60 минут снижается содержание общей серы на 0,65 % мас., в т.ч. сульфидной – на 15,9 % отн. При крекинге обоих битумов происходит снижение серы во всех группах углеводородов кроме биароматических. При этом стоит отметить, что при каталитическом крекинге битума КБ содержание серы в полиароматических соединениях снижается на 0,35 % (при крекинге – на 0,15 % мас.).

Крекинг КБ с феросферами в течение 100 минут способствует снижению содержания общей серы на 0,27 % мас., сульфидной – на 25,0 % отн., а при крекинге АБ в этих условиях происходит снижение общей серы на 0,71 %, содержание сульфидной серы уменьшается на 0,31 % мас. Зависимость изменения серы в группах углеводородов осталась прежней для битума КБ: сера снижается во всех компонентах кроме биароматических соединений. Для битума АБ зависимость иная – содержание серы снижается во всех группах УВ.

Таблица 4.3 Содержание серы в группах УВ, выделенных из кармальского и ашальчинского битумов в присутствии ферросфер при 450 ºС

Объект, мин	В маслах, % мас.		Содержание в компонентах, % мас.				
	$S_{общ}$	$S_{сул}$	Нас.	Моно-	Би-	Три-	Поли-
КБ (исх)	2,83	0,80	0,14	0,26	0,45	1,44	0,54
60 мин	2,68	0,66	0,09	0,14	0,86	1,40	0,19
100 мин	2,56	0,60	0,07	0,12	0,75	1,32	0,30
120 мин	2,47	0,46	0,07	0,12	0,53	1,15	0,60
АБ (исх)	3,70	1,26	0,37	0,35	0,65	1,34	0,99
60 минут	3,05	1,06	0,31	0,30	0,74	0,81	0,90
100 минут	2,99	0,95	0,30	0,31	0,58	1,00	0,80
120 минут	2,95	0,86	0,29	0,32	0,44	1,14	0,76

Увеличение продолжительности термолиза кармальского и ашальчинского битумов до 120 минут способствует снижению содержания серы в маслах на 0,36 и 0,95 % мас. и сульфидной на 42,5 и 31,7 % отн. соответственно. Зависимость для битума АБ осталась прежней, как и при 100 минутах крекинга, в то время как для битума КБ она изменилась за счет более глубокой деструкции. В составе масел битума КБ содержание серы во всех группах УВ, кроме полиароматических, в которых количество серы ниже по сравнению с исходным битумом.

Таким образом, показано, что крекинг битумов в присутствии ФС (таблица 4.3) по сравнению с крекингом без них (таблица 3.3) изменяется содержание серы в УВ масел в жидких продуктах. С увеличением продолжительности крекинга с ферросферами происходит снижение содержания серы в би- и триароматических УВ, тогда как при крекинге без ФС содержание серы в этих группах углеводородов происходит увеличение. В случае АБ стоит отметить изменения содержания серы в би- и триароматических компонентах. При крекинге битума без ФС (таблица 3.3) наблюдалось возрастание содержания серы в би- и уменьшение в триароматических компонентах, тогда как крекинг битума с ферросферами приводит к снижению серы в биароматических в 2,5 раза и увеличение в 1,5 раза в триароматических углеводородах. Это обусловлено содержанием данных групп углеводородов (таблица 3.2 и 4.2), каталитический крекинг приводит к снижению содержания би- в 2 раза и возрастанию в 2 раза триароматических соединений по сравнению с крекингом без ФС.

В таблице 4.4 представлено содержание серы в составе жидких продуктов крекинга в присутствии ФС битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений. Крекинг

КБ в присутствии ФС (продолжительность 60 минут) приводит к уменьшению содержания серы в смолах на 0,46 % мас., в маслах и асфальтенах содержание серы остается на уровне, близком к исходным объектам исследования. Крекинг битума АБ в присутствии ФС (продолжительность 60 минут) позволяет уменьшить содержание серы в маслах на 0,24 %, в смолах – на 0,75 %, в асфальтенах – на 0,10 % мас.

Таблица 4.4 – Содержание серы в жидких продуктах крекинга битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений при 450 ºС в присутствии ферросфер

Образец	Содержание серы % мас., в			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
КБ (исх)	2,01	1,31	0,33	3,61
60 мин	2,01	0,85	0,34	3,20
100 мин	1,95	0,77	0,31	3,03
120 мин	1,94	0,71	0,30	2,95
АБ (исх)	2,60	1,46	0,60	4,67
60 минут	2,26	0,71	0,48	3,45
100 минут	2,20	0,66	0,42	3,28
120 минут	2,24	0,61	0,37	3,22

При инициированном крекинге битумов КБ и АБ в течение 100 минут разрушаются сернистые соединения в маслах, смолах и асфальтенах. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса снижается содержание серы в жидких продуктах крекинга, в первую очередь, за счет смолистых компонентов, деструкция которых достигает более 50 % отн. (таблица 4.1). Большее удаление серы наблюдается для АБ, вероятно, в его составе серосержащие соединения легко деструктируют при крекинге битума с ферросферами, образуя газо- и коксообразные продукты. Также ферросферы способствуют большему удалению серы из асфальтенов АБ, в процессе их превращения в кокс.

Из результатов, представленных в таблицах 4.1-4.4, можно сделать вывод, что оптимальными условиями для крекинга битумов в присутствии ФС является 450 ºС и 100 минут, при которых наблюдается максимальная деструкция высокомолекулярных компонентов битума с образованием большего количества целевых продуктов. В таблице 4.5 представлен состав газообразных продуктов крекинга битумов в оптимальных условиях. Из данной таблицы видно, что выход газов схож, однако состав различается, в первую очередь по серусодержащим газам для кармальского 20,4 %, тогда как для ашальчинского 54,6 %. Состав углеводородных газов для КБ схож с

крекингом без ФС по выходу водорода и метана, тогда как по выходу остальных углеводородных газов наблюдается увеличение. Видно, что основным газообразным продуктом, как и при крекинге без ФС, остается метан, за счет реакций деалкилирования. При этом для АБ значительно снизилось содержание водорода в составе газа, это указывает на изменение протекающих реакций (циклизации, дегидрирования и ароматизации) и снижение выхода н-бутана. Также по сравнению с крекингом без ФС для ашальинского битума также, как и для КБ с феросферами наблюдается увеличение выхода этана, пропана и пропена, по сравнению с крекингом битумов без ФС. Это указывает на разрыв алифатических цепочек нормального строения с длиной от 2 до 3 атомов углерода.

Таблица 4.5 – Состав газообразных продуктов крекинга природных битумов в присутствии ферросфер (450 ºС, 100 минут)

Объект	Кармальский	Ашальчинский
Выход газообразных продуктов, % мас.	1,4	1,7
Содержание, % мас.:		
Σ серусодержащих газов	20,4	54,6
H_2	1,4	0,9
CO_2	3,5	2,0
CH_4	52,8	35,5
C_2H_6	6,0	2,5
C_3H_8	6,7	1,4
C_3H_6	2,6	0,5
и-C_4H_{10}	1,4	0,3
н-C_4H_{10}	1,2	0,5
и-C_5H_{12}	1,8	0,6
н-C_5H_{12}	2,1	1,2
S-содержащие газы: H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, SO_2		

Крекинг битума Кармальского месторождения в присутствии ФС приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов с 1921 до 1218, атомов С в средней молекуле на 48 и Н на 68 (таблица 4.6). Вследствие этого уменьшается общее число колец на 8, за счет ароматических на 2 и в большей степени нафтеновых – на 6. Из-за такого снижения нафтеновых колец фактор ароматичности увеличивается на 19 %. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах $C_п$ уменьшается на 17. Содержание гетероатомов в усредненной молекуле асфальтенов меняется значительно, количество атомов азота снижается на 2, а серы и кислорода увеличивается на 2 и 3 атома соответственно.

Исходя из этих данных и представленных в таблице 4.6, видно, что при крекинге с феросферами значительно снижается ММ асфальтенов за счет деструкции нафтеновых колец и отрыва алифатических фрагментов.

Средняя ММ асфальтенов АБ при крекинге в присутствии ФС снижается с 1285 до 1137, что существенно меньше, чем для КБ. Количество атомов С и Н в средней молекуле асфальтенов снижается на 8 и 12 соответственно, число колец уменьшается с 20 до 17 за счет деструкции нафтеновых колец (содержание которых снизилось с 10 до 7). Число атомов углерода в алифатических фрагментах $C_п$ практически не изменяется – увеличилось, всего на 1. Количество гетероатомов в усредненной молекуле асфальтенов остается таким же, как и в исходном битуме, за исключением серы, количество атомов которой снизилось на 2.

Таким образом, для битума ашальчинского месторождения при крекинге в присутствии ФС наблюдается схожая с кармальсим битумом зависимость деструкции нафтеновых колец, однако менее глубокая. Исходя из строения усредненных молекул исходных асфальтенов АБ, можно предположить, что разрушение нафтеновых колец не столь значительно по сравнению с кармальским битумом вследствие низкого содержания алифатических фрагментов в составе молекулы.

Средняя ММ смол продуктов крекинга битума Кармальского месторождения в присутствии ФС увеличивается не существенно – с 743 до 781 а.е.м. Число атомов углерода и водорода также возрастает не значительно – на 2 и 3 соответственно. Общее число колец снижается на 3 вследствие деструкции четырех нафтеновых циклов и образовании одного ароматического кольца. Число атомов углерода ($C_п$) алифатических фрагментов увеличивается на 12 атомов, что можно объяснить, вероятнее всего разрушением нафтеновых колец с образованием двух алкильных заместителей, входящих в состав $C_п$.

Усредненная молекула смол после крекинга АБ имеет ММ 746, возрастает на 106 а.е.м. по сравнению с исходным битумом, за счет увеличения количества атомов С и Н на 8 и 13 соответственно, тогда как количество гетероатомов не изменяется. Количество колец остается неизменным – равным 7, но при этом снижается количество нафтеновых на 1 и ароматических увеличивается на 1. Число атомов углерода в алифатических фрагментах увеличивается с 13 до 22, по всей видимости, протекают реакции, как и в кармальском битуме: нафтеновые кольца деструктируются с образованием

парафиновых фрагментов.

Таблица 4.6 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского и кармальского битумов и продуктов их крекинга при 450 ºС и продолжительности термообработки 100 минут в присутствии ферросфер

Параметры		Асфальтены				Смолы			
		АА	ААМ	АК	АКМ	СА	САМ	СК	СКМ
Содержание в битуме, % мас.		6,2	6,4	5,2	5,1	26,2	14,0	24,5	15,0
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1137	1921	1218	640	746	743	781
Элементный состав:	C	78,1	80,4	81,2	80,8	79,0	80,7	80,2	80,6
	H	7,2	7,1	8,3	6,7	8,5	9,1	8,6	8,6
	N	1,6	1,5	2,2	1,4	1,5	1,0	1,2	1,2
	S	9,7	6,5	6,5	6,1	5,6	5,4	5,2	5,1
	O	3,5	4,6	1,8	4,9	5,4	3,7	4,8	4,5
Отношение H/C		1,11	1,06	1,23	0,99	1.29	1,35	1,29	1,28
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	76,2	130,1	82,1	42,1	50,2	49,7	52,5
	H	91,7	79,6	157,4	81,2	54,0	67,0	63,4	66,3
	N	1,5	1,2	3,1	1,4	0,7	0,5	0,6	0,7
	S	3,9	2,3	3,9	6,1	1,1	1,3	1,2	1,2
	O	2,8	3,2	2,2	4,9	2,2	1,7	2,2	2,2
Кольцевой состав:	K_o	19,7	17,1	24,3	16,0	7,1	7,0	10,7	8,4
	K_a	9,7	9,8	14,7	12,7	4,1	4,9	3,8	5,5
	$K_{нас}$	9,9	7,4	9,6	3,3	3,0	2,1	6,9	2,9
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,19	0,21	0,18	0,24	0,22	0,21	0,21
Число блоков в молекуле, ma		2,9	2,8	4,0	3,1	1,7	1,9	1,7	2,0
Степень замещенности ароматических ядер, σ_a		0,54	0,47	0,54	0,36	0,54	0,49	0,63	0,51
Распределение атомов C, %:	f_a	44,4	48,9	43,1	62,2	40,4	40,9	31,1	43,4
	$f_н$	47,8	47,4	29,9	15,5	23,9	16,0	56,7	21,6
	$f_п$	7,8	3,7	26,9	22,2	35,7	43,1	12,2	35,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	37,1	38,9	56,1	51,1	17,0	20,5	15,5	22,8
	$C_н$	40,0	29,6	39,0	12,8	11,8	8,1	28,2	11,4
	$C_п$	6,5	7,7	35,0	18,2	13,4	21,6	6,1	18,3
	C_α	12,8	12,0	19,4	11,6	6,7	7,2	7,2	8,2
	C_γ	4,2	3,2	7,8	2,7	2,3	3,7	3,8	3,5

Асфальтены: АА, АК – исходные и ААМ, АКМ – продуктов крекинга в присутствии ферросфер; с*молы:* СА, СК – исходные и САМ, СКМ – продуктов крекинга в присутствии ферросфер ашальчинского и кармальского битумов.

При крекинге в присутствии ФС битумов кармальского и ашальчинского месторождений наблюдаются схожие закономерности по выходам газа и кокса, увеличению легкокипящих фракций, составу газообразных продуктов, деструкции нафтеновых структур в составе высокомолекулярных компонентов. Присутствие ФС в

процессе термообработки по сравнению с крекингом без них (таблица 3.6) для битума КБ замедляет образование газа из масел в 10 раз (k_3) и из асфальтенов в 1,5 раза (k_9) и образование кокса в 2 раза (k_{10}). При этом в 2 раза увеличивается деструкция асфальтенов с образованием масел (k_6). В случае битума АБ замедляется образование смол из масел в 2 раза (k_1), и увеличивается в 1,5 раза образование кокса (k_{10}), в 2,5 раза масел из асфальтенов (k_6) и в 1,5 раза смол из асфальтенов (k_8).

Таблица 4.7 – Константы скоростей реакций крекинга битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений в присутствии ферросфер

Образец	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей (мин-1)									
КБ	$9{,}1\cdot10^{-4}$	$8{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$4{,}1\cdot10^{-4}$	$5{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}2\cdot10^{-4}$	$8{,}0\cdot10^{-5}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$
АБ	$5{,}3\cdot10^{-4}$	$7{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$2{,}8\cdot10^{-4}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$4{,}7\cdot10^{-4}$	$7{,}1\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-5}$	$5{,}9\cdot10^{-3}$

Влияние ФС для данных битумов хорошо видно по выстроенным рядам констант скоростей реакции по скорости реакций:

ФС, кармальский битум – $k_2 > k_{10} > k_1 > k_7 > k_6 > k_8 > k_4 > k_5 > k_3 > k_9$

Крекинг, кармальский битум – $k_{10} > k_2 > k_3 > k_1 > k_7 > k_4 > k_5 > k_8 > k_6 > k_9$

ФС, ашальчинский битум – $k_2 > k_{10} > k_7 > k_1 > k_6 > k_8 > k_5 > k_4 > k_3 > k_9$

Крекинг, ашальчинский битум – $k_2 > k_{10} > k_1 > k_7 > k_4 > k_5 > k_3 > k_8 > k_6 > k_9$

Преобладающими реакциями при крекинге битумов с феросферами так же, как и при крекинге без ФС для обоих битумов являются образование кокса из асфальтенов (k_{10}) и масел из смол (k_2). Рост выхода масел при крекинге КБ протекает за счет образования насыщенных, би- и триароматических углеводородов, при чем, увеличение продолжительности крекинга, вероятно, способствует протеканию вторичных реакций с участием моно- и биароматических соединений. Больший выход кокса в случае АБ, можно, объяснить – образованием асфальтенов из смол (высокое значение константы скорости реакции k_7), большой скоростью реакции образования кокса. Дополнительные количества асфальтенов, образованны из смол, способствуют большим выходам коксоподобных продуктов. Однако высокие выходы кокса для обоих битумов ограничивает ускорение феросферами реакций деструкции асфальтенов с образованием масел и смол (k_6 и k_8). Исходя из этого, можно сделать вывод, что феросферы влияют на протекание реакции газообразования из масел и смол, (которые замедляются), при этом ускоряется деструкция асфальтенов.

