

На правах рукописи

ДМИТРИЕВ ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛ И
АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии нефти Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Головко Анатолий Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Восмериков Александр Владимирович

доктор химических наук, профессор
Паренаго Олег Павлович

Ведущая организация: Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина

Защита состоится «26» мая 2010 г. в 16.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по
адресу: 634021, г.Томск, пр. Академический, 4, ИХН СО РАН, конференц-зал.
Факс: (3822) 491-457. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «23» апреля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Снижение запасов и объемов добычи маловязких, так называемых «легких» нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и российских, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот нетрадиционных, сравнительно новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь – тяжелых нефтей и природных битумов. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по запасам тяжелых углеводородных ресурсов, которые, по различным оценкам, составляют 6,3-13,4 млрд. тонн.

Возрастающая доля тяжелых нефтей в общем объеме мировой нефтедобычи, а также необходимость увеличения объемов производства нефтепродуктов обуславливают создание новых способов переработки такого сырья. Эти процессы должны быть направлены на увеличение выхода дистиллятных фракций для последующего производства моторных топлив и масел.

Одной из причин трудности переработки тяжелого нефтяного сырья, является высокое содержание в них высокомолекулярных соединений – смол, асфальтенов и карбоидов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Количество смол и асфальтенов в тяжелых нефтях и нефтяных остатках определяет свойства и их дисперсионной среды, и диспергированной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в условиях термолиза. Эти соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы. С помощью каталитических технологий сложно увеличить глубину переработки, потому что высокомолекулярные компоненты тяжелых нефтей и нефтяных остатков закоксовывают поверхность любого катализатора. В связи с этим, получение из тяжелых нефтей и нефтяных остатков более легкой «синтетической» нефти с уменьшенным содержанием смол и асфальтенов, гетеросоединений является одной из важнейших задач нефтепереработки.

Для углубления переработки тяжелого нефтяного сырья предлагаются различные подходы с использованием термических, каталитических процессов, и нетрадиционных методов.

Целью данной работы являлось установление характера концентрационных и структурных изменений нефтяных смол и асфальтенов в процессах термической переработки тяжелых нефтей.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие **задачи**:

- разработать методику пространственного построения структур молекул высокомолекулярных соединений нефтей, рассчитать термодинамические характеристики этих структур;
- провести эксперименты по термолизу тяжелых нефтей различного состава при различных температурах;
- определить состав и структурные характеристики смол и асфальтенов исходных нефтей и продуктов их термолиза;
- установить направленность и степень превращения смол и асфальтенов при термической переработке тяжелого нефтяного сырья при различных температурах;
- оценить влияние различных гетерофазных активирующих добавок на термические превращения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности превращений смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей;

- использование узких фракций микросфер летучих зол ТЭЦ и медьоксидных систем в качестве добавок, инициирующих процесс термического крекинга и позволяющих увеличить образование легких продуктов реакции;

- методика и алгоритм, на основе которых разработана программа построения геометрии молекул высокомолекулярных соединений нефти с использованием аналитических данных и расчетов структурно-групповых параметров.

Научная новизна работы заключается в получении новых сведений о закономерностях термических превращений высокомолекулярных соединений на основе расчетов геометрии молекул исходных нефтяных смол и асфальтенов и продуктов их крекинга.

Впервые установлена зависимость степени конверсии тяжелых нефтей от содержания высокомолекулярных компонентов, показано, что в отсутствие асфальтенов деструкция молекул смол и парафинов протекает глубже, при этом образуется минимальное количество газообразных и твердых продуктов, в чем проявляется известное ингибирующее действие нефтяных асфальтенов в радикальных реакциях.

Впервые показана возможность использования узких фракций магнитных микросфер летучих зол ТЭЦ и медьоксидных образцов в качестве активных гетерофазных добавок, инициирующих процесс крекинга и являющихся центрами коксообразования. Установлено, что при использовании инициирующих добавок при термическом крекинге тяжелой нефти увеличение количества светлых фракций достигает 34

% мас. по сравнению с термическим крекингом без добавок.

Выявлена зависимость глубины деструкции смол и асфальтенов от продолжительности и температуры термического воздействия, количества вводимых иницирующих каталитических добавок.

Выявлены основные направления и оценены скорости реакций термических превращений молекул смол и асфальтенов нефтей, изменения их структуры в присутствии иницирующих добавок и без них.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные данные могут быть использованы для разработки новых технологий переработки тяжелых нефтей с использованием магнитных микросфер летучих зол ТЭЦ и медьоксидных систем в качестве инициаторов крекинга компонентов сырья. Новые технологии не требуют использования водорода или растворителей для получения легкой «синтетической» нефти, которая далее может быть переработана на НПЗ по обычным схемам.

Полученные новые данные о закономерностях и конкурирующих направлениях превращения компонентов тяжелого нефтяного сырья необходимы для определения условий проведения термокрекинга и прогнозной оценки количества получаемых продуктов.

В результате проведенных исследований даны рекомендации по оптимизации условий термической переработки тяжелого углеводородного сырья.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: научно-практическом семинаре «Сверхкритические флюиды: теория и практика» (Новосибирск, 2008), III Международной научной конференции «The Third International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources» (Монголия, 2008), VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2009), VIII Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (Новосибирск, 2009), VII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2009), IV Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии» (Томск, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 9 работ, в том числе 2 статьи в российских журналах, включенных в список ВАК, 5 докладов в трудах международных и российских конференций, получено 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников из 121 наименования. Объем диссертации составляет 123 страницы, включая 46 рисунков и 31 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных о современном состоянии запасов углеводородного сырья. Дана оценка общемировых запасов тяжелых нефтей и их запасов на территории России. Рассмотрены вопросы современного состояния переработки тяжелых нефтей. Приведены возможные варианты технологии их переработки и проблемы, связанные с углублением переработки этого углеводородного сырья. Представлен обзор исследований и разработок по процессам переработки тяжелых нефтей. Рассмотрен вопрос изучения высокомолекулярных соединений нефти – смол и асфальтенов, а также моделирования их структуры и физико-химических свойств с использованием компьютерных программ.

Во второй главе приведены характеристика объектов и методы исследования.

Объектами исследований являлись высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены) нефтей месторождений Зуунбаян и Усинское. Нефть месторождения Зуунбаян (скв. 14-1) добывается на территории южной Монголии и залегает на глубине 1120-1130 м. Усинское месторождение находится в Тимано-Печорской нефтегазонадной провинции (Россия). В исследовании использовалась сборная нефть данного месторождения. Характеристика нефтей представлена в таблице 1.

Выбранные нефти относятся к разным типам тяжелой нефти. Зуунбаянская нефть является высокопарафинистой с низким содержанием асфальтенов и практически бессернистой, усинская нефть, наоборот, является сернистой с высоким содержанием асфальтенов, в ней отсутствуют парафины. Обе нефти характеризуются высоким содержанием смол.

В работе проведено исследование превращений высокомолекулярных соединений нефтей под действием термической обработки в отсутствие и присутствии активной твердофазной добавки, в качестве которой использовались магнитные микросферы, выделенные из золы уноса от сжигания углей на ТЭЦ. Магнитные микросферы предоставлены сотрудниками лаборатории каталитических превращений малых молекул Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефтей

Показатели	Нефть	
	Зуунбаянская	Усинская
Плотность, кг/м ³	887,5	966,7
Кинематическая вязкость, мм ² /с: при 20 °С при 50 °С	не течет 31,4	3852,4 -
Молекулярная масса, а.е.м.	397	365
Элементный состав, % мас.:		
углерод	86,28	84,94
водород	12,23	11,98
кислород	0,93	0,47
сера	0,02	1,98
азот	0,46	0,63
Н/С	1,69	1,68
Температура застывания, °С	29,0	-22,5
Содержание, % мас.:		
твёрдых парафинов	11,12	1,24
н-алканов	18,01	1,27
Компонентный состав, % мас.:		
масла (углеводороды)	85,1	73,9
смолы силикагелевые	14,7	18,0
асфальтены	0,2	8,1
Фракционный состав:		
н.к., °С	90,0	140,0
% об. выкипает:		
до 120 °С	2,0	-
до 150 °С	6,0	1,0
до 200 °С	11,0	5,0
до 250 °С	17,0	10,0
до 300 °С	25,0	17,0
до 350 °С	38,0	33,0

Образцы магнитных микросфер выделялись в лабораторных условиях из магнитных концентратов, полученных при сухой магнитной сепарации летучих зол от пылевидного сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна на Березовской ГРЭС-1 (образцы S1) и каменного угля Тугнуйского разреза на ТЭЦ-2 г.Улан-Удэ (образец В1). Химический состав исследованных фракций магнитных микросфер приведен в таблице 2. Основным химическим соединением, входящим в состав магнитных микросфер, является оксид железа (Fe₂O₃).

Исследовались также медьсодержащие образцы микросфер: 1 - однофазный, представляющий массивный оксид меди (образец ОМ), фракция - 0,2+0,1 и 2 – двух-

Таблица 2 – Химический состав магнитных микросфер

Образец	S1	B1
Фракция, мм	0,4+0,2	0,063+0,05
Насыпная плотность, г/см ³	1,87	1,98
Химический состав, мас. %		
SiO ₂	4,00	5,02
Al ₂ O ₃	1,90	3,61
Fe ₂ O ₃	85,20	81,67
CaO	8,69	8,25
MgO	1,00	1,14
Na ₂ O	0,25	0,12
K ₂ O	0,07	0,20
TiO ₂	0,18	-
SO ₃	0,25	0,48

Эксперименты проводились в автоклавах периодического типа при температурах 350, 400, 450 и 500 °С в течение 2 ч в среде N₂. При изучении кинетики процесса превращения тяжелой нефти время термообработки составляло 30, 60, 90 и 120 мин при каждой из температур - 400, 450 и 500 °С. Эксперименты проводили по схеме, приведенной на рис. 1.

В третьей главе

представлено описание разработанного алгоритма построения молекулярной структуры высокомолекулярных соединений с использованием метода Монте-Карло. Данный метод применяется в тех случаях, когда невозможно получение точной информации о строении или структуре химического соединения или когда существует множество возможных вариантов структур какого-либо класса соединений, как например асфальтены. Программа построения молекул написана на языке Fortran Version 6.6.

Разработанная программа для построения молекул использует в качестве входных аналитических данных параметры, рассчитанные с применением структурно-группового анализа [Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. *Нефтехимия*. 1984, 24, с.450-

фазный, представляющий нанесенный на γ -Al₂O₃ оксид меди (образец NO) с содержанием фазы CuO 30 мас. %, фракция - 0,2+0,1.

Соединения оксидов железа и меди являются активными окислителями углеводородов. Поэтому магнитные и медьсодержащие микросферы используются в работе в качестве активирующих добавок, инициирующих радикальные процессы термического крекинга тяжелых нефтей.

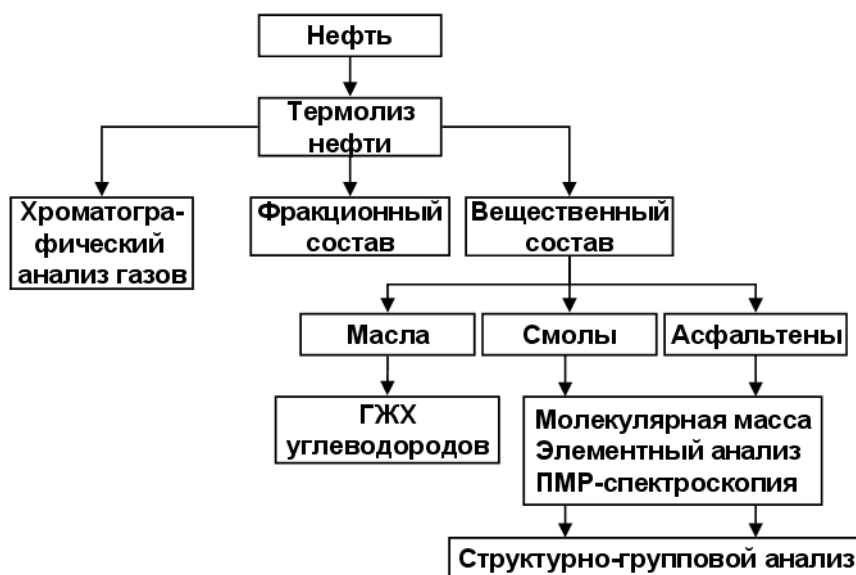


Рисунок 1 – Схема экспериментов и анализов по изучению превращений смол и асфальтенов при термообработке нефти

459], которые описывают структурные фрагменты средних молекул смол и асфальтенов. В программе расширена библиотека полициклических структур, используемых при построении молекул высокомолекулярных соединений, по сравнению с аналогичными опубликованными в научной литературе методиками, введено распределение гетероатомов по функциональным группам.

На рисунке 2 отображен алгоритм расчета. Входными параметрами являются аналитические данные, полученные из элементного анализа, ПМР спектроскопии, определения молекулярной массы и параметры, рассчитанные методом структурно-группового анализа.