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены возможные схемы деструкции смол

кармальского и ашальчинского битумов в присутствии ФС с образованием компонентов масел. Исходя из данных, описанных выше, при крекинге КБ прирост выхода масел обусловлен, в первую очередь, три- и полиароматическими соединениями. В ходе деструкции смол (путь А) образуется 2 биароматических соединения, которые могут в свою очередь образовывать три- (путь В) и полиароматические (путь Б).

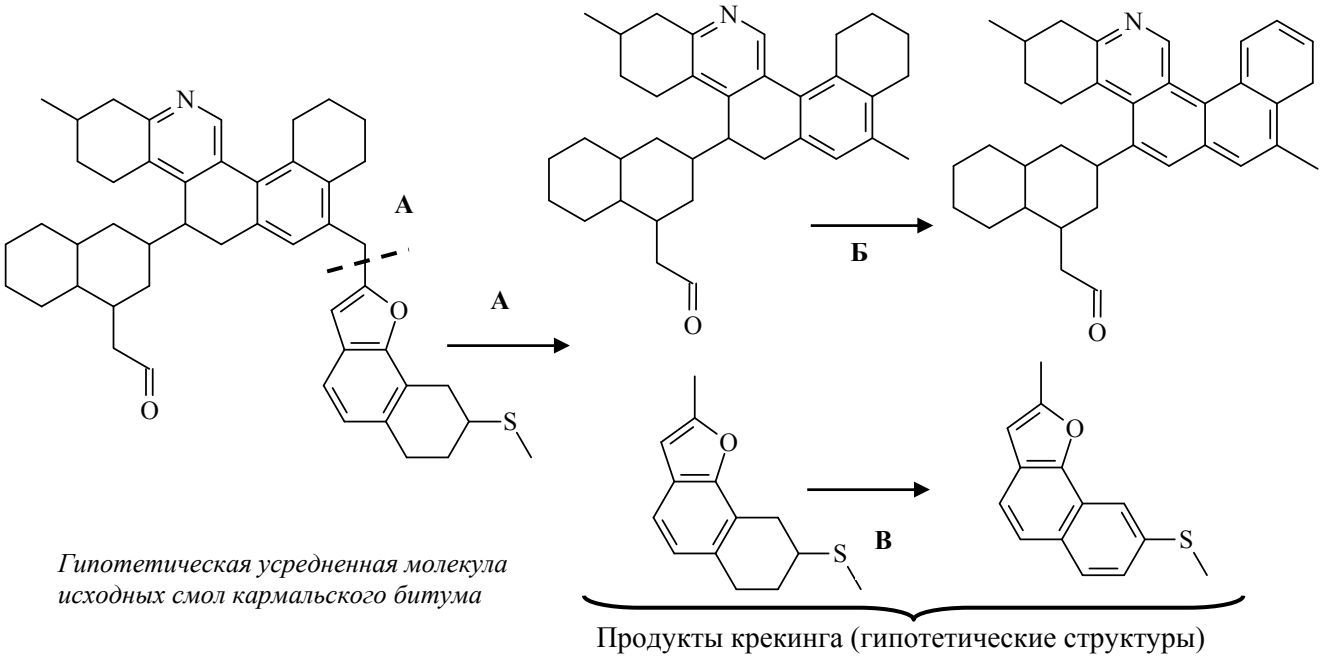


Рисунок 4.1 – Вероятная схема процесса крекинга битума Кармальского месторождения в присутствии ферросфер

Таким образом, проведенные исследования по крекингу различных природных битумов в присутствии магнитных ФС зол ТЭЦ, показали, что использование оксида железа в форме гематита в качестве инициаторов крекинга позволяет получить дополнительные количества моторных топлив и масляных дистиллятов, несмотря на различные по своему составу и структуре смолы и асфальтены в составе исходных битумов. При этом выходы газа и кокса не превышают 6,5 % мас.

Крекинг с феросферами позволяет получать схожие количества получаемых продуктов за счет протекающих процессов деструкции смолистых компонентов. Превалирующей реакцией в процессе крекинга битумов с феросферами будет не ароматизация и циклизация алифатических фрагментов, как при крекинге, а раскрытие нафтеновых колец с образованием фрагментов, входящих в состав масел (три- и полиароматикческих углеводородов).

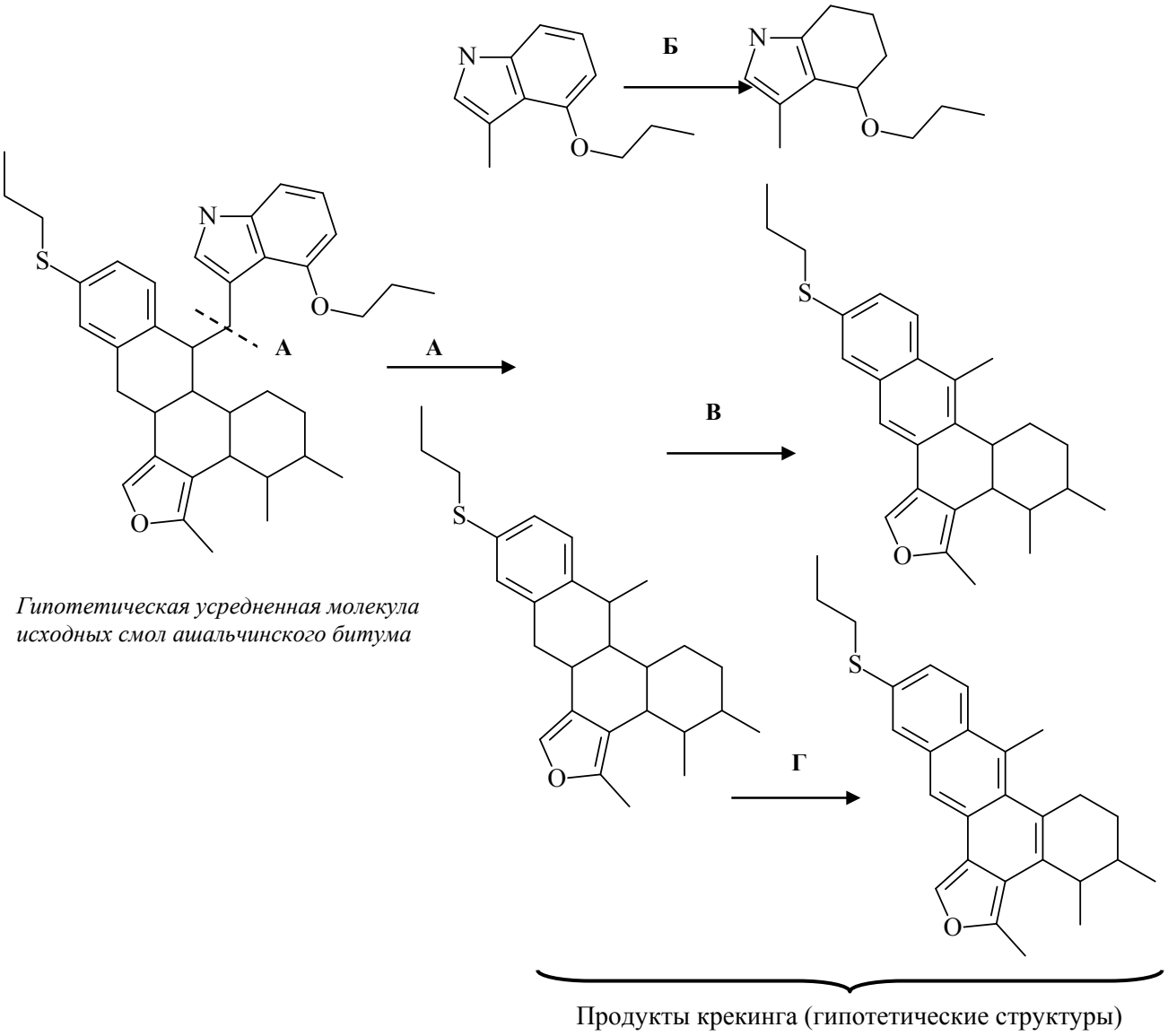


Рисунок 4.2 – Вероятная схема процесса крекинга битума Ашальчинского месторождения в присутствии ферросфер

4.2 Крекинг предварительно обработанных озоном битумов в присутствии ферросфер зол ТЭЦ

Для увеличения глубины деструкции были проведены эксперименты по комбинированию процессов – предварительная обработка озоно-кислородной смесью битумов с последующим крекингом продуктов озонирования в присутствии ФС. Исходя результатов, полученных в исследованиях, представленных в разделах 3.1, 3.3 и 4.1 оптимальными условиями крекинга являются температура 450 ºС и продолжительность 100 минут, при которой проводили дальнейшие эксперименты.

В таблице 4.8 представлены данные по крекингу битумов в присутствии ФС,

предварительно обработанных озоном. Видно, применение ФС и обработка озоном приводит к снижению выхода газообразных продуктов крекинга в случае обоих битумов. Выход кокса для КБ также снижается, тогда как при крекинге АБ содержание твердых продуктов крекинга увеличивается по сравнению с крекингом в присутствии ФС (таблица 4.1). По данным вещественного состава жидких продуктов крекинга видно, что крекинг обработанных озоном битумов в присутствии ФС позволяет увеличить количество масляных компонентов более чем на 6 % мас. для обоих битумов. При этом, для битума КБ наблюдается снижение смол на 9,3 % мас. (38,0 % отн.) и асфальтенов на 0,6 % мас., тогда как для битума АБ деструкция смолистых компонентов достигает 14,3 % мас. (54,6 % отн.), при одновременном образовании 0,5 % мас. асфальтенов.

Таблица 4.8 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга предварительно озонированных кармальского и ашальчинского битумов в присутствии ферросфер

Образец	$T_{н.к.}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
КБ (исх)	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
АБ (исх)	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
450 °С, 100 мин									
КБ	76	12,6	42,5	41,7	77,0	15,2	4,6	1,7	1,5
АБ	70	11,9	41,2	41,1	75,6	11,9	6,7	3,5	2,3

Из данных фракционного состава (таблица 4.8) следует, что крекинг обработанных озоном битумов в присутствии ФС позволяет увеличить выход бензиновых и дизельных фракций на 5,9 и 7,9 % для кармальского и на 7,3 и 13,3 % мас. для ашальчинского битумов соответственно.

Комбинация обработки озоном с последующим крекингом битумов в присутствии ФС приводит к значительным изменениям содержания серы в продуктах крекинга. В случае КБ снижение серы составило всего 0,52 % мас. (14 % отн.), при этом содержание серы в маслах и асфальтенах уменьшилось незначительно – на 0,05 и 0,03 % соответственно, а в смолах это снижение более значительное и составляет 0,48 % мас. вследствие деструкции смолистых компонентов.

Общее содержание серы для битума АБ снизилось с 4,67 до 2,91 % мас., что более 36 % отн. При этом максимальное снижение наблюдается также в смолах на 0,92 % мас. (63,0 % отн.), а деструкция смолистых компонентов составляет 55,0 % отн. Содержание серы в маслах и асфальтенах уменьшилось на 0,67 и 0,16 % мас.

Таблица 4.9 – Содержание серы в жидких продуктах крекинга битума Кармальского и Ашальчинского месторождений, предварительно обработанных озоном, в присутствии ферросфер (450 ºС, 100 минут)

Образец	Содержание серы % мас., в:			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
КБ (исх)	2,01	1,31	0,33	3,61
После крекинга	1,96	0,83	0,30	3,09
АБ (исх)	2,60	1,46	0,60	4,67
После крекинга	1,93	0,54	0,44	2,91

По выходу и составу газов видно различное влияние крекинга обработанных озоном битумов в присутствии ФС. Выход водорода ниже для обоих объектов по сравнению с крекингом без ФС и крекингом в присутствии ФС. Вероятно, это обусловлено механизмом данной реакции, а именно, увеличением в составе газообразных продуктов более высокомолекулярных УВ.

Состав газообразных продуктов КБ (таблица 4.10) схож с составом газа, полученного в процессе крекинга обработанного озоном битума. Наблюдается также увеличение выхода C_2H_6 и C_3H_8 по сравнению с крекингом, крекингом в присутствии ФС и крекингом обработанного озоном битума.

Таблица 4.10 – Состав газообразных продуктов крекинга предварительно обработанных озоном природных битумов в присутствии ферросфер (450 ºС, 100 минут)

Объект	Кармальский	Ашальчинский
Выход газообразных продуктов, % мас.	1,5	2,3
Содержание, % мас.:		
Σ серусодержащих газов	20,5	52,2
H_2	1,0	0,6
CO_2	11,8	7,5
CH_4	34,8	25,6
C_2H_6	11,8	1,8
C_3H_8	10,4	2,0
C_3H_6	2,7	0,2
и-C_4H_{10}	1,4	3,8
н-C_4H_{10}	1,4	4,3
и-C_5H_{12}	1,2	0,8
н-C_5H_{12}	0,6	1,2
S-содержащие газы: H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, SO_2		

В случае состава газа, крекинга в присутствии ФС обработанного озоном АБ видны различия. Если выход метана схож с крекингом обработанного озоном битума, крекингом без ФС и с ферросферами, выходы C_2H_6 и C_3H_8 – с крекингом в присутствии

ФС и без, а доля и- C_4H_{10} и н-C_4H_{10} увеличивается, и отличает от других процессов и указывает на протекающие в процессе крекинга реакции изомеризации и отрыву радикалов длиною 4 атома углерода.

В жидких продуктах крекинга предварительно обработанного озоном битума в присутствии ФС структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов существенно отличаются от исходного битума (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского (КБ) и кармальского (АБ) битумов и продуктов их крекинга при 450 ºС и продолжительности 100 минут

Параметры		Асфальтены				Смолы			
		АА	ААОМ	АК	АКОМ	СА	САОМ	СК	СКОМ
Содержание в битуме, % мас.		6,2	6,7	5,2	4,2	26,2	11,9	24,5	15,2
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1421	1921	1440	640	830	743	808
Элементный состав:	C	78,1	81,2	81,2	79,7	79,0	80,4	80,2	79,0
	H	7,2	7,0	8,3	7,3	8,5	8,6	8,6	8,6
	N	1,6	1,4	2,2	1,5	1,5	1,2	1,2	1,0
	S	9,7	6,5	6,5	6,6	5,6	4,5	5,2	5,4
	O	3,5	3,9	1,8	4,8	5,4	5,3	4,8	6,0
Отношение Н/С		1.11	1,04	1,23	1,10	1.29	1,28	1,29	1,31
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	96,2	130,1	95,7	42,1	55,6	49,7	53,2
	H	91,7	99,2	157,4	104,3	54,0	70,8	63,4	69,1
	N	1,5	1,5	3,1	1,5	0,7	0,7	0,6	0,6
	S	3,9	2,9	3,9	3,0	1,1	1,2	1,2	1,4
	O	2,8	3,4	2,2	4,4	2,2	2,7	2,2	3,0
Кольцевой состав:	$K_о$	19,7	21,2	24,3	18,2	7,1	9,9	10,7	8,6
	$K_а$	9,7	12,8	14,7	12,8	4,1	5,2	3,8	5,0
	$K_{нас}$	9,9	8,4	9,6	5,3	3,0	4,7	6,9	3,6
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,18	0,21	0,18	0,24	0,21	0,21	0,23
Число блоков в молекуле, ma		2,9	3,4	4,0	3,1	1,7	2,0	1,7	2,0
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_а$		0,54	0,45	0,54	0,36	0,54	0,57	0,63	0,61
Распределение атомов С, %:	$f_а$	44,4	53,2	43,1	52,9	40,4	38,3	31,1	38,1
	$f_н$	47,8	35,0	29,9	21,9	23,9	33,7	56,7	27,2
	$f_п$	7,8	11,8	26,9	25,2	35,7	28,0	12,2	34,6
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	51,1	56,1	50,6	17,0	21,3	15,5	20,3
	$C_н$	40,0	33,6	39,0	21,0	11,8	18,7	28,2	14,5
	$C_п$	6,5	11,4	35,0	24,1	13,4	15,6	6,1	18,4
	$C_α$	12,8	14,8	19,4	14,2	6,7	8,7	7,2	8,8
	$C_γ$	4,2	3,3	7,8	4,3	2,3	3,9	3,8	3,5

Асфальтены: АА, АК – исходные и ААОМ, АКОМ – продуктов крекинга битумов обработанных озоном после крекинга в присутствии ферросфер; с*молы:* СА, СК – исходные и САОМ, СКОМ – продуктов крекинга ашальчинского и кармальского битумов обработанных озоном после крекинга в присутствии ферросфер

ММ асфальтенов АБ увеличивается с 1285 до 1421 а.е.м. за счет увеличения числа

атомов С и Н на 12 и 7 соответственно. Общее количество колец увеличивается всего на 1, при этом число ароматических циклов увеличивается на 3, а число нафтеновых снижается на 2. Общее число атомов углерода в алифатических фрагментах увеличивается на 5 атомов, а число атомов серы в средней молекуле снижается лишь на 1.