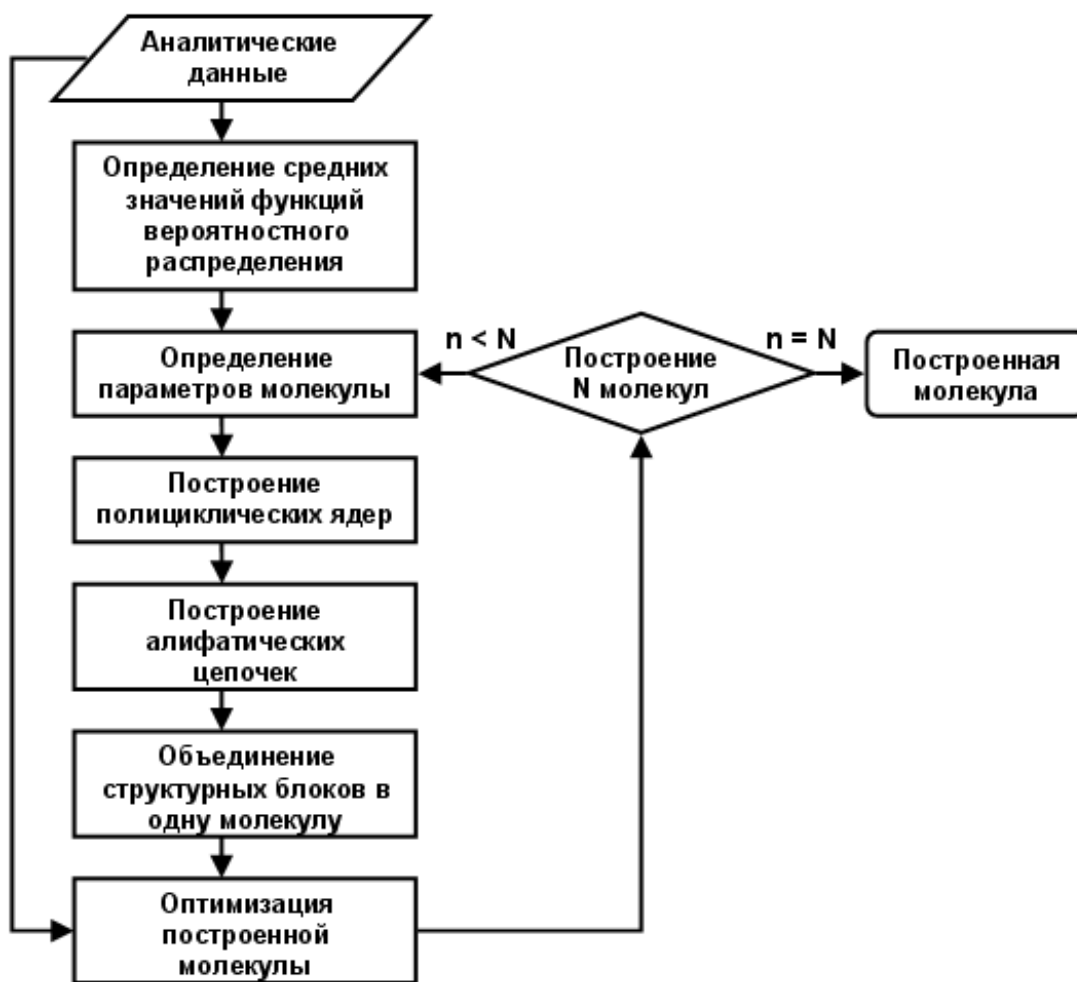


Рисунок 2 – Алгоритм построения молекул смол и асфальтенов, где n – номер построения, N – общее количество построений, производимых программой

Каждый структурный параметр связан с функцией вероятностного распределения. Функция вероятностного распределения может быть задана исходя из аналитически определенных значений структурного параметра или гамма-распределением (функция плотности). Возможность использования гамма-распределения при построении таких сложных молекул как нефтяные смолы и асфальтены показана в рабо-

те [Sheremata et al. *Energy & Fuels*, 18, 1377-1384]. Данная функция имеет следующий

вид: $\Gamma(a) = \int_0^{+\infty} x^{a-1} e^{-x} dx$, где x – случайная величина; a – параметр формы.

Для определения каждого параметра использовалась следующая процедура. Сначала программой генерировалось случайное число от 0 до 1. Затем по функции распределения определялось значение рассчитываемого параметра с использованием случайного числа как аргумента функции.

В процессе построения молекулы используются две основные матрицы, одна из которых содержит информацию о количестве и типе атомов в молекуле, вторая содержит данные о связях атомов между собой.

После определения всех параметров и объединения их в одну молекулу осуществляется вычисление отклонения (F) между параметрами реального образца, определенными аналитически, и параметрами построенной модели.

Процедура оптимизации осуществляется по формуле:

$$F = \sum_{m=1}^6 \left(\frac{\mu'_m - \mu_m}{\sigma_m} \right)^2 + \frac{1}{11} \sum_{m=7}^{11} \left(\frac{\mu'_m - \mu_m}{\sigma_m} \right)^2, \text{ где } \mu'_m - \text{ параметр построенной молекулы; } \mu_m -$$

параметр, определенный аналитически; σ_m – рассчитанная ошибка свойства; m – номер параметра. В процессе расчета достигается построение молекулы с наиболее близкими к реальному образцу параметрами и минимальным отклонением (рис. 2).

На рисунках 3 и 4 представлены структуры молекул смол и асфальтенов зуунбаянской и усинской нефтей, построенные на основе аналитических измерений и данных структурно-группового анализа. Следует отметить, что эти структуры не являются реально существующими в нефти, а отображают усредненные параметры молекул смол или асфальтенов.

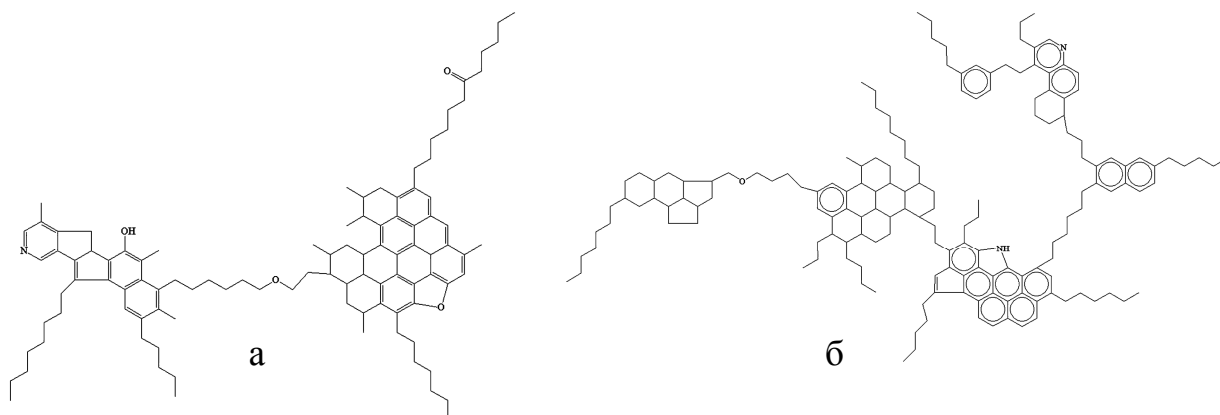


Рисунок 3 – Пространственные структуры молекул смол (а) и асфальтенов (б) зуунбаянской нефти, построенные на основе расчетов программы

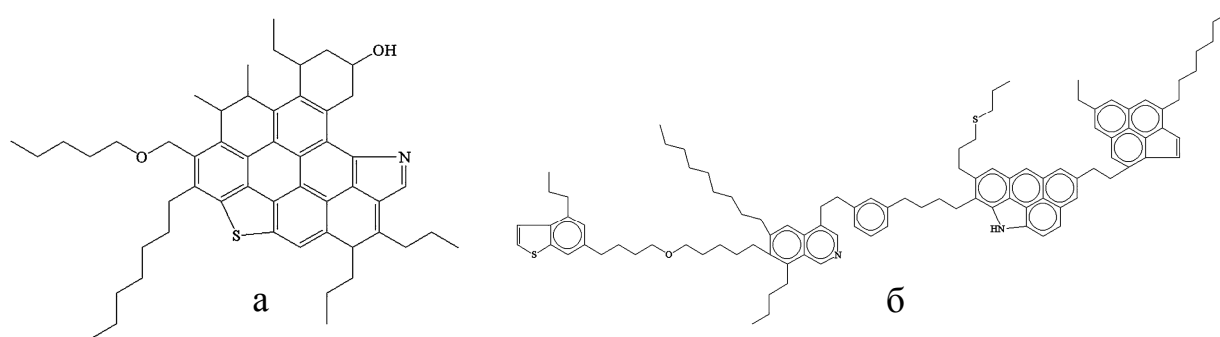


Рисунок 4 – Пространственные структуры молекул смол (а) и асфальтенов (б) усинской нефти, построенные на основе расчетов программы

Для построенных с использованием программы молекул смол и асфальтенов производился расчет стерической энергии молекул, которая представляет собой сумму энергий растяжения, сгиба, кручения и энергии несвязанного взаимодействия атомов молекулы. Данный параметр позволяет определить наиболее термодинамически устойчивую конформацию молекулы из ряда построенных для каждого образца. Расчет термодинамических параметров построенных молекул проводился с использованием ChemOffice CS Chem3D 8.0. Минимизация энергии построенной молекулы и расчет общей стерической энергии производились методами молекулярной механики (ММ2) и молекулярной динамики.