В смолах АБ увеличивается ММ на 190 а.е.м, число атомов С – на 14, Н – на 17 и О – на 1, общее количество колец – на 3 и число углерода в алифатических фрагментах – на 3. Количество колец увеличивается за счет прироста ароматических и нафтеновых колец на 1 и 2 соответственно.

При крекинге обработанного и необработанного озоном битума наблюдается увеличение молекулярной массы асфальтенов, увеличение ароматических колец и снижение нафтеновых. Однако увеличение атомов углерода в алифатических фрагментах $C_п$ происходит при крекинге с ФС и без них.

Асфальтены КБ в этих условиях претерпевают более значительные изменения, снижается ММ на 479 а.е.м., количество блоков снижается с 4 до 3, общее количество колец на 6 за счет 2 ароматических и 4 нафтеновых циклов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах уменьшается на 11 атомов углерода.

ММ смол увеличивается всего лишь на 65 а.е.м., количество блоков возрастает незначительно. Наблюдается снижение общего количества колец с 11 до 9 за счет нафтеновых циклов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах увеличивается на 12, по всей видимости, за счет раскрытия нафтеновых циклов (содержание которых снизилось на 3). Это видно по изменению распределения нафтеновых $f_н$ (снизилось на 30 %) и парафиновых структур $f_п$ (увеличилось на 22 %).

Крекинг предварительно обработанного озоном битума КБ с ферросферами увеличивает деструкцию асфальтенов с образованием масел в 2 раза (k_6) и смол в 3,5 раза (k_8), это подтверждается уменьшением выхода асфальтенов в продуктах крекинга.

Таблица 4.12 – Константы скоростей реакций крекинга озоном битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений в присутствии ферросфер

Образец	k1	k2	k3	k4	k5	k6	k7	k8	k9	k10
	Константы скоростей (мин-1)									
КБ	$6{,}0\cdot10^{-4}$	$6{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$7{,}5\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-5}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$
АБ	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$7{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}2\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-5}$	$5{,}3\cdot10^{-3}$

Происходит замедление образование газообразных продуктов (k_3, k_4, k_9) и кокса

(k_{10}) более чем в 2 раза. Крекинг предварительно обработанного озоном АБ с ферросферами приводит, главным образом, к снижению образования смол из масел (k_1)в 5,5 раз и увеличению образования асфальтенов из масел (k_5) в 2 раза.

Чтобы выявить, как влияет крекинг с ферросферами битумов, обработанных озоном, константы скоростей реакции выстроены в ряд по «доминированию» реакций:

кармальский битум – $k_2 > k_{10} > k_8 > k_1 > k_6 > k_7 > k_5 > k_3 > k_4 > k_9$

ашальчинский битум – $k_2 > k_{10} > k_7 > k_5 > k_8 > k_4 > k_3 > k_1 > k_6 > k_9$

Исходя из данных, представленных в таблицах 4.8 – 4.12, можно предположить, что различные характеристики добавок играют роль на состав получаемых продуктов. Сравнивая данные результаты с крекингом битумов с ферросферами и обработанного озоном (разделы 3.3 и 4.1), видно, что основную роль на образование тех или иных продуктов оказывает обработка озоном, так как ферросферы способствуют деструкции нафтеновых колец, а озон более избирателен и взаимодействует с гетероатомами и ароматическими структурами при этом образуя продукты разрушающиеся легче при более низких температурах.

Таким образом, как и при крекинге, крекинге с ферросферами и крекинге предварительно обработанных озоном битумов (разделы 3 и 4) основными реакциями крекинга являются деструкция смол с образованием масел (k_2) и образование кокса из асфальтенов (k_{10}) для обоих битумов и наиболее медленной константой образование газа из асфальтенов (k_9). Для КБ видно, влияние обработки озоном (раздел 3.3) в ускорении константы скорости k_8 – деструкция асфальтенов с образованием смол, а ферросферы способствуют деструкции нафтеновых колец. Большего прироста масляных компонентов, чем при крекинге обработанного озоном битума (раздел 3.3) для КБ не наблюдается, вследствие конденсации масел в смолы (k_1), ускорение данной константы обуславливается ферросферами. Также стоит отметить, что крекинг предварительно обработанного озоном битума кармальского месторождения с ферросферами замедляет все константы газообразования (k_3, k_4 и k_9) и образования асфальтенов из масел и смол (k_7 и k_5). Протекает деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов, за счет ароматических колец и гетероатомов (в частности серы) в составе колец и алифатических фрагментов под действием озона, нафтеновых колец под действием ФС и отрыв алифатических фрагментов, при этом значительно обогащается дизельная фракция.

Для АБ наблюдается наибольший выход масляных компонентов по сравнению с крекингом, крекингом обработанного озоном и крекинга в присутствии ФС (раздел 3.1, 3.3 и 4.1) – это обуславливается синергетическим эффектом. Газообразование (из k_3 масел, k_4 смол и k_9 асфальтенов) значительно замедляется по сравнению с крекингом и крекингом обработанного озоном битума. Значительные выходы кокса при крекинге обработанного озоном АБ с феросферами по сравнению с крекингом и крекингом с феросферами, а также по сравнению с кармальским битумом, обусловлено высокими значениями k_7 и k_5 (образование асфальтенов), что дает значительный прирост асфальтенов, которые в свою очередь образуют кокс. Однако выходы кокса не такие высокие, как при крекинге обработанного озоном битума вследствие быстрой (обратной реакции) деструкции асфальтенов с образованием смол, которые образуют масла и замедлением константы скорости реакции масла в смолы (k_1), что также указывает на высокие выходы масел. Вероятно, использование ФС при крекинге обработанного озона битума способствует образованию из продуктов озонирования компонентов, входящих в состав бензиновых и, в большей степени, дизельной фракций.

Итак, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение о том, что крекинг предварительно обработанных озоном природных битумов с феросферами способствует глубокой деструкции смолистых компонентов с образованием дополнительного количества легкокипящих фракций, в первую очередь, дизельных.

4.3 Крекинг природного битума в присутствии цеолитного катализатора

В этом разделе представлены результаты исследования превращений природного битума (ее высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов) в результате термической обработки в присутствии цеолитного катализатора и мезопоритого алюмосиликата. Исследовано влияние количества катализаторов и их модификаторов к массе битума на выход светлых фракций. Исследования проведены с битумом Ашальчинского месторождения (так как данный объект тяжело подвергается крекингу). В качестве катализаторов взяты мезопористый алюмосиликат (МП) и HY (ZSM-5, Y – в активной водородной форме), а также эти катализаторы, модифицированные (наноразмерным порошком Ni со средним размером частиц 20 нм). Крекинг проводили

при 450 ºС и продолжительности 100 минут. Взято два типа катализатора – МП алюмосиликат [125] и цеолит в форме HY. Цеолит HY имеет высокую удельную поверхность 874 $м^2$/г при небольшом размере пор 7,4 Å. Ранее в работе [126] показано, что добавление данного катализатора в количестве 5 %, модифицированного Ni, увеличивает глубину деструкции смолистых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения с получением 34 % мас. легкокипящих фракций. В разделе 2 приведены характеристики МП катализатора: имеет более низкую удельную поверхность (600 $м^2$/г), чем цеолит HY, однако размер его пор превосходит почти в 7 раз и составляет 50 Å. Размер молекул смол и асфальтенов колеблиться от 5 до 20 Å, предполагается, что именно большой размер пор МП–катализатора будет способствовать увеличению глубины деструкции смол и асфальтенов за счет увеличения рабочей поверхности, а присутствие Ni в катализаторе дополнительно увеличит разрушение высокомолекулярных соединений и образование масляных компонентов за счет гидрирующих свойств.

Результаты крекинга АБ, описанные в разделе 3 (таблица 3.1), показали, что его компоненты достаточно стабильны и без инициаторов тяжело подвергаются разрушению с целью получения легкокипящих фракций. Известно, что для углубления процессов крекинга используются катализаторы, в работах [126, 127], было показано, что использование НРП Ni, нанесенного на носитель, позволяет углубить деструкцию компонентов тяжелого УВ сырья, вследствие чего, значительно увеличить выход фракций, выкипающих до 360 ºС.

В случае термолиза АБ, как было показано ранее (раздел 3.1), результаты хуже в сравнении с битумом Кармальского месторождения (таблица 3.1). Поэтому были проведены эксперименты по крекингу битума в присутствии катализаторов при 450 ºС и продолжительности 100 минут. Количество катализатора варьировали от 5 до 10 % от массы битума, а количество Ni в катализаторе от 0,5 до 5 % мас.

Из данных, представленных в таблице 4.13, видно, что добавка 10 % мас. катализатора (с 5 % Ni) позволяет увеличить выход бензиновых и дизельных фракций на 12,9 и 4,8 % мас. При этом выход газа и кокса суммарно составил 6,8 % при невысокой степени деструкции смол (5,7 % мас.). Снижение количества катализатора с 10 до 5 % мас. (с 5.0 % Ni) приводит к существенным изменениям выхода получаемых продуктов. Выход кокса уменьшился в 4 раза с 3,2 до 0,8 %, а газа – на 0,5 % мас. Содержание смол

в жидких продуктах крекинга снизилось на 3,5 %, а масел увеличилось на 6,1 % мас. по сравнению с крекингом битума в присутствии 10 % катализатора. Выход бензиновых и дизельных фракций повысился на 3,0 и 1,6 % в сравнении с экспериментом с 10 % катализатора и на 15,9 и 6,4 % мас. в сравнении с исходным битумом.

В последующих экспериментах использовались катализаторы, в которых содержание нанопорошка никеля составляло 0,5, 1,0 и 3,0 % мас. При уменьшении количества нанопорошка никеля в катализаторе увеличивается выход газа с 3,1 до 5,0 % и кокса с 0,8 до 3,9 % мас. Также снижается содержание асфальтенов в жидких продуктах на 1 % мас. При этом наблюдается более глубокая деструкция смол. Максимальное снижение смолистых компонентов отмечено для катализатора с 1,0 % Ni и составляет 15,3 % мас. На МП катализаторе прирост масляных компонентов максимален из всех исследованных каталитических систем и составляет 10,1 % мас.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга битума изменяется при снижении количества никеля в составе катализатора с 5 до 0,5 % мас. Максимальный прирост количества бензиновых и дизельных фракций в продуктах наблюдается при 1 % мас. никеля в катализаторе и составил 20,2 и 15,0 % мас. соответственно по сравнению с исходным битумом.

Для объяснения влияния Ni в каталитической системе проведены эксперименты по крекингу АБ с 5 % катализатора без Ni, а также с 0,05 % мас. НРП Ni, что равно 1,0 % никеля, нанесенного на катализатор. Видно (таблица 4.13), что при крекинге битума с 0,05 % мас. НРП Ni происходит значительная деструкция смол (на 12,0 %), а также и масляных компонентов (на 1,4 %) с образованием 8,6 % газообразных и 3,9 % мас. твердых продуктов. Использование катализатора в количестве 5 % от массы битума способствует такому же выходу кокса (3,9 %), как и при крекинге с 0,05 % НРП Ni, однако выход газа при этом уменьшился с 8,6 до 5,0 % мас. Деструкция смол и асфальтенов составила 11,6 и 1,1 % мас. соответственно, содержание масел в продукте крекинга увеличилось на 3,8 % мас. по сравнению с исходным битумом.

Таким образом, установлено, что НРП Ni, нанесенный на МП алюмосиликат, позволяет замедлить реакции коксообразования, разрушение масел с образованием газообразных продуктов и увеличивает глубину деструкции смолистых компонентов.

По сравнению с крекингом при использовании МП катализатора без модификации Ni достигается более глубокая деструкция смол и асфальтенов с

образованием масел, газа и кокса. Крекинг битума с МП катализатором, модифицированным НРП Ni (1 % оптимальное количество Ni), приводит к увеличению глубины деструкции смол на 9 %, образованию дополнительного количества масел (на 7,5 %) и газа (на 3,9 %) и уменьшению выхода кокса на 1,4 % мас.

Таблица 4.13 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга ашальчинского битума в присутствии катализаторов при 450 ºС, 100 минут

Образец	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
Исходный	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
с 0,05 % Ni	43	25,4	28,2	33,9	66,2	14,2	7,1	3,9	8,6
5 % МП	51	18,4	35,1	37,6	71,4	14,6	5,1	3,9	5,0
5 % МП с 0,5 % Ni	48	22,3	39,8	31,3	75,5	12,7	5,2	1,1	5,5
5 % МП с 1 % Ni	42	24,8	42,9	27,0	77,7	10,9	6,1	0,4	4,9
5 % МП с 3 % Ni	42	22,4	36,9	33,4	73,0	15,5	6,1	0,6	4,8
5 % МП с 5 % Ni	40	20,5	34,3	41,3	72,9	17,0	6,2	0,8	3,1
10 % МП с 5 % Ni	41	17,5	32,7	43,0	66,8	20,5	5,9	3,2	3,6
5 % HY с 5 % Ni	53	13,8	32,5	48,3	65,2	22,1	7,3	0,9	4,5
10 % HY с 5 % Ni	55	11,9	31,4	50,0	61,9	24,2	7,2	1,6	5,1

Из данных, представленных в таблицах 3.10 и 4.13, видно, что не модифицированный МП катализатор приводит к такому же выходу кокса (3,9 %) и выходу газа на 1,2 % мас. меньше по сравнению с крекингом битума предварительно обработанного озоном. Деструкция смол при этом снизилась на 3 %, а выход масел возрос на 4,8 % и составил 75,5 % мас. Введение в МП катализатор НРП Ni увеличивает глубину деструкции смол и асфальтенов, содержание которых в продуктах снизилось на 0,6 и 1,4 % и составило 6,1 и 10,9 % мас. При этом образуется 0,4 % кокса, что в 10 раз меньше, чем при крекинге обработанного озоном битума, а количество газа снизилось на 1,5 % мас.

Сравнивая влияние ФС и МП катализатора на крекинг битума, можно заключить, что степень деструкции смол и асфальтенов имеют схожие значения – 37,0 и 40,0 % отн. соответственно. Газообразование в присутствии МП катализатора выше в 2,5 раза, чем при термокрекинге с феросферами, и составляет 5,0 % мас. Выход кокса выше на 0,8 % на МП катализаторе, а содержание масел ниже на 3,4 % мас. Применение катализатора с Ni, как видно из данных таблицы 4.13, увеличивает глубину деструкции смол и асфальтенов: степень их деструкции увеличилась с 40,0 до 47,0 % отн. В первую очередь это касается смол, их содержание в жидких продуктах крекинга составило 10,9 %, что на 2,1 % мас. ниже, чем в продуктах крекинга в присутствии ФС (таблица 4.1).