Произведенные расчеты позволили определить наиболее стабильные конформации молекул смол и асфальтенов нефтей. При этом установлено, что на стабильность молекул влияют такие структурные характеристики как количество структурных блоков, их размер и пространственное расположение относительно друг друга. Молекулы, состоящие из большего количества структурных блоков меньшего размера, более термодинамически стабильны в сравнении с моноблочными структурами. Молекулы, образующие пачечные структуры, термодинамически более выгодны по сравнению с неслоистыми структурами.

В четвертой главе представлены результаты исследования превращений высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов – в результате термической обработки тяжелой нефти при различных

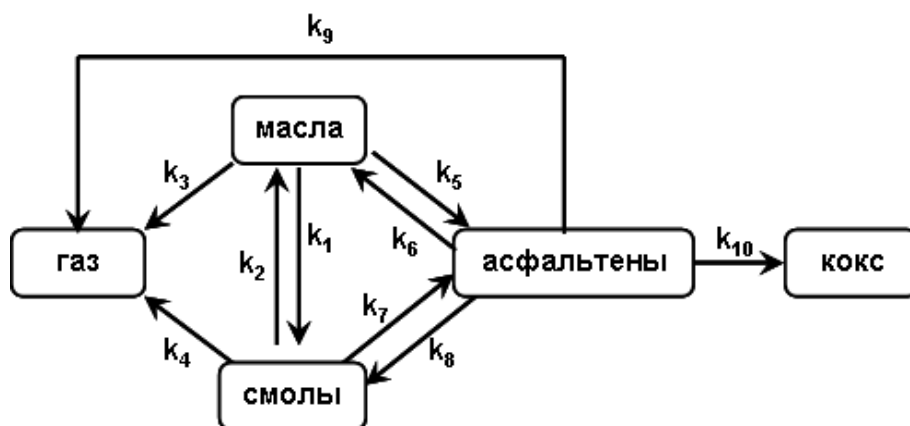


Рисунок 5 – Формализованный механизм (схема) термических превращений тяжелых компонентов нефти

условиях.

При термоллизе тяжелой нефти протекают радикально-цепные реакции распада и поликонденсации. На основании литературных источников и анализа полученных экспериментальных данных механизм протекания процесса термоллиза можно представить в виде следующей кинетической модели:

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

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

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

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

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

В приведенной на рисунке 5 схеме маршруты k_2, k_3, k_4, k_6, k_8 и k_9 являются реакциями распада высокомолекулярных компонентов и образования соединений с меньшей молекулярной массой, а маршруты k_1, k_5, k_7 и k_{10} – реакции поликонденсации.

Для определения кинетических параметров были сняты кинетические кривые процесса термоллиза зуунбаянской нефти при температурах 400, 450 и 500 °С в интервале времени от 30 до 120 мин. Оценка констант при различных температурах осуществлялась на основании полученных экспериментальных данных процесса термоллиза методом прямого поиска (табл. 3).

Расчет значений энергии активации реакций, протекающих согласно предложенной схеме, осуществлялся из соотношения: $tg\alpha = E_{акт.} / R$, где $E_{акт.}$ – энергия активации химической реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Па·м³/К·моль; $tg\alpha$ – отношение разности обратной температуры к разности $\ln(k_i)$. Значения энергии активации также представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Константы скоростей и энергии активации реакций термоллиза зуунбаянской нефти

Температура, °С	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей (мин ⁻¹)									
400	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$
450	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
500	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-3}$
	Энергии активации (кДж/моль)									
	52,7	49,6	140,6	138,5	134,0	135,3	129,2	131,2	136,9	258,4

В таблице 4 приведены результаты вещественного анализа исходных нефтей и продуктов их термолитза при 350, 400, 450 и 500 °С. При температурах процесса 350 и 400 °С наблюдается увеличение выхода высокомолекулярных компонентов вследствие преобладания реакций конденсации и дегидрирования (k_1 , k_5 , k_7 и k_{10}). При более высоких температурах выход смол и асфальтенов снижается вследствие сдвига равновесия в сторону реакций деструкции тяжелых компонентов.

Таблица 4 – Состав жидких продуктов термолитза нефтей (% мас.)

Образец	Зуунбаянская нефть			Усинская нефть		
	масла	смолы	асфальтены	масла	смолы	асфальтены
Исходная нефть	85,10	14,67	0,22	73,90	18,00	8,10
Нефть после термолитза при темп-ре, °С:						
350	81,43	18,14	0,43	68,38	23,41	8,22
400	81,41	17,47	1,12	72,65	18,81	8,54
450	87,15	9,33	3,52	85,51	10,55	3,93
500	90,15	7,94	1,90	93,97	5,60	0,43

В результате термолитза при 350 °С увеличивается концентрация асфальтенов и смол в зуунбаянской нефти. С ростом температуры термолитза количество смол снижается, а содержание асфальтенов возрастает. При 500 °С снижается и концентрация асфальтенов, образуется много кокса и газообразных продуктов (табл. 5).

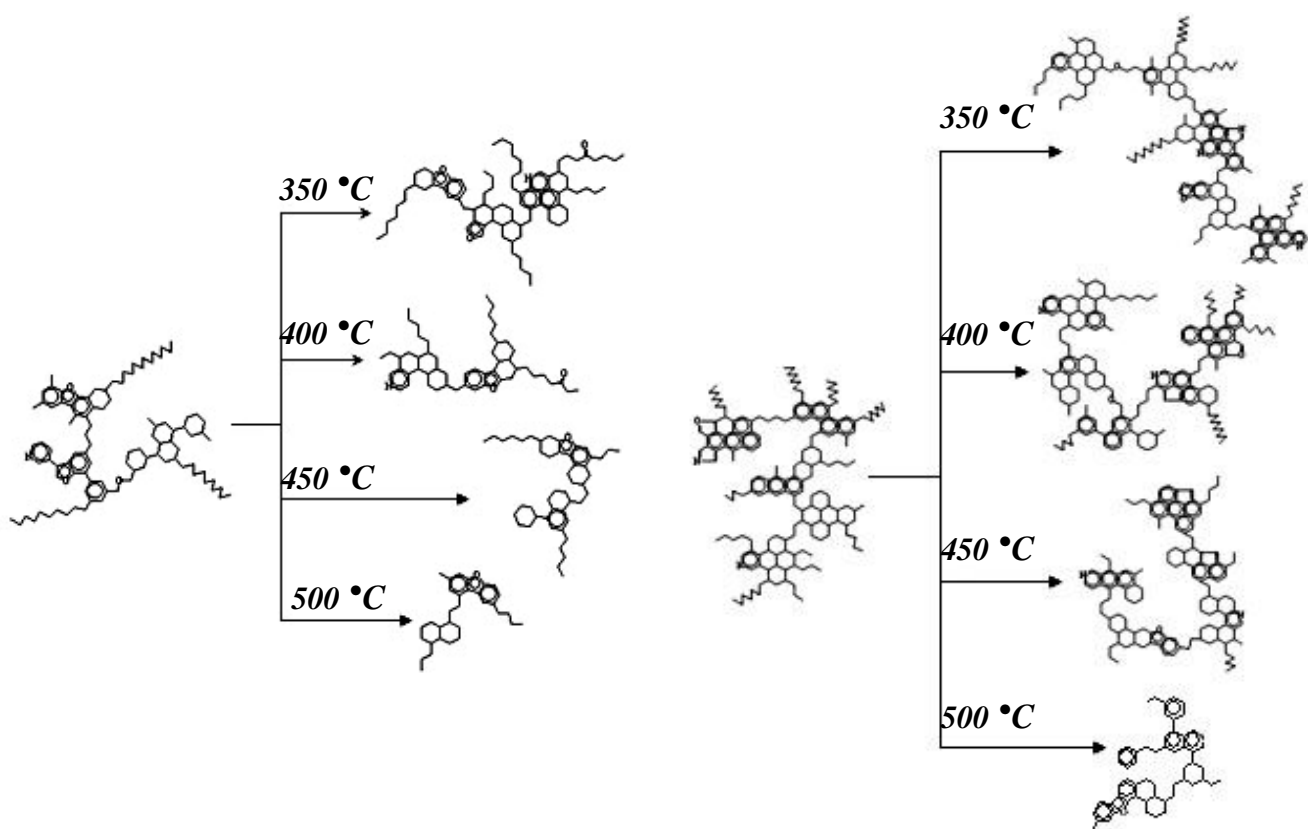
В отличие от зуунбаянской нефти исходная усинская нефть содержит много асфальтенов и больше смол, а также общей серы. При температурах её термолитза ниже 450 °С количественное изменение компонентов незначительное (табл. 3). При температурах выше 450 °С преобладают реакции с образованием газа, масел и кокса, при этом уменьшается содержание и смол, и асфальтенов (табл. 5).