Содержание асфальтенов в жидком продукте крекинга с МП катализатором составило 6,1 %, а в присутствие ФС – 6,4 %, но, так как кокс образуется преимущественно из асфальтенов (рисунок 3.1), а его выход с катализатором, модифицированного Ni, ниже в 8 раз (0,4 % мас.), то можно сделать вывод о том, что модифицированный катализатор значительно замедляет образование кокса. За счет увеличения глубины деструкции смол выход масел увеличивается на 2,9 % мас.

При использовании катализатора HY с 5 % НРП Ni в количестве 5 и 10 % мас. от массы битума наблюдаются результаты хуже, чем с таким же количеством МП катализатора с Ni. Содержание фракций, выкипающих до 360 ºС, выше, чем в исходном битуме и при крекинге без катализатора (таблица 3.1), однако он ниже, чем при использовании такого же количества МП катализатора. Выход газа на цеолите HY с 5 % Ni больше в 1,5 раза, чем на МП катализаторе, а степень деструкции смол и асфальтенов составляет 9,3 (HY 5 %) и 3,1 (HY 10 % мас) % отн. Количество масел в жидких продуктах уменьшилось на 2,4 и 5,7 % мас. Полученные данные показывают, что использование катализатора HY, модифицированного никелем, приводят к худшим результатам, чем при использовании МП катализатора с Ni. Вследствие этого дальнейшие исследования были проведены только с использованием МП катализатора.

В таблице 4.14 приведены данные по изменению содержания серы в жидких продуктах крекинга природного битума с использованием МП катализатора и НРП Ni. Видно, что использование МП катализатора снижает содержание серы в смолах, асфальтенах и маслах на 0,69, 0,25 и 0,18 % мас. соответственно. Общее снижение серы при этом составило 1,13 % мас. Добавление 0,5 % Ni в катализатор приводит к меньшему выходу кокса в 3 раза (таблица 4.13), за счет чего снижение серы в жидких продуктах ниже, чем у МП катализатора без Ni – 0,89 %. Содержание серы в асфальтенах не изменяется и остается равным 0,35 %, в смолах наблюдается очень малое снижение всего на 0,04 % мас. При этом содержание серы в маслах продуктов увеличивается на 0,28 %, вероятнее всего, за счет деструкции смол на 2 % и увеличение выхода масляных компонентов на 4 % мас. По всей видимости, серосодержащие фрагменты молекул смол в результате деструкции образуют серусодержащие соединения масел, а так как при добавке Ni в катализатор наблюдается низкое коксообразование, количество компонентов серы в маслах увеличивается с 3,44 до 3,68 % мас.

Использование МП катализатора с 1 % НРП Ni снижает количество серы в смолах и асфальтенах по сравнению с исходным битумом на 0,76 и 0,31, продуктами крекинга с МП катализатором на 0,07 и 0,06 и МП катализатором, модифицированном 0,5 % Ni, на 0,03 и 0,06 % мас. Содержание серы в маслах увеличивается также в этом ряду на, 0,49 и 0,21 % соответственно, а содержание общей серы составило 3,80 % мас. Это также подтверждает вывод, что продуктами деструкции смол являются серосодержащие соединения, которые остаются, в легкокипящих фракциях.

Асфальтены АБ в этих условиях претерпевают более значительные изменения, снижается ММ на 479 а.е.м., количество блоков снижается с 4 до 3, общее количество колец на 6 за счет 2 ароматических и 4 нафтеновых циклов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах уменьшается на 11 атомов углерода.

Таблица 4.14 – Содержание серы в жидких продуктах крекинга битума ашальчинского месторождения в присутствии катализаторов при 450 ºС, 100 минут

Образец	Содержание серы, % мас., в:			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
Исходный	2,60	1,46	0,60	4,67
0,05 % Ni	2,06	0,70	0,52	3,28
5 % МП	2,32	0,77	0,35	3,44
5 % МП с 0,5 % Ni	2,60	0,73	0,35	3,68
5 % МП с 1,0 % Ni	2,81	0,70	0,29	3,80

Крекинг АБ с 0,05 % мас. НРП Ni (таблица 4.13) способствует значительному газо- и коксообразованию, в составе которых (газа и кокса) находиться сера. Это видно по снижению серы в жидких продуктах на 1,29 % мас. Вследствие снижения выхода масел (таблица 4.1) наблюдается снижение серы в их составе на 0,44 % мас. Содержание серы в смолах и асфальтенах снижается на 0,76 и 0,08 % мас. соответственно.

По составу газа, представленного в таблице 4.15, видно, что при крекинге газ почти полностью состоит из серусодержащих газов (68,6 %) и метана 21,1 % мас. При крекинге битума с МП катализатором выход газа такой же, как и с катализатором, модифицированным НРП Ni, однако их состав отличается.

Выход водорода при крекинге с не модифицированным катализатором больше в 2 раза, что указывает о протекании реакций дегидрирования в процессе крекинга. Больший выход C_2H_6 и C_3H_8 указывает на изменения механизма реакции – отрыва алифатических фрагментов длиною в 2 или 3 атома углерода.

Таблица 4.15 – Состав газообразных продуктов крекинга ашальчинского битума в присутствии мезопористого катализатора (450 ºС, 100 минут)

Объект	Крекинг	5 % МП	5 % МП с 1,0 % Ni
Выход газообразных продуктов, % мас.	1,0	5,0	4,9
Содержание, % мас.:			
Σ серусодержащих газов	68,6	17,2	18,4
H_2	3,1	9,4	3,7
CO_2	0,8	6,5	1,7
CH_4	21,1	33,5	64,5
C_2H_6	1,1	20,5	5,0
C_3H_8	0,8	9,1	3,9
C_3H_6	0,0	0,8	0,5
и-C_4H_{10}	0,2	1,3	0,9
н-C_4H_{10}	2,3	1,4	1,1
и-C_5H_{12}	0,9	0,2	0,2
н-C_5H_{12}	1,1	0,1	0,1
S-содержащие газы: H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH, SO_2			

В таблице 4.16 представлены характеристики усредненных структур молекул смол и асфальтенов, образующихся в процессе крекинга АБ в присутствии катализаторов. Крекинг битума в присутствии МП катализатора приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов на 146 а.е.м. за счет снижения атомов С, Н и S на 8, 18 и 2 соответственно. Общее количество колец снижается на 2 за счет нафтеновых циклов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах снижается на 3. В смолах наблюдается также уменьшение молекулярной массы (на 41 а.е.м.), обусловлено оно снижением числа атомов С и Н на 2 и 4 соответственно. Кольцевой состав не изменяется, а количество $C_п$ снизилось на 1 атом. Наблюдается, увеличение фактора ароматичности ($f_а$) и снижение распределения парафиновых структур ($f_п$) в молекулах смол и асфальтенов. Это указывает на проходящие реакции дегидрирования и деалкилирования, что хорошо видно по составу газов (высокие выходы H_2, C_2H_6 и C_3H_8) и снижению отношения Н/С для смол на 0,04 и на 0,13 для асфальтенов.

Введение 1 % НРП Ni в МП катализатор приводит к существенным изменениям получаемых продуктов (таблица 4.13) и их состава (таблица 4.16). Как было показано ранее (раздел 4.3) НРП Ni, нанесенный на катализатор, способствует перераспределению водорода в системе, за счет чего увеличивается выход фракций, выкипающих до 360 ºС. ММ асфальтенов и смол уменьшается на 222 и 76 а.е.м.

соответственно по сравнению с исходным битумом.

Таблица 4.16 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского битума и продуктов их крекинга при 450 ºС и продолжительности термообработки 100 минут в присутствии катализаторов

Параметры		Асфальтены			Смолы		
		Исх-ый	МП	МП*	Исх-ый	МП	МП*
Содержание в битуме, % мас.		6,2	5,1	6,1	26,2	14,6	10,9
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1139	1063	640	599	479
Элементный состав:	C	78,1	79,7	81,8	79,0	80,6	80,7
	H	7,2	6,5	8,3	8,5	8,4	6,9
	N	1,6	1,5	1,0	1,5	1,1	1,3
	S	9,7	6,8	4,7	5,6	5,3	6,4
	O	3,5	5,4	4,1	5,4	4,6	4,7
Отношение H/C		1.11	0,98	1,22	1,29	1,25	1,03
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	75,7	72,5	42,2	40,2	32,2
	H	91,7	73,7	88,0	54,0	50,1	32,6
	N	1,5	1,2	0,8	0,7	0,5	0,4
	S	3,9	2,4	1,6	1,1	1,0	1,0
	O	2,8	3,9	2,7	2,2	1,7	1,4
Кольцевой состав:	$K_о$	19,7	18,2	10,3	7,1	6,9	11,4
	$K_а$	9,7	10,4	8,9	4,1	4,2	2,5
	$K_{нас}$	9,9	7,8	1,4	3,0	2,7	8,9
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,19	0,18	0,24	0,21	0,17
Число блоков в молекуле, ma		2,9	2,9	2,7	1,7	1,7	1,4
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_а$		0,54	0,41	0,43	0,54	0,53	0,66
Распределение атомов C, %:	$f_а$	44,4	54,7	51,0	40,4	44,0	32,0
	$f_н$	47,8	41,2	7,2	23,9	26,4	62,7
	$f_п$	7,8	4,1	41,8	35,7	29,6	5,3
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	41,4	37,0	17,0	17,7	10,3
	$C_н$	40,0	31,2	5,2	11,8	10,6	20,2
	$C_п$	6,5	3,1	30,3	13,4	11,9	1,7
	C_α	12,8	11,1	10,7	6,7	6,9	5,4
	C_γ	4,2	2,7	3,1	2,3	2,5	1,7
*МП катализатор, модифицированный 1 % Ni							

Общее количество колец в усредненной молекуле асфальтенов продуктов крекинга падает с 20 до 10 за счет снижения ароматических (с 10 до 9) и почти полного разрушения нафтеновых (с 10 до 1) колец. Количество атомов C, H и S снизилось на 11, 4 и 2 соответственно по сравнению с исходным битумом. Увеличивается отношение H/C в асфальтенах с 1,11 до 1,22 за счет увеличения количества атомов углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) с 6 до 30 атомов. Вероятно, модификатор НРП Ni на катализаторе способствует раскрытию нафтеновых структур с образованием большого количества алифатических цепочек длиной до трех атомов углерода, что

подтверждается невысоким значением C_{γ} – 3 атома углерода. По всей видимости, именно эти изменения в составе асфальтенов способствуют небольшим выходам кокса.

Количество атомов С, Н и О в усредненной молекуле смол уменьшается на 10, 21 и 2 соответственно. Общее число колец в смолах увеличивается с 7 до 11 в основном за счет увеличения нафтеновых на 6, а количество ароматических циклов уменьшается на 2. В средних молекулах смол наблюдается снижение алкильных фрагментов $C_{п}$ на 12 атомов углерода. Молекулы смол подвергаются дегидрированию, это подтверждается снижением Н/С с 1,29 до 1,03. Атомы водорода, образующиеся в процессе крекинга с МП катализатором, модифицированным 1 % Ni, участвуют в реакции гидрирования, что видно по малому выходу водорода в газовых продуктах крекинга (таблица 4.15).

Для наглядности изменений, протекающих при крекинге в присутствии катализаторов, были построены усредненные молекулы смол и асфальтенов по разработанной в ИХН СО РАН программе [131]. Как описывалось ранее (раздел 4.3), максимальные изменения смолы претерпевают в экспериментах с использованием МП катализатора, модифицированного 1% Ni. Наблюдается снижение алифатических фрагментов в молекулах смол за счет процессов дегидрирования и циклизации, вследствие чего увеличивается количество нафтеновых циклов.

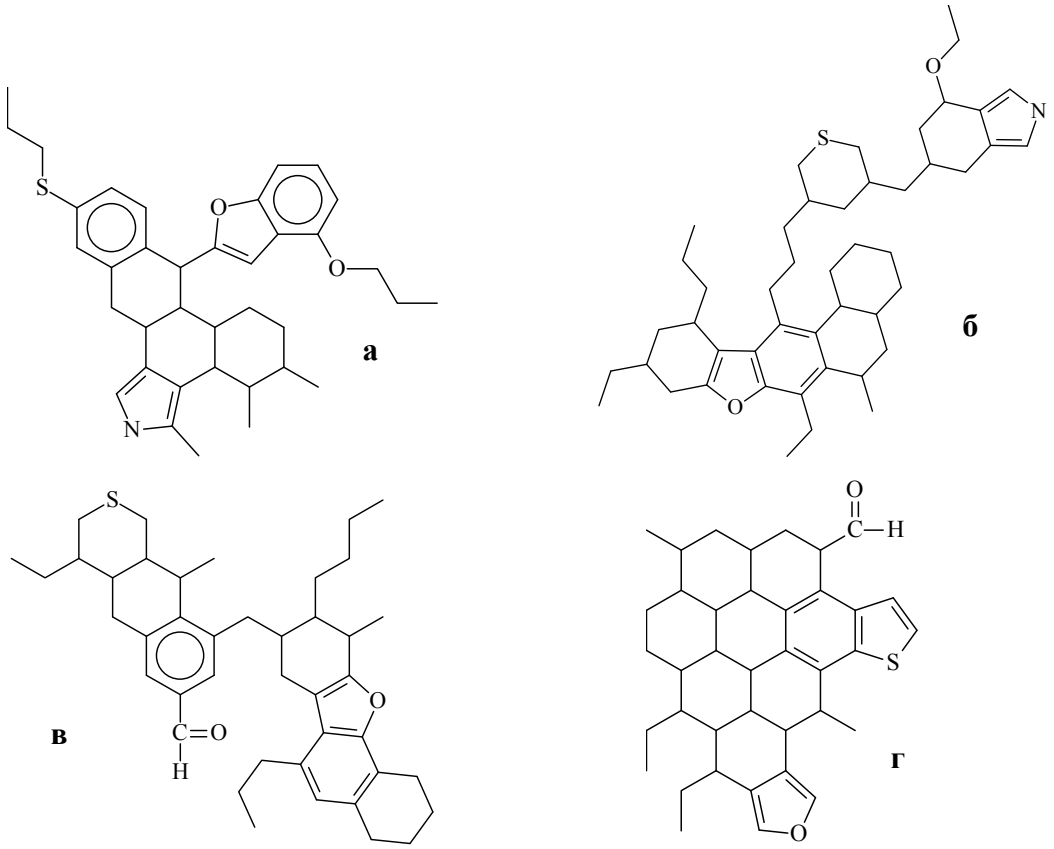


Рисунок 4.3 – Усредненные структуры смол ашальчинского битума: а) исходного;

б) после крекинга; в) после крекинга в присутствии МП катализатора; г) после крекинга в присутствии МП катализатора, модифицированного 1 % мас. НРП Ni.

4.4 Крекинг природного битума в присутствии ферросфер зол ТЭЦ в сверхкритической воде

К методам подготовки природных битумов на промыслах можно отнести внутрипластовое облагораживание в процессе извлечения методом паротеплового воздействия – акватермолиз. Поскольку переработка битумов на НПЗ, спроектированных для переработки сырья с меньшими вязкостью, содержанием серы, смолисто-асфальтеновых веществ, большим содержанием дистиллятов, сопряжена с большими сложностями. Основная цель разрабатываемых методов подготовки – получение сырья, которое может транспортироваться по трубопроводу и отвечает требованиям НПЗ. Известно, что вода в сверхкритических условиях в присутствии железооксидных катализаторов проявляет себя как донор водорода [134].

В данном разделе работы исследовалось влияние воды в сверхкритических условиях на деструкцию смол и асфальтенов. Вследствие низкого отношения Н/С в ашальчинском битуме были сделаны эксперименты по крекингу в присутствии ФС и воды в сверхкритических условиях.

Таблица 4.17 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга ашальчинского битума в присутствии ферросфер в СКВ при 450 °С и 500 °С продолжительности 100 минут

Образец	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Вещественный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
Исходный	111	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
450 °С, 100 мин									
Крекинг	106	7,7	30,1	59,4	70,2	19,7	7,3	1,8	1,0
10 % мас.ФС	83	11,7	31,8	51,7	74,8	14,0	6,4	3,1	1,7
СКВ+10 % мас.ФС	64	8,7	32,3	53,6	68,6	19,9	6,0	1,3	4,1
500 °С, 100 мин									
Крекинг	51	19,1	24,4	23,2	56,4	7,2	3,1	6,5	26,8
10 % мас.ФС	50	21,8	29,1	25,9	63,7	8,5	4,6	7,8	15,4
СКВ+10 % мас.ФС	47	25,4	30,6	29,2	75,9	7,4	1,9	2,6	12,2

Из приведенных данных видно, что при крекинге битума при 450 ºС в условиях СКВ с ФС наблюдается в 4 раза больше выход газообразных продуктов по сравнению с термокрекингом и в 2,5 раза больше, чем при крекинге в присутствии ФС. Выход кокса снизился до 1,3 % мас., что в 1,5 раза меньше, чем при термокрекинге, и в 2,5 % раза

ниже, чем при крекинге с феросферами. Таким образом, при температуре 450 ºС крекинг в условиях СКВ с ФС ускоряет реакции образования газа и замедляет коксообразование.

По данным вещественного состава (таблица 4.17) видно, что деструкция смолистых компонентов осталась на уровне термокрекинга, а содержание масел ниже на 1,6 % мас. Вследствие этого выход масел и смол при СКВ с ФС значительно хуже по сравнению с крекингом в присутствии ФС. Однако содержание асфальтенов при данном воздействии ниже, чем в исходном битуме, что также указывает на замедление реакций образования асфальтенов, а далее из них коксоподобных продуктов. По содержанию фракций видно, что СКВ улучшает фракционный состав продуктов по сравнению с термокрекингом битума, однако по сравнению с крекингом в присутствии ФС он хуже. Температура начала кипения при этом минимальная (снизилась на 45 ºС) по сравнению с термокрекингом и крекингом в присутствии ФС.

В связи с тем, что при 450 ºС и продолжительности 100 минут наблюдается низкая деструкция смол, замедление реакций, ведущих к образованию кокса и понижении температуры начала кипения, были проведены эксперименты при температуре крекинга 500 ºС и продолжительности 100 минут.

При крекинге битума при 500 ºС и продолжительности 100 минут наблюдается глубокая деструкция всех компонентов битума. Выход газообразных и твердых продуктов составили 26,8 и 6,5 % мас. соответственно. Содержание масел, смол и асфальтенов снизилось и составило 56,4, 7,2 и 3,1 % мас. соответственно. Выход бензиновых фракций увеличилось на 14,5 %, а дизельных снизился на 3,5 % мас.

Крекинг при 500 ºС с феросферами приводит к замедлению реакции газообразования по сравнению с крекингом на 11,4 %, однако выход кокса увеличился на 1,3 % мас. Это указывает на смещение реакций деструкции компонентов битума к образованию кокса, а не газообразных продуктов. Содержание масел, смол и асфальтенов также снизилось по сравнению с исходным битумом, однако по сравнению с термокрекингом эти показатели выше. По данным фракционного состава содержание бензиновых фракций увеличилось на 17,2 и 2,7 % по сравнению с исходным битумом и крекингом соответственно, а дизельных на 1,2 и 4,7 % мас. Проведение крекинга битума в присутствии ФС при 500 ºС и продолжительности 100 минут по сравнению с крекингом приводит к замедлению реакций газообразования, деструкции масел, к образованию дополнительных количеств моторных топлив и масляных дистиллятов.

Присутствие воды и ФС в процессе крекинга битума при 500 ºС позволяет снизить выход газа на 14,6 и 3,2 % и кокса на 3,9 и 5,2 % мас. соответственно по сравнению с крекингом и крекингом в присутствии ФС. По данным вещественного состава крекинг в СКВ с ФС приводит к значительным изменениям. Содержание масел увеличилось по сравнению с исходным битумом на 8,3 % и по сравнению с крекингом на 19,5 % и крекингом в присутствии ФС на 12,2 % мас. Деструкция смолистых компонентов составила более 70 % отн. (содержание 7,4 % мас.). Выход асфальтенов составил 1,9 % мас., что ниже, чем в исходном битуме в 3 раза. Исходя из формализованного механизма (рисунок 3.1) кокс образуется из асфальтенов, а в эксперименте в СКВ и ФС суммарный выход кокса и асфальтенов составляет 4,5 %, что на 1,7 % мас. ниже, чем в исходном битуме. Это указывает на деструкцию асфальтенов с образованием компонентов с меньшей молекулярной массой. Также стоит отметить, что это единственные эксперименты, где наблюдается разрушение асфальтенов в сравнении с экспериментами, представленными в разделах 3 и 4.

Крекингом битума в СКВ с феросферами удается увеличить содержание фракций, выкипающих в интервале НК-200 и 200-360 ºС, на 20,8 % и 2,7 % мас. по сравнению с исходным битумом. Это максимальное увеличение выхода легкокипящих фракций по сравнению с крекингом и крекингом в присутствии ФС при 450 и 500 ºС и продолжительности 100 минут.

В таблице 4.18 представлен материальный баланс по содержанию серы в жидких продуктах. Исходя из этих данных видно, что при 450 ºС в СКВ с феросферами содержание серы снизилось на 1,05 % по сравнению с исходным битумом и на 0,19 % мас. по сравнению с крекингом. Однако крекинг в присутствии ФС позволяет снизить количество серы на 0,14 % мас. по сравнению с крекингом в СКВ. Содержание серы в смолах по сравнению с крекингом и крекингом в присутствии ФС выше на 0,06 и 0,32 % мас. соответственно, что объясняется низкой деструкцией смолистых веществ (таблица 5.1). В маслах и асфальтенах содержание серы ниже за счет более низкого содержания этих компонентов в жидких продуктах крекинга.

Увеличение температуры крекинга до 500 ºС приводит к деструкции всех компонентов битума (таблица 4.17) с образованием большого количества газа и кокса. Общая сера в жидких продуктах при крекинге снизилась на 2,77 %, за счет снижения серы в маслах, смолах и асфальтенах на 1,17, 1,17 и 0,42 % мас. соответственно. При

этой температуре и продолжительности процесса при добавке ФС наблюдается снижение серы в жидких продуктах на 2,37 % мас., что на 0,30 % меньше, чем при крекинге. Это обусловлено большим содержанием смол и асфальтенов в жидких продуктах (таблица 4.17), содержание серы в которых выше на 0,09 и 0,16 % мас. соответственно по сравнению с крекингом.

Таблица 4.18 – Содержание серы в жидких продуктах крекинга битума ашальчинского месторождения в СКВ в присутствии ферросфер

Образец	Содержание серы, % мас. в:			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
Исходный	2,60	1,46	0,60	4,67
450 °С				
Крекинг	2,19	1,02	0,50	3,71
ФС	2,20	0,76	0,42	3,38
СКВ + ФС	2,04	1,08	0,40	3,52
500 °С				
Крекинг	1,43	0,29	0,18	1,90
ФС	1,48	0,38	0,34	2,20
СКВ + ФС	1,53	0,28	0,11	1,92

В условиях крекинга в среде сверхкритической воды и в присутствии ФС наблюдаются высокая деструкция смол и асфальтенов и значительно меньшие выходы побочных продуктов (таблица 4.17). При этом содержание серы в жидких продуктах крекинга снизилось на 2,75 % мас. Содержание серы в смолах и асфальтенах уменьшилось на 1,18 и 0,49 % мас. соответственно по сравнению с исходным битумом. В маслах количество серы меньше на 1,07 % по сравнению с исходным битумом, но это выше на 0,10 % по сравнению с крекингом.

В таблице 4.19 представлены данные структурно-группового анализа смол и асфальтенов исходного битума и продуктов крекинга и крекинга в среде сверхкритической воды в присутствии ФС при 450 ºС. Асфальтены в условиях СКВ изменяются более значительно по сравнению с термообработкой. Крекинг в СКВ приводит к увеличению молекулярной массы на 171 а.е.м, увеличивается количество колец на 6 за счет 1 ароматического и 5 нафтеновых. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах $C_п$ снижается на 2.

ММ смол увеличивается на 80 а.е.м, количество блоков остается на уровне исходного битума. Количество колец меняется не существенно – увеличивается на 1 (и равно 8, как и при крекинге) по сравнению с исходным битумом, за счет нафтенового.

Количество атомов углерода в алифатических фрагментах ($C_п$) увеличилось на 2 атома углерода, как и их длина ($C_γ$). Увеличивается количество атомов кислорода на 1 в усредненной молекуле смол.

Таблица 4.19 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского битума продуктов их крекинга при 450 ºС и продолжительности термообработки 100 минут в СКВ в присутствии ферросфер

Параметры		Асфальтены			Смолы		
		Исх.	Крекинг	Крекинг*	Исх.	Крекинг	Крекинг*
Содержание в битуме, % мас.		6,2	7,3	6,0	26,2	19,7	19,9
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	1390	1456	640	678	720
Элементный состав:	C	78,1	78,5	81,2	79,0	80,3	79,1
	H	7,2	7,0	7,2	8,5	8,9	8,9
	N	1,6	1,6	1,3	1,5	1,5	1,0
	S	9,7	6,9	6,7	5,6	5,6	5,4
	O	3,5	6,0	3,6	5,4	3,7	5,6
Отношение H/C		1,11	1,07	1,06	1,29	1,33	1,35
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	91,0	98,5	42,2	45,3	47,5
	H	91,7	96,4	104,4	54,0	60,0	63,9
	N	1,5	1,6	1,3	0,7	0,7	0,4
	S	3,9	3,0	3,1	1,1	1,2	1,2
	O	2,8	5,2	3,3	2,2	1,6	2,6
Кольцевой состав:	$K_о$	19,7	19,7	25,7	7,1	8,0	8,1
	$K_а$	9,7	11,7	10,6	4,1	4,0	3,8
	$K_{нас}$	9,9	8,0	15,1	3,0	4,1	4,3
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,21	0,18	0,24	0,22	0,23
Число блоков в молекуле, ma		2,9	3,2	3,1	1,7	1,7	1,7
Степень замещенности ароматических ядер, $σ_а$		0,54	0,47	0,56	0,54	0,56	0,63
Распределение атомов C, %:	$f_а$	44,4	49,9	42,2	40,4	35,2	32,5
	$f_н$	47,8	35,3	53,5	23,9	36,5	36,6
	$f_п$	7,8	14,8	4,3	35,7	28,2	30,9
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	45,4	41,6	17,0	16,0	15,4
	$C_н$	40,0	32,1	52,7	11,8	16,6	17,4
	$C_п$	6,5	13,4	4,2	13,4	12,8	14,7
	$C_α$	12,8	13,8	15,1	6,7	6,6	7,2
	$C_γ$	4,2	3,7	4,2	2,3	4,0	3,6
*в СКВ в присутствии ФС							

В таблице 4.20 также представлены данные структурно группового анализа смол и асфальтенов исходного битума и продуктов крекинга и крекинга в СКВ, но пре температуре крекинга 500 ºС и продолжительности 100 минут. Исходя из данных, представленных в таблице 4.20, видно, что крекинг битума при 500 ºС и продолжительности 100 минут приводит к глубоким изменениям смол и асфальтенов.

ММ асфальтенов снижается на 673 а.е.м, количество блоков с 3 до 2, а количество колец с 20 до 10 (за счет уменьшения ароматических на 3 и нафтеновых на 7). Атомное отношение Н/С уменьшается с 1,11 до 0,88, степень замещенности на 23 %. Фактор ароматичности увеличивается на 23,9 %, при этом доля парафиновых и нафтеновых структур в усредненной молекуле асфальтенов уменьшается на 21,6 и 2,3 %. Структура данной молекулы схожа с коксом, что и объясняет высокие выходы кокса при крекинге. В смолах наблюдается снижение на 11атомов углерода в алифатических фрагментах.

Таблица 4.20 – Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов ашальчинского битума, продуктов их крекинга при 500 ºС и продолжительности термообработки 100 минут в СКВ в присутствии ферросфер

Параметры		Асфальтены			Смолы		
		АБ	Крекинг	Крекинг*	АБ	Крекинг	Крекинг*
Содержание в битуме, % мас.		6,2	3,1	1,9	26,2	7,2	7,4
Молекулярная масса, а.е.м.		1285	612	525	640	485	404
Элементный состав:	C	78,1	80,4	81,6	79,0	80,9	79,9
	H	7,2	5,9	5,1	8,5	7,0	7,8
	N	1,6	1,3	1,5	1,5	1,5	1,4
	S	9,7	5,9	5,5	5,6	4,0	3,8
	O	3,5	6,5	6,3	5,4	6,6	7,1
Отношение Н/С		1,11	0,88	0,74	1,29	1,04	1,17
Число атомов в средней молекуле:	C	83,6	41,0	35,8	42,2	32,7	26,9
	H	91,7	35,7	26,5	54,0	33,9	31,3
	N	1,5	0,6	0,4	0,7	0,5	0,4
	S	3,9	1,1	0,9	1,1	0,6	0,5
	O	2,8	2,5	2,1	2,2	2,0	1,8
Кольцевой состав:	$K_о$	19,7	9,5	13,1	7,1	7,4	5,8
	$K_а$	9,7	6,8	4,6	4,1	4,1	2,7
	$K_{нас}$	9,9	2,7	8,5	3,0	3,3	3,1
Доля пятичленных колец, q		0,23	0,17	0,14	0,24	0,18	0,20
Число блоков в молекуле, ma		2,9	2,0	1,8	1,7	1,7	1,4
Степень замещенности ароматических ядер, $\sigma_а$		0,54	0,31	0,46	0,54	0,48	0,53
Распределение атомов С, %:	$f_а$	44,4	68,3	54,7	40,4	54,0	44,3
	$f_н$	47,8	26,2	42,9	23,9	40,2	46,1
	$f_п$	7,8	5,5	2,4	35,7	5,8	9,6
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	$C_а$	37,1	28,0	19,6	17,0	17,7	11,9
	$C_н$	40,0	10,8	15,3	11,8	13,1	12,4
	$C_п$	6,5	2,2	0,9	13,4	1,9	2,6
	$C_α$	12,8	5,9	6,5	6,7	6,3	5,0
	$C_γ$	4,2	0,9	0,9	2,3	1,4	1,7
*в СКВ в присутствии ферросфер							

Крекинг битума при 500 ºС в СКВ приводит к более глубоким изменениям

структур смол и асфальтенов. ММ асфальтенов снизилась на 760 а.е.м, количество блоков с 3 до 2. Общее количество колец в молекуле уменьшилось на 7, за счет ароматических на 5 и нафтеновых на 2. Фактор ароматичности возрастает на 10 %, а количество атомов углерода в алифатических фрагментах снизилось на 5, при этом атомное отношение Н/С и составило 0,74. Так как при СКВ наблюдается деструкция асфальтенов с образованием соединений меньшей молекулярной массы, основной разницей между асфальтенами крекинга и крекинга в СКВ будет соотношение ароматических колец к нафтеновым. При крекинге это соотношение больше двух, а в СКВ равно 0,54, что указывает на реакции гидрирования ароматических колец, что способствует замедлению коксообразования.

В молекулах смол наблюдается снижение молекулярной массы на 136 а.е.м. Количество атомов С и Н в усредненной молекуле смол снизилось на 15 и 23 соответственно, в первую за счет уменьшения на 10 атомов углерода в алифатических фрагментах $C_п$. Общее количество колец снижается на 1 за счет ароматических.

4.5 Крекинг природных битумов в присутствии НРП оксида меди

В данном подразделе представлены результаты исследования влияния НРП оксида меди на изменение состава смол и асфальтенов и, в частности, сернистых соединений. Выбор НРП оксида меди обусловлен тем, что медь является переходным металлом с незаполненной оболочкой первой подгруппы и обладает каталитической активностью в отношении многих реакций гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза гетероорганических соединений природных битумов [125]. При этом активность НРП CuO в каталитическом окислении углеводородов, оксида углерода, водорода существенно превышает активность железооксидых [125].