Таблица 5 – Компонентный состав продуктов термического крекинга нефтей

	Зуунбаянская нефть				Усинская нефть			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Продукты, % мас.								
Газовые	0,1	0,2	0,8	8,4	0,2	0,6	6,0	16,0
Жидкие	99,9	99,8	99,1	89,9	99,8	99,2	80,5	57,9
Твердые	0	0	0,1	1,8	0	0,2	13,5	26,1

Для оценки качественного изменения состава высокомолекулярных компонентов в результате термолитза нефти проведен их структурно-групповой анализ, на основе которого построены гипотетические структуры молекул смол и асфальтенов обеих нефтей до и после термического крекинга (рис. 6-7).

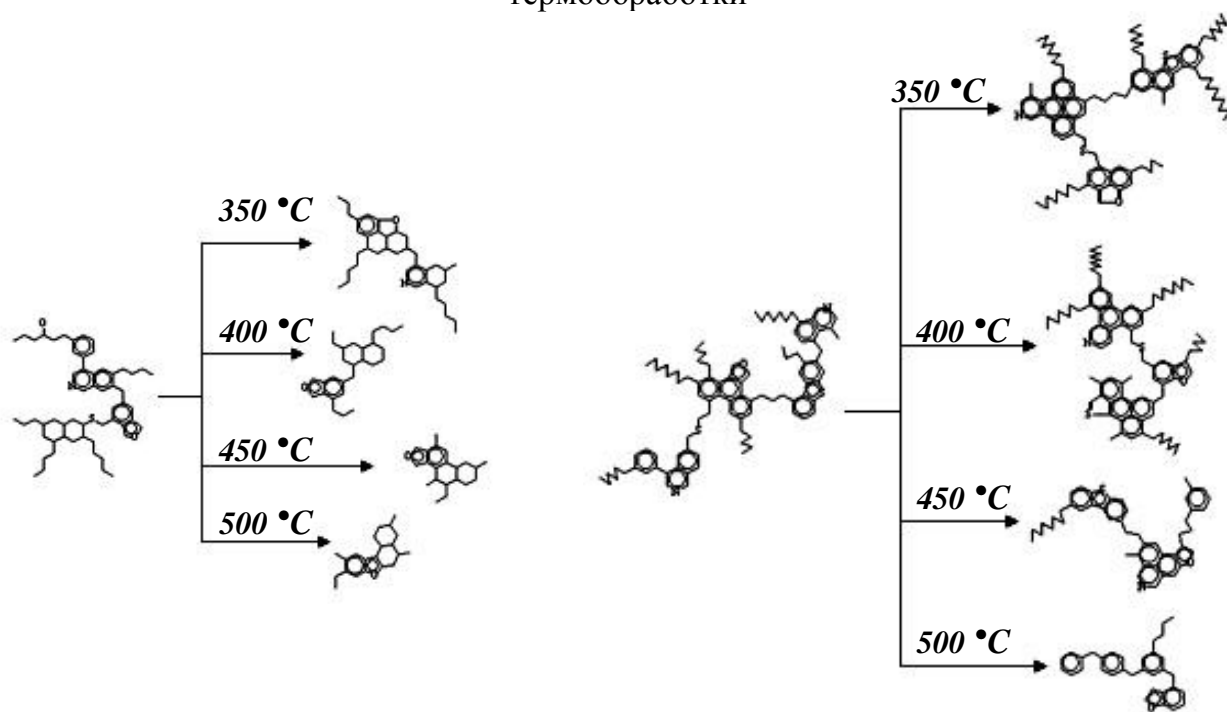
Уже при сравнительно невысоких температурах обработки нефти начинают рываться наиболее слабые связи C-S, а также β по отношению к ароматическому



Смолы

Асфальтены

Рисунок 6 – Структуры смол и асфальтенов исходной зуунбаянской нефти и после её термообработки



Смолы

Асфальтены

Рисунок 7 – Структуры смол и асфальтенов исходной усинской нефти и после её термообработки

кольцу. Дальнейшая деструкция при этой температуре не происходит, а образовавшиеся радикалы участвуют в процессе конденсации. В обеих нефтях при этих темпе-

ратурах увеличивается концентрация смол. Нарастание концентрации смол происходит до определенного предела, не превышающего 20-25 % мас.

Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов, выделенных из обработанных при температурах 350-400 °С нефтей, изменяются незначительно (рис. 6 и 7): на начальной стадии термоллиза несколько меняется лишь количество атомов углерода в алифатических цепочках молекул. С увеличением температуры обработки их содержание в высокомолекулярных соединениях обеих нефтей постепенно снижается.

При температурах термоллиза 350 и 400 °С наблюдается уменьшение содержания ароматических атомов углерода C_a в средней молекуле смол и, соответственно, уменьшение значений K_a . В протекании процесса образования асфальтенов принимают участие ароматические структуры молекул смол и масел. Агрегация конденсированных ароматических структур крупных молекул фракций смол приводит к росту выхода асфальтенов, при этом снижается содержание ароматических атомов углерода в смолах и их молекулярная масса.

При температуре процесса выше 400 °С происходит интенсивное dealкилирование, разрыв связей С-С в молекуле и внутримолекулярная конденсация, а также межмолекулярная конденсация с образованием более высокомолекулярных соединений. За счет отрыва алкильных цепочек увеличивается степень ароматичности смол и асфальтенов. Согласно формализованному механизму термических превращений тяжелых компонентов нефти (рис. 5) при данных условиях процесса равновесие сдвигается в сторону образования газов и масел, с одной стороны, и кокса, с другой стороны.

В результате термоллиза при 450 °С усинской нефти происходит образование значительного количества газообразных продуктов и кокса (табл. 5). В то время как у зунбаянской нефти в этих условиях продолжается накопление асфальтеновых веществ (табл. 4). Очевидно, что в случае усинской нефти высокий выход газов связан в первую очередь с деструкцией асфальтенов. Об этом свидетельствует уменьшение содержания алифатических цепочек в структуре асфальтенов (с 42 до 13, рис. 7).

В процессе термоллиза нефти при 450-500 °С образуются промежуточные более низкомолекулярные компоненты смол и асфальтенов по сравнению с исходными, из которых высокоароматизированные термически стойкие молекулы затем переходят в кокс (рис. 8). Такая схема отражает и образование газообразных углеводородов при термокрекинге нефти. В результате термоллиза нефтей образуется небольшое количество низкомолекулярных (газообразных) непредельных соединений. В маслах содер-

жатысь неопределённые углеводороды C₆-C₈, определённые методом сернокислотной экстракции в сочетании с хроматографией.