Установлено, что крекинг кармальского и ашальчинского битумов с НРП оксида Cu приводит к значительной деструкции смолистых компонентов при низких выходах побочных продуктов. При 100 минутах крекинга для битума КБ выход газа и кокса составил 1,6 и 0,4 %, а для битума АБ – 2,8 и 0,8 % мас. соответственно. При увеличении продолжительности крекинга битумов до 120 минут возрастают выходы газообразных и твердых продуктов. Для кармальского и ашальчинского битумов выход кокса увеличился на 0,4, а газа на 0,6 и 1,1% мас. соответственно.

По данным вещественного состава жидких продуктов крекинга битума КБ при

100 минутах крекинга разрушаются смолы (снижение 8,6 %) и асфальтены (на 0,3 % мас.). При этом содержание масляных компонентов возросло на 6,8 % мас. Увеличение продолжительности процесса до 120 минут приводит к углублению процессов деструкции смол (снижение на 14,8 %) с образованием большего количества масел – 81,9 % мас.

Таблица 4.21 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга кармальского и ашальчинского битумов в присутствии 1 % мас. НРП CuO

Образец	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-200	200-360	>360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
КБ	111	6,7	34,6	58,7	70,3	24,5	5,2	0	0
100 минут	78	11,2	38,1	48,7	77,1	15,9	4,9	0,4	1,6
120 минут	62	15,4	42,5	39,1	81,9	9,7	5,4	0,8	2,2
АБ	109	4,6	27,9	67,5	67,6	26,2	6,2	0	0
100 минут	72	12,8	32,2	51,4	71,3	18,6	6,5	0,8	2,8
120 минут	58	16,8	35,2	42,9	76,9	11,1	6,9	1,2	3,9

Крекинг битума АБ в течение 100 минут также приводит к значительной деструкции смол (снижение на 7,6 %), за счет которых увеличивается выход масел (на 3,7 %) и асфальтенов (на 0,3 % мас.). Увеличение продолжительности крекинга битума с НРП оксида меди до 120 минут приводит к значительной деструкции смол (на 15,1 % мас.), а содержание масел и асфальтенов увеличивается на 9,3 и 0,7 % мас.

Из данных, представленных в таблице 4.22, видно, что основное удаление серы отмечается в смолистых компонентах природных битумов.

Таблица 4.22 Содержание серы в жидких продуктах крекинга битумов кармальского и ашальчинского месторождений в присутствии 1 % мас. НРП CuO

Образец	Содержание серы в, % мас.			
	маслах	смолах	асфальтенах	жидких продуктах
КБ	2,01	1,31	0,33	3,61
100 минут	1,83	0,84	0,32	2,99
120 минут	2,13	0,44	0,34	2,93
АБ	2,50	1,46	0,60	4,57
100 минут	2,08	1,04	0,43	3,55
120 минут	2,38	0,57	0,44	3,39

При увеличении продолжительности процесса крекинга с 100 до 120 минут степень удаления серы в смолистых компонентах увеличивается и превышает более 60 % отн. Содержание серы в маслах при продолжительности крекинга 100 минут

снижается незначительно относительно исходного битума, однако при увеличении продолжительности крекинга до 120 минут содержание серы в маслах возрастает относительно крекинга битума при 100 минутах. Это обусловлено более глубокой деструкцией смолистых компонентов в этих условиях и образованием большего количества компонентов, входящих в состав масел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном разделе обобщенны результаты по всем экспериментам крекинга кармальского и ашальчинского битумов. В таблице 4.23 представлены лучшие по данные фракционного и вещественного состава, выхода газообразных и твердых продуктов, а также по удалению серы (разделы 3 и 4). Для КБ максимальное снижение содержания серы на 20 % отн. происходит при крекинге с НРП оксида меди. Меньше всего (не более 4 % мас.) побочных продуктов крекинга (газа и кокса) образуется при крекинге с оксидом меди, а максимален с ферросферами. Наименьший выход газообразных продуктов отмечается для крекинга предварительно обработанного озоном битума, а наибольший – для крекинга с НРП оксида меди.

Исходя из формализованной схемы превращения битума (рисунок 3.1), видно, что во всех экспериментах крекинга КБ, образуются асфальтены и минимальный выход 0,9 % наблюдается в случае крекинга обработанного озоном битума с ферросферами. При крекинге битума с ферросферами и крекинга обработанного озоном битума, образуется 1,3 и 1,1, а максимальный выход отмечается для крекинга без добавок и крекинга с НРП оксида меди – 2,0 и 2,4 % мас. соответственно. Высокая деструкция смолистых компонентов, достигающая более 50 % отн., для битума Кармальского месторождения характерна для крекинга с НРП оксида меди и крекинга обработанного озоном битума. Крекинг битума в присутствии ФС и крекинг битума обработанного озоном с ферросферами дают схожие результаты деструкции смол –более 9 % мас., что объясняется, по всей видимости, ролью ФС в процессе крекинга. Прирост масел обуславливается высокой деструкцией смол и соответственно максимален при крекинге обработанного озоном битума и крекинге с НРП оксида меди, и составляет более 11 % мас.

По содержанию фракций, выкипающих до 360 ºС видно, что увеличение фракций, выкипающих до 200 ºС, варьируется от 6,0 до 8,7 % мас. Разница между увеличением выхода дизельных фракций в данных экспериментах составляет не более 6 % мас. При этот стоит отметить, что высокая деструкция смол не всегда способствует большему увеличению содержания фракций, выкипающих до 360 ºС. Это видно на примере крекинга обработанного озоном битума, где деструкция смол составляет 14,5 %, а увеличение выхода фракций нк-360 не превышает 10,5 %, тогда как при крекинге с ферросферами обработанного озоном битума увеличение выхода легкокипящих фракций

составляет 13,8 % при деструкции смол 8,3 % мас. При крекинге битума с НРП оксида меди увеличение содержания фракций, выкипающих до 360 ºС, максимально и составляет 16,6 % мас. Из всех данных, приведенных в таблице 4.23, видно, что крекинг КБ с НРП CuO приводит к образованию большего количества фракций моторных топлив, большей деструкции смол и удалению серы при минимальном выходе кокса.

Для АБ характерны более глубокие изменения. По удалению серы выделяется 2 эксперимента: крекинг битума в СКВ с феросферами и крекинг в проточном режиме (при 20 атм. и 0,5 $ч^{-1}$) – 58,9 и 49,1 % отн. Эти результаты согласуются со значительными выходами в первую очередь газа – 12,2 % при СКВ и 19,2 % мас. в проточных условиях.

Таблица 4.23 – Фракционный и вещественный состав продуктов крекинга кармальского (КБ) и ашальчинского (АБ) битумов

Условия, мин	Удаление серы, % отн.	$T_{н.к}$, ºС	Фракционный состав, % мас.		Компонентный состав, % мас.				
			нк-200	200-360	масла	смолы	асф-ны	кокс	газ
КБ (исх)	0,0	111	6,7	34,6	70,3	24,5	5,2	0	0
Крекинг, 100	14,7	74	12,7	39,4	72,9	17,9	5,4	2,0	1,8
озон, 100	18,0	76	12,7	39,1	81,8	10,0	5,5	1,9	0,8
ФС, 100	16,1	83	14,1	36,7	76,3	15,0	5,1	2,2	1,4
ФС +озон, 100	14,4	76	12,6	42,5	77,0	15,2	4,6	1,7	1,5
CuO, 120	18,8	62	15,4	42,5	81,9	9,7	5,4	0,8	2,2
АБ (исх)	0,0	109	4,6	27,9	67,6	26,2	6,2	0	0
Крекинг, 100	20,6	106	7,7	30,1	70,2	19,7	7,3	1,8	1,0
КПУ*	49,1	45	43,1	18,3	69,9	4,3	3,0	3,6	19,2
озон, 100	35,1	80	13,7	33,1	70,7	11,5	7,5	3,9	6,4
ФС, 100	29,8	83	11,7	31,8	74,8	14,0	6,4	3,1	1,7
ФС +озон, 100	37,7	70	11,9	41,2	75,6	11,9	6,7	3,5	2,3
ШП (1% Ni), 100	18,6	42	24,8	42,9	77,7	10,9	6,1	0,4	4,9
ФС + СКВ*, 100	58,9	47	25,4	30,6	75,9	7,4	1,9	2,6	12,2
CuO, 120	25,8	58	16,8	35,2	76,9	11,1	6,9	1,2	3,9
КПУ – крекинг в проточной установке при P = 20 атм. и скорости подачи сырья 0,5 $ч^{-1}$, СКВ – крекинг в сверхкритической воде в присутствии ферросфер при T = 500 ºС.									

Крекинг в проточном режиме и крекинг в присутствии мезопористого катализатора, модифицированного никелем, способствует незначительному приросту асфальтенов 0,4 и 0,3 % мас. соответственно, тогда как во всех других экспериментах по крекингу АБ прирост асфальтенов варьируется от 2 до 5 % мас. Исключением среди всех экспериментов является крекинг битума в СКВ в присутствии ФС. Вероятно, высокое давление и образующийся активный водород способствуют увеличению деструкции асфальтенов на 27,4 % отн. с образованием компонентов меньшей

молекулярной массы. Также стоит отметить, что отведение продуктов крекинга из реакционной зоны в условиях проточного режима способствует значительной деструкции смолистых компонентов (более 80 % отн.). Схожий результат с проточным режимом по деструкции смол наблюдается в эксперименте в СКВ с ферросферами – более 70 % отн.

Прирост масляных компонентов максимален при крекинге битума с мезопористым катализатором, модифицированным 1 % Ni, и достигает 10 % мас., при этом наблюдается низкий выход (0,4 %) кокса, образующегося в процессе крекинга, – это минимальный выход среди всех экспериментов. При этом выход фракций, выкипающих до 360 ºС, максимален и достигает 67,7 % мас. Высокими выходами фракций, выкипающих до 360 ºС, также выделяются крекинг в проточных условиях (61,4 %) и крекинг в СКВ в присутствии ФС (56,0 % мас.). Также стоит отметить крекинг в присутствии ФС обработанного озоном битума, когда наблюдается значительный прирост фракций 200-360 – 16,3 % мас., что схоже с крекингом с МП катализатором.

Таблица 4.24 – Характеристика смол и асфальтенов исходных и продуктов крекинга кармальского и ашальчинского битумов

Условия, мин	Смолы, % мас.	$К_{нас}$	$К_а$	$С_п$	Асф-ны, % мас.	$К_{нас}$	$К_а$	$С_п$
Кармальский битум								
Исходный	24,5	6,9	3,8	6,1	5,2	9,6	14,7	35,0
Крекинг, 100	17,9	6,6	5,0	4,6	5,4	10,4	10,8	23,0
озон, 100	10,0	3,5	4,6	13,2	5,5	7,1	13,6	11,4
ФС, 100	15,0	2,9	5,5	18,3	5,1	3,3	12,7	18,2
ФС +озон, 100	15,2	3,6	5,0	18,4	4,6	5,3	12,8	24,1
Ашальчинский битум								
Исходный	26,2	3,0	4,1	13,4	6,2	9,9	9,7	6,5
Крекинг, 100	19,7	4,1	4,0	12,8	7,3	8,0	11,7	13,4
озон, 100	11,5	4,1	3,1	5,2	7,5	8,9	11,6	4,8
ФС, 100	14,0	2,1	4,9	21,6	6,4	7,4	9,8	7,7
ФС +озон, 100	11,9	4,7	5,2	15,6	6,7	8,4	12,8	11,4
МП (1% Ni), 100	10,9	8,9	2,5	1,7	6,1	1,4	8,9	30,3
ФС + СКВ*, 100	7,4	3,1	2,7	2,6	1,9	8,5	4,6	0,9

Из приведенных в таблице 4.24 основных структурных параметров ВМС можно проследить изменения в структурах смол и асфальтенов в ходе экспериментов, описанных в разделах 3 и 4. Видно, что крекинг обоих битумов приводит к снижению атомов углерода в алифатических фрагментах и увеличению ароматических колец в структуре смол. В случае асфальтенов термообработка приводит к снижению $С_п$ и

ароматических циклов и увеличению нафтеновых для КБ, а для АБ наблюдается увеличение атомов углерода в алифатических фрагментах и ароматических циклов и снижение нафтеновых.

При крекинге обработанных озоном битумов значительно разрушаются смолистые компоненты. Обработка озоном способствует снижению $С_п$ в составе смол обоих битумов, насыщенные циклы для смол кармальского снижается, для ашальчинского – увеличивается. Для ароматических циклов наблюдается обратная зависимость, – их содержание. В структурах асфальтенов наблюдается снижение $С_п$ и нафтеновых циклов для обоих битумов, и увеличение ароматических для ашальчинского и их снижению для кармальского.

Крекинг битумов в присутствии ФС приводит к более глубокой деструкции смолистых компонентов. В усредненных молекулах смол для обоих битумов происходит снижение нафтеновых и увеличение ароматических циклов, а также рост количества атомов углерода в алифатических фрагментах. Для асфальтенов после крекинга битумов в присутствии ФС наблюдается снижение нафтеновых циклов, однако высокое содержание в составе исходных асфальтенов КБ ароматических циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах приводит к их снижению в продуктах крекинга, тогда как в ашальчинском битуме их количество незначительно возрастает.

Крекинг в присутствии ФС обработанных озоном битумов увеличивает в составе смол ароматические $К_а$ и $С_п$, тогда как $К_{нас}$ для КБ снижается, а для ашальчинского увеличивается. Зависимости изменения структурных характеристик молекул асфальтенов после крекинга битумов без добавок схожи с изменениями асфальтенов после крекинга с феросферами: $К_{нас}$ уменьшается для обоих битумов, $К_а$ и $С_п$ снижаются для кармальского и увеличиваются для ашальчинского.

В экспериментах крекинга с МП катализатором, модифицированным 1 % Ni, и крекинга в СКВ с феросферами, где для АБ наблюдается глубокая деструкция смолистых компонентов с образованием значительных количеств легких фракций. С МП катализатором в молекулах смол значительно возрастает количество нафтеновых циклов при снижении $К_а$ и $С_п$, что приводит к образованию водорода, который, в свою очередь, способствует значительному увеличению легких фракций за счет реакций гидрирования. Для крекинга в СКВ наблюдается снижение $К_а$ и $С_п$, при этом деструкция смол достигает более 70 % отн., что позволяет значительно облегчить состав масел.

Молекулы асфальтенов после крекинга битума с МП катализатором подвергаются значительной трансформации, а именно, снижается количество колец, при чем насыщенных циклов в 7 раз, а количество атомов углерода в алифатических фрагментах увеличивается в 5 раз. Вероятно, насыщенные циклы в составе асфальтенов раскрываются с образованием значительных количеств $С_п$, возможно, данная структура асфальтенов с большим количеством $С_п$ препятствует образованию из них кокса. Асфальтены в составе битума при крекинге в СКВ предположительно гидрируются, вследствие чего происходит снижение $К_а$ и $С_п$. Стоит отметить, что в сверхкритических условиях 30 % отн. асфальтенов разрушились с образованием компонентов с меньшей молекулярной массой.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МП – мезопористый

НРП – наноразмерный порошок

УВ – углеводороды

ФС – ферросферы

АБ – ашальчинский битум

КБ – кармальский битум

ММ – молекулярная масса

СКВ – сверхкритическая вода

ВМС – высокомолекулярные соединения

Из результатов проведенных исследований сделаны следующие выводы

1. Установлено, что термообработка в стационарных условиях кармальского битума (отношение H/C=1,71) приводит к деструкции не более 27 % смол с образованием до 3,8 % газа и кокса и малого количества (10,8 % мас.) фракций, выкипающих до 360 ºС. При термолизе ашальчинского битума (H/C=1,52) деструкция смол также не высокая (25 %), но ниже выход газа и кокса (2,8 %) и фракций нк–360 ºС (5,3 % мас.). Показано, что вывод продуктов крекинга ашальчинского битума (проточный режим) из реакционной зоны позволяет увеличить деструкцию смол (до 83,6 %) и увеличить образование фракций практически (до 62 % мас.).

2. Показано, что присутствие ферросфер в процессе крекинга оказывает схожее воздействие на различающиеся между собой природные битумы – увеличивается деструкция смол (на 12 % для кармальского и 22 % отн. для ашальчинского битума) вследствие разрушения нафтеновых фрагментов в структуре смол и асфальтенов.

3. Впервые установлено, что комбинация предварительной обработки озоном битумов с последующим крекингом продуктов озонирования в присутствии ферросфер позволяет значительно увеличить деструкцию смол без увеличения образования газа и кокса, выход дизельных фракций в 2 раза и незначительно выход бензиновых по сравнению с термокрекингом без добавок и крекингом с ферросферами. Каталитический эффект ферросфер в комбинированном процессе проявляется для обоих битумов в увеличении степени деструкции асфальтенов с образованием смол и замедлении образования кокса.

4. Показано, что мезопористый алюмосиликат при крекинге ашальчинского битума (отношение H/C=1,52) способствует увеличению деструкцию смол и выход фракций, выкипающих до 360 ºС, при этом снижается средняя ММ смол и асфальтенов, а также количество атомов углерода в алифатических фрагментах средних молекул смол. Мезопористый катализатор, модифицированный наноразмерным порошком Ni, приводит к снижению в 10 раз коксообразования вследствие гидрирующей способности Ni.

5. Установлено, что при акватермолизе ашальчинского битума в сверхкритических условиях в присутствии ферросфер зол ТЭЦ увеличивается выход светлых фракций на 23,5 % мас., снижаются содержание смол в жидких продуктах на 71 % отн. и выходы побочных продуктов (газа и кокса) в 2 раза по сравнению с крекингом

без добавок. Впервые достигнута более 70 % степень разрушения молекул асфальтенов с образованием соединений с меньшей молекулярной массой в СКВ в присутствии ферросфер вследствие реакций гидрирования и деструкции.

6. Выявлены следующие основные закономерности деструкции компонентов битумов:

- в процессе крекинга битумов с ферросферами увеличивается степень разрушения смол от 16 до 29 % по сравнению с термолизом без добавок, при незначительном увеличении кокса (до 1 % мас.);

- при крекинге с НРП CuO по сравнению с крекингом без добавок глубина деструкции смол увеличивается на 45 % преимущественно с образованием компонентов масел, при большем выходе газа;

- при крекинге предварительно озонированного битума с ферросферами существенно возрастает степень деструкции смол (на 40 %) с образованием компонентов масел, при этом увеличивается выход газа и кокса;

- крекинг в присутствии мезопористого цеолита, модифицированного НРП Ni, позволяет разрушить 42% смол;

- при крекинге в СКВ в присутствии ферросфер происходит глубокая деструкция как смол (до 63 %), так и асфальтенов по сравнению с крекингом. Впервые достигается степень разрушения асфальтенов 70 %.

7. Предложены эффективные способы для переработки тяжелого углеводородного сырья: с высоким отношением H/C (>1,6) – крекинг с ферросферами и НРП CuO; с низким отношением H/C (<1,6) – крекинг с мезопористым цеолитом, модифицированным НРП Ni, и в СКВ с ферросферами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муслимов, Р. Х. Перспективы тяжелых нефтей / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Т.Н. Юсупова, С.М. Петров // ЭКО. – 2012. – №. 1. – С. 35–40.

2. Муслимовб Р.Х. Стратегия развития нефтебитумного комплекса Татарстана в направлении воспроизводства ресурсной базы углеводородов / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Н.И. Искрицкая Т.Н. Юсупова, С.М. Петров // Нефть. Газ. Новации. – 2012. – №. 2. – С. 21–29.

3. Chiaberge, S. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments / S. Chiaberge, G. Guglielmetti, L. Montanari, M. Salvalaggio, L. Santolini, S. Spera, P. Cesti // Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 4486–4495.

4. Hauser, A. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes / A. Hauser, D. Bahzad, A. Stanislaus, M. Behbahani // Energy & Fuels. – 2008. – V. 22. – P. 449–454.

5. Халикова, Д.А. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов / Д.А. Халикова, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // – Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 3. – С. 217–221.

6. Zhao, Y. Pattern Recognition Technology Application in Intelligent Processing of Heavy Oil / Y. Zhao, C. Xu, S. Zhao, Q. Shi // Energy & Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 7251–7256.

7. Zhang, N. Storage Stability of the Visbreaking Product from Venezuela Heavy Oil / N. Zhang, S. Zhao, X. Sun, Z. Xu, C. Xu // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 3970–3976.

8. Тараканов, Г.В. Термическая переработка нефтяных и газоконденсатных остатков в среде водорода / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова // Вестник Астраханского Государственного Технического Университета. – 2015. – №1. – С. 32-40.

9. Дмитриев, Д.Е. Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головко // Нефтехимия. – 2010. – № 2. – С. 118-125.

10. Хайрудинов, И.Р. Получение синтетических нефтей из высоковязких нефтей процессом термического крекинга / И.Р. Хайрудинов, Т.И. Сажина, А.А. Тихонов, Ф.М. Султанов // Нефтегазопереработка. – 2014. – С. 10-11.

11. Escola, J.M. Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni

supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates / J.M. Escola, J. Aguado, D.P. Serrano, A. Garcia, A. Peral, L. Briones, R. Calvo, E. Fernandez // Applied Catalysis B-Environmental. – 2011. – V. 160. – P.- 405 – 415.

12. Zhang, X. Hydrocracking of heavy oil using zeolites Y/Al-SBA-15 composites as catalyst supports / X. Zhang, F. Zhang, X. Yan, Z. Zhang, F. Sun, Z. Wang, D. Zhao, // Jornal of Porous Material. – 2008. – V. 15. – P. 145-150.

13. Liu, H. Hydrothermally stable macro-meso-microporous materials: synthesis and application in heavy oil cracking / H. Liu, K. Wang, Y. Shi, X. Gao, H. Liu, B. Wang, C. Xu // RSC ADVANCES. – 2014. – V. 4. – P. 29694-29697.

14. Камьянов, В.Ф. Инициированный низкотемпературный крекинг природного битума / В.Ф. Камьянов, П.П. Сивирилов, А.К. Лебедев, И.Г. Шаботкин // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36 (2). – С. 127-131.

15. Golovko A.K. Initiated low-temperature cracking of ozonizated petroleum and heavy petroleum ends / A.K. Golovko, V.F. Kamyanov, I.G. Shabotkin // Eurasian Chem.-Technology. – 2004. – V. 6 (2). – P. 99-105.

16. Kopytov, M.A. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues / M.A. Kopytov, A.K. Golovko, N.P. Kirik, A.G. Anshits // Petroleum chemistry. – 2013. – V. 53. – P. 14-19.

17. Takafumi, S. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water / S. Takafumi, M. Shota, W. Masaru, S. Mitsuru, I. Naotsugu // Supercritical Fluids. – 2010. – V. 55 (1). – P. 232-240.

18. Fedyaeva, O.N. Hydrogenation of bitumen in situ in supercritical water flow with and without addition of zinc and aluminum / O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov // Supercritical Fluids. – 2012. – V. 72. – P. 100-110.

19. Guangshou, S. Aquathermolysis of Conventional Heavy Oil with Superheated Steam / S. Guangshou, Z. Tiyao, C. Linsong et al. // Petroleum science – 2009. – N 6. – P. 289–293.

20. Кузьменко И. С. Выделение серосодержащих соединений нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном хлоридами металлов // автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. Наук (02.00.13) / Кузьменко Ирина Степановна; Томск, 2000 г.

21. Анчита, Х. Гидрогенезационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт. –Санкт Петербург: Профессия, 2012. – 303 с.

22. Дорохин, В.П. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире / В.П. Дорохин, А.О. Палий // Нефтепромысловое дело. – 2004. – № 5. – С. 6-9.

23. Богомолов, А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов/ А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др.; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – 3-е издание, доп. и испр. – Санкт Петербург: Химия, 1995. – 35-36 с.

24. Поконова, Ю.В. Нефтяные битумы / Ю.В. Поконова. – Санкт Петербург: Синтез, 2005. – 154 с.

25. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян – Москва: Химия, КолосС, 2004. –376-380 с.

26. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е издание, перераб. и доп. / Н.Н. Лебедев – Москва: Химия, 1988. – 24 с.

27. Надиров, Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов и др. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 142–448 с.

28. Добывать все труднее / по материалам МПР России // Нефть и капитал. – 2008. – № 10. – С. 43-45.

29. Ермолаев Д.В. Механизм превращений природных битумов в процессе некаталитической газификации / Д.В. Ермолаев, М.В. Пятыгина, И.А. Трахунова // Технология нефти и газа. – 2013. – №4.– С.37.

30. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. – Москва: Наука, 1979. – 20–25 с.

31. Петров, Ал.А. Углеводороды нефти / Ал.А. Петров. – Москва: Из-во «Наука», 1984, 32-56, 77-105, 149-172 с.

32. Бейко, О.А. Химический состав нефтей западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головко и др. Новосибирск: Наука. – 1988. – 32-47 с.

33. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. Москва: Техника, ТУМА ГРУПП., 2004. 145-147,156-158, 167-170 с.

34. Камьянов, В.Ф. Закономерности в структурно-групповом составе смол / В.Ф. Камьянов, Л.В. Горбунова // Геология нефти и газа. – 1990. – №6.– С. 74.

35. Song, Zh. Hydrous Pyrolysis Transformation of Organic Sulfur Compounds: Part 1.

Reactivity and Chemical Changes / Zh. Song, M. Wang, B.D. Batts // Organic Geo-chemistry. – 2005. – V. 36. – P. 1523–1532.

36. Song, Zh. Hydrous Pyrolysis of Organic Sulfur Compounds: Species and Distribution of Secondary Derivatives / Zh. Song, S.Wang // Journal of Analytical and Applied Pyrol-ysis. – 2012. – V. 95. – P. 171–179.

37. Katritzky, A.R. Reactions in High-Temperature Aqueous Media / A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M.Siskin // Chem. Rev. – 2001. – V. 101(4). – P. 837–892

38. Katritzky, A.R. Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 15. Aquathermolysis of Arenethiols and Aryl Sulfides in the Presence and Absence of Sodium Bisulfite / A.R. Katritzky, R. Murugan // Energy & Fuels. – 1990. – N 4. – P. 577–584.

39. Siskin, M. Aqueous Organic Chemistry. 1. Aquathermolysis: Compari-son with Thermolysis in the Reactivity of Aliphatic Compounds / M. Siskin, G. Brons // Energy & Fuels. – 1990. – V. 4. – N 5. – P. 475–482.

40. Katritzky, A.R. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 21. reactions of sulfur-containing compounds in supercritical water at 460 ºC / A.R. Katritzky, R.A. Barcock, M. Balasubramanian, J.V. Greenhill, M. Siskin, W.N. Olmstead // Energy & Fuels. – 1994. – V. 8. – N 2. – P. 498–506.

41. Siskin, M. Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds / M. Siskin, G. Brons // Energy & Fuels. – 1990. – V. 4. – N. 5. – P. 482–488.

42. Clark P. D., Hyne J. B., Tyrer J. D. Some Chemistry of Organosulphur Com-pound Types Occurring in Heavy Oil Sands. 2. Influence of pH on the High Tem-perature Hydrolysis of Tetrahydrothiophene and Thiophene // Fuel. – 1984. – V. 63. – P. 125–128.

43. Clark, P.D. Chemistry of Organosulphur Compound Types Occurring in Heavy Oil Sands. 3. Reaction of Thiophene and Tetrahydrothiophene with Vanadyl and Nickel Salts / P.D. Clark, J.B. Hyne // Fuel. – 1984. – V. 63. – P. 1649-1654.

44. Clark, P.D. The Chemistry of Organosulphur Com-pound Types Occurring in Heavy Oils. 4. The High-Temperature Reaction of Thiophene and Tetrahydrothiophene with Aqueous Solutions of Aluminium and First-Row Transition-Metal Cations / P.D. Clark, N.I. Dowling, J.B. Hyne // Fuel. – 1987. – V. 66. – P. 1353-1357.

45. Jacobson, J.M. Structural Group Analysis of Changes in Peace Riv-er Bitumen Caused

by Thermal Recovery / J.M. Jacobson, M.R. Gray // Fuel. – 1987. – V. 66. – P. 753-757.

46. Paez, D.E. Aqueous-phase catalytic hydrogenation and hydrogenolysis reactions of sulfur- andnitrogen-containing compounds in oil fractions / D.E. Paez, A. Andriollo, G. Morfes // Catylysis today. – 2015. – V 247. – P. 139-146.

47. Liu, H. Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry /H. Liu, J. Mu, Z. Wang, S. Ji, Q. Shi, A. Guo, K. Chen, J. Lu // Energy & Fuels. – 2015. – V. 29. – P. 4803-4813

48. Липаев, А.А. О классификации методов добычи тяжелых нефтей и природных битумов / А.А. Липаев, С.А. Липаев // Технологии нефти и газа. – 2013. – №3. – С. 3

49. Туманян, Б.П. Перспективные аспекты преобразования высоковязких нефтей и природных битумов в промысловых условиях / Б.П. Туманян, Г.В. Романов, Д.К. Нургалиев, Г.П. Каюкова, Н.Н. Петрухина. // Химия и технология масел и топлив. – 2014. – №3. – С. 6-9

50. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. Москва: Книжный дом "Университет, 2010. – 105–106 с.

51. Гуревич, И.Л. Технология переработки нефти и газа/ И.Л. Гуревич. Москва: Химия, 1972. – 78–79 с.

52. Пат. № 2364616 РФ Способ переработки тяжелой нефти и/или природного битума / Сахабутдинов Р. З., Судыкин А. Н., Судыкин С. Н., Исмагилов И. Х., Губайдулин Ф. Р. (Россия). №2008105500/04: Заявл. 12.02.2008: опубл. 20.08.2009.

53. Бесков, В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. Москва: ИКЦ Академкнига, 2006. – 446 с.

54. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков Москва: Химия, 1978. – 424 с.

55. Ongarbayev, Y. Thermocatalytic craking of Kazakhstans’s natural bitumen / Y. Ongarbayev, A. Golovko, E. Krivtsov, E. Tileuberdi, Y. Imanbayev, B. Tuleutayev, Z. Mansurov // Studia universitatis babes-bolyai chemia. – 2014. – V. 59. – P. 57-64.

56. Богомолов, А.И., Абушаева В.В., Абрютина Н.Н. и др. Справочно-методическое

пособие современные методы исследования нефтей / А.И. Богомолов, В.В. Абушаева, Н.Н. Абрютина и др. Ленинград: Недра, 1984. – 431 с.

57. Gonzalez, S.F. Modified design for vacuum residue processing / S.F. Gonzalez, J. Carrillo, L.J. Hoyos, S. Giraldo // CTyF Ciencia, Tecnologia y Futuro. – 2010. – Vol. 4. – № 2. – P. 57-62.

58. Алиев, В.С. Переработка тяжелого нефтяного сырья / В.С. Алиев, Н.Б. Альтман, Б.Г. Тер-Саркисов. – Баку: АН Азербайджанской ССР, 1961. – 284 с.

59. Штейнгарц, В.Д. Суперкислоты / В.Д. Штейнгарц // Соросовский образовательный журнал. 1999. №3. С. 82-87.

60. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение / М.Л. Павлов, Э.М. Мовсумзаде, Б.Г. Успенский, Н.Д. Костина. – Уфа: Реактив, 2000. – 230 с.

61. Вайцеховский, Б.В. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика / Б.В. Вайцеховский, А. Корма Москва: Химия, 1990. – 152 с.

62. Кубасов, А.А. Цеолиты – кипящие камни / А.А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №7. – С. 71-76.

63. Кодзо, Т. Твердые кислоты и основания; пер. с англ. А.Л. Клячко. / Т. Кодзо. Москва: Мир, 1973. – 183 с.