Следует отметить, что асфальтены усинской нефти обладают высокой ароматичностью, что также влияет на образование кокса. Эти полидисперсные соединения не устойчивы в нефти. Можно утверждать, что количество кокса, получаемого при термической обработке нефти, зависит и от концентрации асфальтенов в исходных нефтях, и от макро-структурных параметров этих веществ.

Повышение температуры обработки нефти до 500 °С приводит к ещё большему снижению содержания боковых заместителей и увеличению ароматичности асфальтенов. Асфальтены с короткими алифатическими цепочками вступают в реакции внутренней циклизации, а также образования ароматических колец и слоистых пачек, и не подвергаются крекингу. Молекулы таких асфальтенов легче образуют пачечные структуры, которые и являются предшественниками кокса.

Изучен процесс термического крекинга тяжелой нефти в присутствии активирующих добавок, в качестве которых использовались магнитные микросферы твердых продуктов сгорания угля (зол) и медьсодержащие микросферы.

На рисунке 9 представлены результаты анализа продуктов крекинга зуунбаянской нефти с микросферами S1 и B1 (кривые 3 и 4 соответственно), а также с медьсодержащими образцами магнитных микросфер (кривые 5 и 6) в сравнении с обычным крекингом при температуре 450 °С. Выход фракций н.к.-350 °С при содержании 10 % мас. микросфер S1 достигает 70 %, увеличение составило 30 % по сравнению с исходной нефтью и 20 % мас. с термоллизом без добавок. Использование микросфер B1 дало увеличение выхода легких углеводородов < 350 °С на 5 % мас. больше, чем с микросферами S1, что, по-видимому, связано с более высоким содержанием в них Al₂O₃ и с дисперсностью фракции – микросферы B1 являются более мелкой фракцией

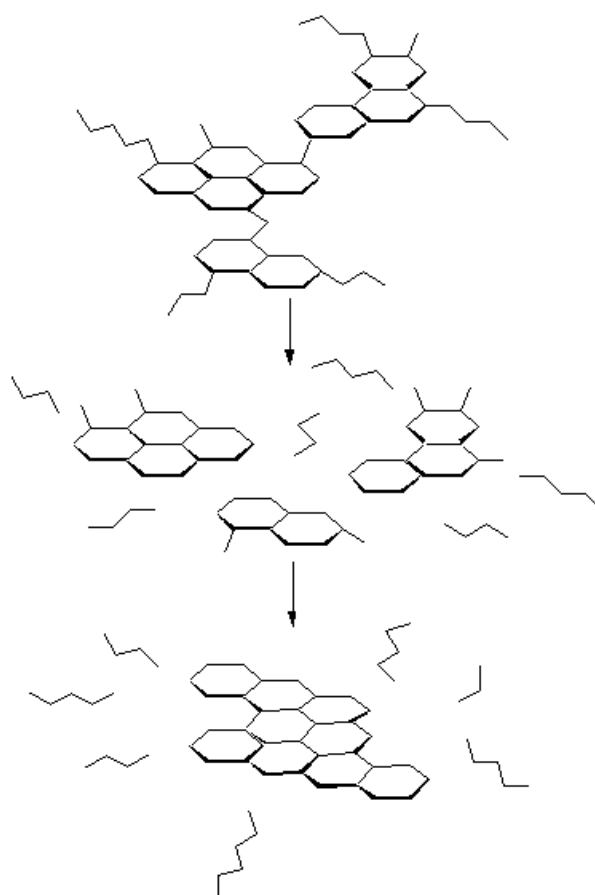


Рисунок 8 – Схема превращений высокомолекулярных компонентов

по сравнению с микросферами S1. Самый высокий выход светлых продуктов 81 и 80 % мас. наблюдается при использовании микросфер NO (кривая 5) и OM (кривая 6) соответственно.

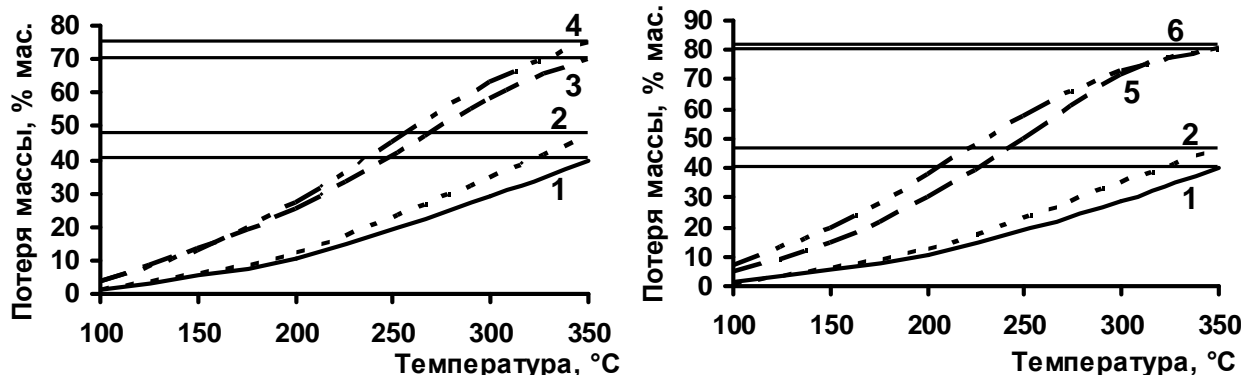


Рисунок 9 – Фракционный состав исходной (1) и после крекинга при 450 °С зуунбаянской нефти: 2 – без микросфер; 3 – с микросферами S1; 4 – с микросферами B1; 5 – с микросферами NO; 6 – с микросферами OM.

Крекинг усинской нефти с микросферами привел к меньшему эффекту, чем крекинг зуунбаянской нефти при тех же условиях: увеличение выхода светлых фракций для усинской нефти составило 12 % при 10 %-ной добавке микросфер и 15 % при 20 %-ной (рис. 10). Применение микросфер NO в случае усинской нефти привело к получению такого же выхода легких фракций, что и при использовании 10 % мас. микросфер S1 (рис. 11), очевидно, из-за значительно большего содержания в ней асфальтенов, чем в зуунбаянской нефти. По этой же причине для нее характерна более высокая склонность к коксообразованию.

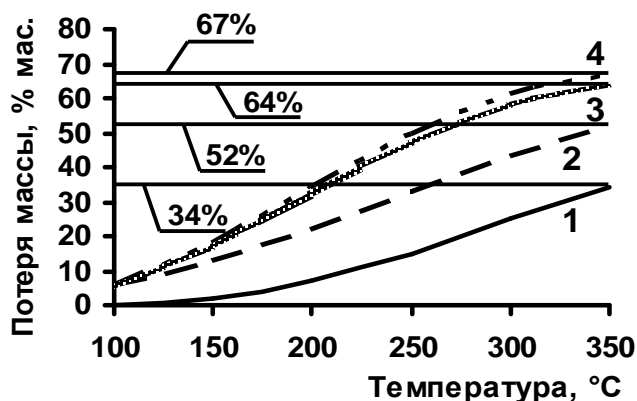


Рисунок 10 – Фракционный состав исходной (1) и после крекинга при 450 °С усинской нефти: 2 – без микросфер; 3 – с микросферами S1: 3-10 % мас., 4 – 20 % мас.