64. Тагиев, Д.Б. Кристаллические алюмосиликаты в катализе / Д.Б. Тагиев. Баку: ЭЛМ, 1989. – 224 с.

65. Смит, Дж.В. Структура цеолитов. В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах; пер. с англ.; под ред. Х.М. Миначева. / Дж.В. Смит. Москва: Мир, 1981.– 226 с. 2 т.

66. Рабо, Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо. Москва: Мир, 1980. – 422 с. 2 т.

67. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. А.Л. Клячко. / Д. Брек Москва: Мир, 1976. 781 с.

68. Нефедов, Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков / Б.К. Нефедов // Катализ в нефтеперабатывающей промышленности. – 2007. – № 4. – С. 31-37.

69. Иванова, А.С., Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных NIW-катализаторов / А.С. Иванова, Е.В. Корнеева, Г.А. Бухтиярова, А.Л.Нуждин и др //

Кинетика и катализ – 2011. – №3. – с 457–469.

70. Mohsen, R.R. Preparation of Co–Mo supported multi-wall carbon nanotube forhydrocracking of extra heavy oil / R.R. Mohsen, R. Alimorad, V. Leila, R. Maryam, // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – V.20. – P. 4298-4303.

71. Young, G.H. Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS2 catalyst / Young, Min-Sung K., Dae-Won Lee, S. Kim, H.J. Eom, G. Jeong, M.H. No, N.S. Nho, K.Y. Lee // Fuel. – 2014. – V.137. – P. 237–244

72. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю.М. Жоров. Москва: Химия, 1985. – 464 с.

73. Katzer, J.R. Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation / J.R. Katzer, R. Sivasubramanian // Catal. Rev.-Sci. Eng. – 1979. V. 20. – P. 155–208.

74. Prins, R. Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulphurization catalysts / R. Prins, G.A. Somorjai //Catal. Rev.-Sci. Eng. (1989) 31, 1–41

75. Назаров, Т.Э. Развитие катализаторов гидрокрекинга / Т.Э. Назаров, Л.В. Долматов. // Башкирский химический журнал – 2013. – №2. – С. 119-124.

76. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – Москва: Техника, 2001. – 384 с.

77. Василенко, В.В. К переработке тяжелых нефтей Татарстана / В.В. Василенко, В.М. Капутин, Т.Г. Гюльмисарян // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 5.– С. 3-5.

78. Стратиев, Д.Л. Актуальные технологиеские решения в современном нефтеперерабатывающем бизнесе / Д.Л. Стратиев, И.Н. Шишкова, Р.Н. Динков, А.И. Неделчев, И.Р. Маринов, И.А. Бончев // Нефтегазохимия. – 2014. – № 1. – С. 3-18.

79. Томина, Н.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, И.К. Моисеев // Рос. Хим. Журнал. – 2008. – T.LII. – №4. – С. 41-52.

80. Соляр, Б.З. Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья / Б.З. Соляр, Э.З. Аалдышева, Р.Г. Галлиев, В.А. Хавкин // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 1.– С. 3-11.

81. Чичирова, Н.Д., Хамидуллин Т.И. Перспективы использования битумов и гудронов в качестве энергетического топлива / Н.Д. Чичирова, Т.И. Хамидуллин //

Энергетика Татарстана. – 2012. – № 1. – С. 12-15.
82. Du, H. Effects of the temperature and initial hydrogen pressure on the isomerization reaction in heavy oil slurry-phase hydrocracking / H. Du, D. Liu, M. Li, P. Wu, Y.Yang // Energy & Fuels. – Feb. 2015. – Vol. 29. – № 2. – P. 626-633.
83. Чернышева, Е.А. Малые НПЗ – база для развития новых технологий / Е.А. Чернышева // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 1.– С. 6-9.
84. Liu, M. Transformation of sulfur compounds in the hydrotreatment of supercritical fluid extraction subfractions of Saudi Arabia atmospheric residua / M. Liu, M. Wang, L. Zhang // Energy and Fuels. - Feb 2015. – Vol. 29. – № 2. – P. 702-710.
85. Нечаев, И.А. Технология нефтехимических производств / И.А. Нечаев, З.И. Яковлева. Москва: Химия, 1968. – 352 с.
86. Анчита, Х. Гидрогенезационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт. –Санкт Петербург: Профессия, 2012. – 303 с.
87. Siauw, H.N. Catalytic cracking of Canadian nonconventional feedstocks. 1. Cracking characteristics of gas oils derived from coprocessing distillate and shale oil / H.N. Siauw, P.M. Rahimi // Energy & Fuels. – 1991. – Vol. 5. – № 4. – p. 595-601
88. Siauw, H.N. Catalytic cracking of Canadian nonconventional feedstocks. Cracking characteristics of gas oils derived from coprocessing distillate and shale oil / H.N. Siauw, P.M. Rahimi // Energy & Fuels. – 1991. – Vol. 5. – № 4. – P. 595–601
89. Guo, A. Co-processing of vacuum residue/fraction oil blends: Effect of fraction oils recycle on the stability of coking feedstock / A. Guo, Y. Zhou, K. Chen, Z. Xue, Z. Wang, H. Song, // Journal of analytical and applied pyrolysis. – Sep 2014. – 109–115 p.
90. Zhang, J. Multifunctional Two-Stage Riser Catalytic Cracking of Heavy Oil / J. Zhang, H. Shan, X. Chen, C. Li, C. Yang // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – № 2. – P. 658–668.
91. Fumoto, E. Catalytic Cracking of Heavy Oil over a Complex Metal Oxide Catalyst in a Steam Atmosphere / E. Fumoto, S. Sato, T. Takanohashi // Nanocatalysis for Fuels and Chemicals. – 2012. – № 6. – P. 75–85
92. Fathi, M.M., Pereira-Almao P. Catalytic aquaprocessing of Arab light vacuum residue via Short Space Times / M.M. Fathi, P. Pereira-Almao // Energy & Fuels. – 2011. – 25 (11), – P. 4867–4877
93. Кривцов, Е.Б. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт в процессе акватермолиза / Е.Б. Кривцов, Ю.О. Карпов,

А.К. Головко // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 86-91.

94. Шарыпов, В.И. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита / В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова, С.В. Барышников, Б.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 3. – С 287-291.

95. Sharypov, V.I. Steam cracking of coal-derived liquids and some aromatic compounds in the presence of haematite / V.I. Sharypov, B.N. Kuznetsov, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov // Fuel. – 1996. – Vol. 75. – № 7. – P. 791-794.

96. Ахметов, С.А. Перспективная модель безостаточной переработки мазута в высококачественные моторные топлива / С.А. Ахметов, Ж.Ф. Галимов, Р.Р. Галимов // Нефть и газ. – 2003. – № 5. – С. 129-131.

97. Ахметов, С.А. Перспективный процесс переработки нефтяных остатков в моторные топлива / С.А. Ахметов// Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): Труды Всероссийской научной конференции. – Самара, 2006. – С. 24-25.

98. Wang, Y. Mechanism of catalytic aquathermolysis influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe3+и Mo6+ / Y. Wang, Y. Chen, J. He, P. Li, C. Yang. // Energy Fuels. – 2010. – № 24. – С. 1502–1510.

99. Maity, S.K. Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: a review / S.K. Maity, J. Ancheyta, G. Marroquı´n // Energy Fuels. – 2010. – № 24. – С. 2809–2816.

100. Nassar, N.N. Application of nanotechnology for heavy oil upgrading catalytic steam gasification-cracking of asphaltenes / N.N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao. // Energy Fuels. – 2011. – № 25. – С. 1566–1570.

101. Америк, Ю.Б. Глубокая конверсия тяжелых нефтяных фракций через мезоморфные структуры / Ю.Б. Америк, Н.А. Платэ // Нефтехимия. – 1991. – № 3. – С. 355-378.

102. Amerik, Yu.B. Prospects for heavy petroleum residue processing: ideals and compromises / Yu.B. Amerik, A.V. Topchiev, N. Hadjiev // Proceedings of the Thirteenth World Petroleum Congress. – 1991. – P. 199-210.

103. Горлов, Е.Г. Термокаталитическая переработка нефтяных остатков в присутствии

цеолитов и горючих сланцев / Е.Г. Горлов, А.С. Котов, Е.Е. Горлова // Химия твердого топлива. – 2009. – № 1. – С. 31-38.

104. Горлов, Е.Г. Переработка тяжелых нефтяных остатков в присутствии горючих сланцев / Е.Г. Горлов, Б.К. Нефедов, С.Е. Горлова, В.Г. Андриенко // Химия твердого топлива. – 2006. – № 6. – С. 43-56.

105. Туманян, И.Б. Термолиз остаточного нефтяного сырья в присутствии наноуглерода / И.Б. Туманян, С.А. Синицин // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 6. – С. 39-11.

106. Юсевич, А.И. Исследование термических превращений компонентов тяжелого нефтяного сырья в присутствии активирующих добавок / А.И. Юсевич,
М.А. Тимошкина, В.А. Добыш, Е.И. Грушова, Н.Р. Прокопчук // Актуальные вопросы химического производства. Оценка технических рисков. Физико-химические основы рационального использования природных и техногенных ресурсов. Химические аспекты современной энергетики. Нефтехимия, нефтепереработка и катализ: Труды 18 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва, 2007. – Т. 3. – с. 447.

107. Котов, А.С. Совершенствование процесса термолиза тяжелых нефтяных остатков в присутствии органоминеральных добавок / А.С. Котов, Е.Г. Горлов // Глубокая переработка твердого ископаемого топлива - стратегия России в 21 веке: Труды Российской научной конференции (с международным участием) – Звенигород, 2007. – С. 41.

108. Юсевич, А.И. Термодеструктивная переработка нефтяных остатков в присутствии промоторов / А.И. Юсевич, Е.И. Грушова, М.А. Тимошкина, Н.Р. Прокопчук // Нефтегазопереработка и нефтехимия - 2007: Материалы Международной научно-практической конференции. – Уфа, 2007. – С. 68-69.

109. Игонина, А.Ю. Изучение термических превращений нефтяного сырья в присутствии активирующих добавок / А.Ю. Игонина, Б.П. Туманян // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 3. – С. 21-27.

110. Сыроежко, А.М. Термохимическая переработка нефтяных остатков в светлые нефтепродукты / А.М. Сыроежко, В.А. Проскуряков, С.Г. Шевченко // Химическая промышленность. – 2005. – № 3. – С. 21-27.

111. Пат. 2338773 РФ. МПК6 C10G9/00. Способ термохимической переработки нефтяных гудронов в смесях с природными активаторами крекинга / А.М. Сыроежко,

А. Фугалья, И.М. Малов // Заявитель и патентообладатель ООО "ТТУ".- № 2007122719/04. Заявлено 19.06.2007; Опубл. 20.11.2008, Бюл. № 32 (IV ч.). – 6 с.

112. Пат. 2412230 РФ. МПК: C 10 G 9 00,C 10 G 11 00,B 82 B 1 00. Способ подготовки тяжелого углеводородного сырья для термической и термокаталитической деструкции // Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. Заявитель и патентообладатель ИНХС РАН.- № 2008152271/04. Заявлено 30.12.2008; Опубл. 2011.

113. Пат. 2400525 РФ. МПК: C 10 G 49 04. Способ Дегидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков // Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. Заявитель и патентообладатель ИНХС РАН.- № 2008152270/04. Заявлено 30.12.2008; Опубл. 2010.

114. Zhang, J.X., Research and Development of Novel Heavy Oil Catalytic Cracking Catalyst RCC-1 / J.X. Zhang, Y. Zhou, Y. Xu, H.P. Tian // China petroleum processing & petrochemical technology. – 2014. V – 16. P 7–11.

115. Hauser, A. Study on thermal cracking of Kuwaiti heavy oil (vacuum residue) and it's SARA fractions by NMR spectroscopy / A. Hauser, F. Humaidan, H. Al-Rabiah, M.A. Halabi // Energy & Fuels. – 2014. V – 28. P 4321-4332.

116. Дмитриев, Д. Е. Канд. дисс. Термические превращения смол и асфальтенов – Томск, 2010. – с.95.

117. Аншиц, А.Г. Выделение магнитных ферросфер постоянного состава из энергетических зол и изучение их физико-химических свойств / А.Г. Аншиц, В.А. Низов, Е.В. Кондратенко, Е.В. Фоменко, Н.Н. Аншиц, А.М. Ковалев, О.А. Баюков, О.М. Шаронова, А.Н. Саланов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 105-118.

118. Sharonova, O.M. Relationship between composition and structure of globules in narrow fractions of ferrospheres / O.M. Sharonova, N.N. Anshits, L.A. Solovyov, A.N. Salanov, A.G. Anshits // Fuel. – 2013. – V. 111. – P. 332-343.

119. Anshits, A.G. Nature of the Active Sites of Ferrospheres in the Oxidative Condensation of Methane / A.G. Anshits, O.A. Bayukov, N.N. Anshits, O.N. Pletnev, E.V. Rabchevskii, S.N. Vereshchagin, E.V. Kondratenko // Kinitics and catalysis. – 2015. – V. 56. – P. 523-531.

120. Верещагина, Т.А. Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства / Т.А. Верещагина, Н.Н. Аншиц, И.Д. Зыкова, А.Н. Саланов, А.А. Третьяков, А.Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 379-391.

121. Shirai, H. Influence of combustion conditions and coal properties on physical properties of fly ash generated from pulverized coal combustion / H. Shirai, H. Tsuji, M. Ikeda, T. Kotsuji // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23. – № 7. – P. 3406–3411.

122. Аншиц, А.Г. Выделение магнитных ферросфер постоянного состава из энергетических зол и изучение их физико-химических свойств / А.Г. Аншиц, В.А. Низов, Е.В. Кондратенко, Е.В. Фоменко, Н.Н. Аншиц, А.М. Ковалев, О.А. Баюков, О.М. Шаронова, А.Н. Саланов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 105-118.

123. Sharonova, O.M. Characterization of Ferrospheres Recovered from High-Calcium Fly Ash / O.M. Sharonova, N.N. Anshits, M.A. Fedorchak, A.M. Zhizhaev, A.G. Anshits // Energy & fuels. – 2015. – V. 29. – P. 5404-5414.

124. Поповский, В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых оксидных катализаторах // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13. – № 5. – С. 1190-1203.

125. Agliullin, M.R. Template-Free Sol-Gel Synthesis of Catalytically Active Mesoporous Aluminosilicates / M.R. Agliullin, N.G. Grigor'eva, I.G. Danilova, O.V. Magaev, O.V. Vodyankina // Kinitics and catalysis. – 2015. – V. 56. – P. 501-508.

126. Мурзагалеев, Т.М. Превращение тяжелого углеводородного сырья в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головко // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319 (№3). – с. 113-116.

127. Мурзагалеев, Т.М. Крекинг тяжелой нефти в присутствии цеолита Y, модифицированного нанопорошком никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головко, Т.А. Федущак, В.Д. Огородников // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Химия. – 2012. – Т. 5 (№2). – с. 224-335.

128. Камьянов, В.Ф. Озонолиз нефтяного сырья. / В.Ф. Камьянов, А.К. Лебедев, П.П. Сивирилов, Томск: МГП «Раско», 1997. – 256 с.

129. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава; Москва: Государственный комитет по стандартам, 1988. – 46 с.

130. Дмитриев, Д.Е. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 2. – С. 177 – 187.

131. Чернышева, Е.А. Малые НПЗ – база для развития новых технологий / Е.А. Чернышева // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 1.– С. 6-9.

132. Камьянов, В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – № 4. – С. 450-459.

133. Кривцов, Е.Б. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций / Е.Б. Кривцов, Н.Н. Свириденко, А.К. Головко // Известия томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 37 – 42.

134. Hosseinpour, M. Successive co-operation of supercritical water and silica-supported iron oxidenanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue: Suppression of coke deposition over catalyst / M. Hosseinpour, S.J. Ahmadi, S/ Fatemi, // Journal of supercritical fluids. –2015. – V 100. – P. 70 – 78.