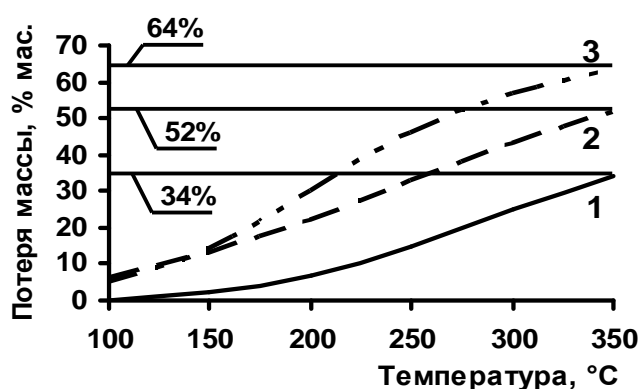


Рисунок 11 – Фракционный состав исходной (1) и после крекинга при 450 °С усинской нефти: 2 – без микросфер; 3 – с микросферами NO (10 % мас.).

В таблице 6 приведен компонентный состав продуктов термоллиза нефтей. В случае зуунбаянской нефти при использовании микросфер OM и NO наблюдается самое высокое образование кокса и газообразных продуктов. Выход твердых продуктов тер-

мокрекинга усинской нефти выше, чем для зуунбаянской нефти, что также связано с более высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ в сырье. При этом выход газообразных продуктов, образующихся в процессе термоллиза нефтей, относительно невысок.

Таблица 6 – Компонентный состав продуктов термического крекинга нефтей с микросферами

Микросферы	Зуунбаянская					Усинская		
	-	S1	B1	OM	NO	-	S1	NO
Продукты, % мас.								
Газовые	0,8	2,0	2,6	4,4	3,9	6,0	9,3	7,1
Жидкие	99,1	95,8	94,8	86,7	90,0	80,5	71,6	80,4
Твердые	0,1	2,2	2,6	8,9	6,1	13,5	19,1	12,5

Результаты вещественного анализа продуктов термокрекинга зуунбаянской нефти представлены в табл. 7. Видно, что использование микросфер в качестве добавки при термическом крекинге нефти приводит к увеличению выхода масел и снижению доли смолисто-асфальтеновых веществ. Содержание асфальтенов в продуктах крекинга увеличивается по сравнению с исходной нефтью, но снижается в 1,5 раза в продуктах крекинга с микросферами по сравнению с крекингом без микросфер. Содержание смол во всех продуктах крекинга существенно ниже, чем в исходном сырье. Эти изменения обусловлены интенсификацией реакций деструкции смол.

При использовании медных микросфер OM и ON выход смолисто-асфальтеновых веществ ниже, чем в случае с железными микросферами B1 и S1. Таким образом, при использовании микросфер OM и ON растет как выход светлых продуктов, так и образуется максимальное количество масел.

Таблица 7 – Вещественный состав жидких продуктов термоллиза зуунбаянской нефти с микросферами (T = 450 °C)

Содержание, % мас.	Исходная нефть	Состав продуктов крекинга, % мас.							
		Без микросфер	S1			B1	OM	NO	
			Содержание микросфер, % мас.						
			3	10	20	10	10	10	
Масла	85,1	87,2	88,0	90,3	90,7	90,9	93,1	93,5	
Смолы	14,7	9,3	8,3	7,5	7,6	6,8	5,8	5,3	
Асфальтены	0,2	3,5	3,7	2,2	1,7	2,3	1,1	1,2	

При температуре 450 °C, содержания микросфер S1 20 % мас. и времени процесса от 30 до 120 мин. сняты кинетические кривые термоллиза зуунбаянской нефти. По данным, полученным методом прямого поиска, определены константы скорости процесса термоллиза зуунбаянской нефти (табл. 8). Добавка микросфер интенсифицировала также процессы деструкции высокомолекулярных соединений, такие как образо-

вание газообразных продуктов из смол и асфальтенов, масел из смол, также увеличились скорости процессов уплотнения: образования асфальтенов и кокса.

Таблица 8 – Значение констант скоростей реакций зуунбаянской нефти в присутствии микросфер S1 при температуре 450 °С

Константа скорости	Значения для термолиза нефти	
	без добавок	с микросферами
k_2 (смолы → масла)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
k_4 (смолы → газ)	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
k_7 (смолы → асфальтены)	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
k_9 (асфальтены → газ)	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
k_{10} (асфальтены → кокс)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Иной характер носит крекинг усинской нефти с микросферами. При использовании в процессе термического крекинга нефти микросфер NO количество асфальтенов в продуктах вдвое больше, чем при использовании микросфер S1 и близко к содержанию в исходной нефти (табл. 9).

Таблица 9 – Вещественный состав жидких продуктов термического крекинга усинской нефти с микросферами (T = 450 °С)

Образец	Содержание, % мас.		
	масла	смолы	асфальтены
Исходная нефть	73,9	18,0	8,1
Нефть после крекинга	85,5	10,5	3,9
Нефть после крекинга с микросферами:			
S1 (20 % мас.)	86,8	8,7	4,5
NO (10 % мас.)	83,7	8,1	8,2

Очевидно, это связано с количеством используемых микросфер. Введение 20 % мас. микросфер S1 не привело к увеличению выхода светлых фракций (рис. 10), но вызвало снижение выхода смолисто-асфальтеновых веществ.

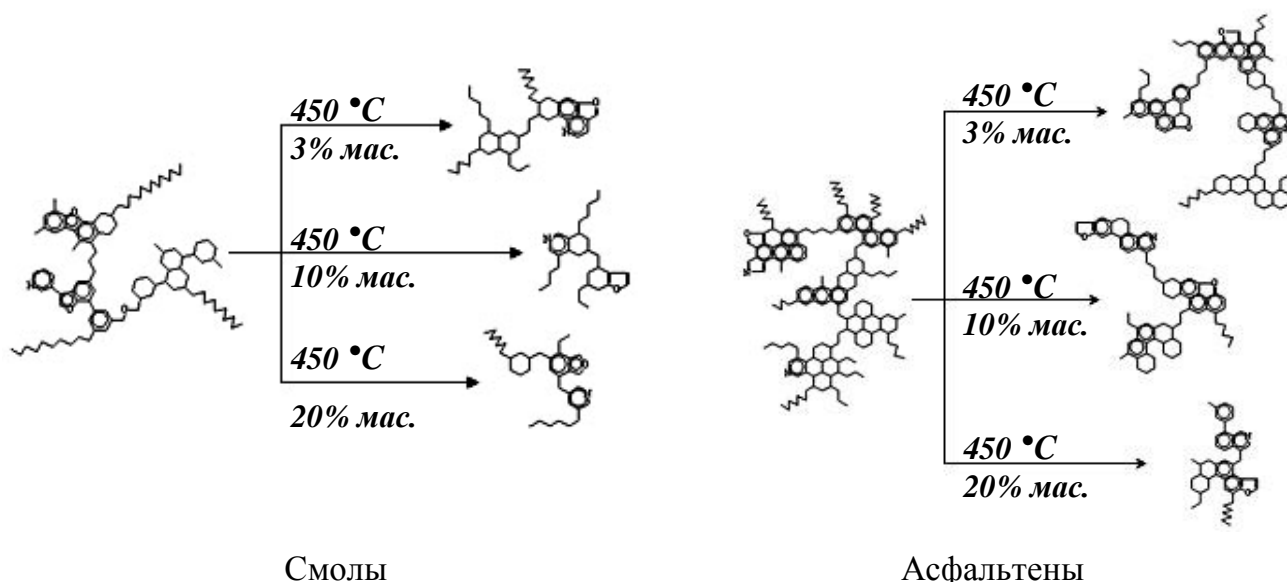
По-видимому, такие различия в поведении изучаемых нефтей при одних и тех же условиях процесса связаны с их свойствами и, прежде всего, с содержанием асфальтенов в сырье.

Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов при термокрекинге с микросферами изучено на примере зуунбаянской нефти.

В продукте термолиза этой нефти содержатся смолы со средней молекулярной массой в 2-2,5 раза меньшей, чем для смол исходной нефти. Средняя молекулярная масса асфальтенов продукта крекинга нефти тоже снизилась по сравнению с исходной (2365 а.е.м.) более чем в 3 раза и составила 700 а.е.м. (рис. 12).

Увеличение фактора ароматичности f_a указывает, что молекулы продуктов термоллиза нефти характеризуются большей ароматичностью вследствие протекания реакций дегидрирования и конденсации.

В результате деструкции молекул смол и асфальтенов снижается содержание парафиновых фрагментов в их составе (параметр C_n) вследствие отрыва алифатических цепочек и уменьшения их длины. Об уменьшении содержания алифатических фрагментов в структуре молекул также свидетельствует изменение параметров C_n^* (содержание атомов углерода в боковых цепях в среднем структурном блоке), C_γ^* (количество атомов углерода в терминальных метильных группах) и C_α^* (количество атомов углерода в α -положении по отношению к ароматическим кольцам).



Смолы

Асфальтены

Рисунок 12 – Структуры смол и асфальтенов исходной зуунбаянской нефти и после её термической переработки с микросферами

Структурные блоки молекул смол продукта крекинга нефти состоят на 50 % из одноблочных и на 50 % из двухблочных структур. В молекулах асфальтенов количество блоков (m_a) уменьшилось в 2 раза: от 3,9 в исходной нефти до 2,1 в продукте её крекинга. Снизилось общее содержание колец в средней молекуле, однако возросла доля ароматических колец.

Таким образом, показано, что активирующие добавки влияют на термические превращения высокомолекулярных соединений тяжелых нефтей. С одной стороны, микросферы позволяют увеличить степень деструкции этих соединений, с другой - являются центрами коксообразования – это также приводит к снижению содержания смолисто-асфальтеновых веществ в продуктах крекинга и увеличению выхода легких углеводородов.

Различия в поведении двух изученных нефтей при их термических превращениях связаны, прежде всего, с составом этих нефтей. В первую очередь – с более высоким содержанием асфальтенов в усинской нефти, которое приводит к интенсивному коксообразованию и быстрой дезактивации микросфер. На процесс коксообразования также влияют структурные параметры высокомолекулярных соединений нефтей. За счет таких характеристик как ароматичность, природа насыщенных заместителей и молекулярная масса асфальтены усинской нефти более склонны к конденсации и образованию кокса по сравнению с асфальтенами зуунбаянской нефти при одинаковых условиях процесса.

ВЫВОДЫ

1. Разработана программа для построения структур высокомолекулярных соединений нефти, отличающаяся от аналогичных программ большим количеством исходных характеристик, что позволяет с лучшим приближением производить построение структуры молекул. С применением разработанной программы построены средние структуры молекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей Зуунбаянского и Усинского месторождений. Для данных структур рассчитаны их стерические энергии, выявлены зависимости устойчивости молекул от структуры. Показано, что молекулы высокомолекулярных соединений, состоящие из небольших структурных блоков, которые образуют пачечную структуру, термодинамически более устойчивы в сравнении с моноблочными молекулами или молекулами неупорядоченной структуры.

2. Согласно использованному формализованному механизму и кинетической модели превращения нефтяных компонентов при термолизе тяжелых нефтей рассчитаны термодинамические параметры процесса превращения компонентов нефти. Установлены конкурирующие направления протекания процесса, а также зависимость состава продуктов от условий термообработки нефти и содержания высокомолекулярных соединений в исходной нефти и, в первую очередь, от содержания в нефти асфальтенов. С увеличением их концентрации в исходном сырье увеличивается выход газообразных продуктов и кокса.

3. Проведено сравнительное исследование по термолизу тяжелых нефтей без и в присутствии иницирующих добавок – магнитных микросфер зол ТЭЦ и медьоксидных образцов. Установлено, что введение в систему различных добавок повышает на 5-34 % мас. выход светлых фракций и снижает до 6 % мас. содержание высокомолекулярных соединений в жидких продуктах. Применение добавок позволяет увеличить глубину переработки тяжелой нефти на 5-24 % в зависимости от содержания смол и

асфальтенов в исходной нефти, условий переработки и типа используемых добавок.

4. Выявлена зависимость степени превращения компонентов тяжелой нефти от температуры процесса, количества и типов иницирующей добавки. Показано, что максимальный выход фракций, выкипающих до 350 °С, достигается при температуре 450 °С и продолжительности 2 ч. в присутствии 10 % мас. добавок. Повышение содержания микросфер выше 10 % мас. не приводит к значительному увеличению выхода дистиллятных фракций, однако, позволяет снизить содержание смол и асфальтенов в жидких продуктах. Показано, что добавка на основе оксида меди обладает большей активностью в сравнении с добавками, содержащими оксиды железа.

5. На основании детального анализа группового состава, распределения н-алканов, структурных характеристик смол и асфальтенов исходных нефтей и продуктов термокрекинга, с учетом кинетических расчетов выявлены основные закономерности протекания процесса термической деструкции высокомолекулярных соединений нефтей. Установлено, что при температурах термической обработки 350-400 °С преобладают реакции образования высокомолекулярных соединений, а при температурах 450-500 °С – обратные реакции – деструкции смол и асфальтенов с образованием легких углеводородов, а также увеличивается коксообразование.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. х. н., профессору Головки А.К., а также сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в выполнении исследований и ценные советы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Дмитриев Д.Е. Крекинг тяжелой нефти в присутствии микросфер энергетической золы / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 2. – С. 9-14.
2. Дмитриев Д.Е. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 2. – С. 118-125.
3. Головки А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А. Способ увеличения выхода дистиллятных фракций из тяжелых нефтей // Пат. 2375410 С1 РФ. Заявлено 16.06.2008; Оpubл. 10.12.2009, Бюл. № 2008124522/04. – 3 с.
4. Головки А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А. Способ переработки нефтяных остатков в дистиллятные фракции // Пат. 2375412 С1 РФ. Заявлено 16.06.2008; Оpubл. 10.12.2009, Бюл. № 2008124514/04. – 3 с.

5. Dmitriev D.E. Initiation of Zuunbayan Oil Thermolysis by Ash Cenospheres from Power Stations / D.E. Dmitriev, A.K. Golovko, A.G. Anshits // The Third International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources, 25-28 June 2008, Ulaanbaatar. – 2008. – P. 68-69.
6. Дмитриев Д.Е. Построение молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Матер. VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 26-29 мая, Томск. – 2009. – Т. 1. – С.353-356.
7. Dmitriev D.E. High-molecular compounds in the heavy oil cracking process catalyzed by microspheres from coal ash / D.E. Dmitriev, A.K. Golovko // VIII International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, Novosibirsk, Russia, 2009. – P. 25-26.
8. Дмитриев Д.Е. Термокрекинг тяжелых нефтей в присутствии микросфер зол ТЭЦ, полученных при сжигании различных углей и последующей модификации / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки, Н.П. Кирик, А.Г. Аншиц // Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции. Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН. – 2009. – С. 722-725.
9. Дмитриев Д.Е. Изучение структурных параметров смол и асфальтенов тяжелых нефтей и продуктов их термической обработки / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии». 19-21 октября, Томск. – 2009. – С. 507-511.