

УДК 665.642: 665.64.097.3

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ЗЮЗЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ

© 2022 г. Х. Х. Уразов^{1,*}, Н. Н. Свириденко^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: urazovhh@gmail.com

**e-mail: dark_elf26@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Изучены структурные изменения асфальтенов в процессе термического и каталитического крекингов тяжелой нефти Зюзеевского месторождения республики Татарстан. Крекинг проводился в реакторе закрытого типа при 450°C в течение 80 мин. Получены данные по материальному балансу и вещественному составу жидких продуктов крекинга. Изучен структурно-групповой анализ асфальтенов исходной нефти и образованных после термического и каталитического крекингов. Показано, что молекулы асфальтенов исходной нефти имеют структуру типа “Архипелаг”. В процессе каталитического крекинга структура средней молекулы асфальтенов преобразуется в структуру типа “Остров”. Эти изменения обусловлены ускорением протекающих реакций крекинга сырья, а именно ароматизацией и деалкилированием, а также разрывом связей углерод–гетероатом.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, асфальтены, каталитический крекинг, структурно-групповые характеристики, оксид никеля*

DOI: 10.31857/S0023117722020104

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы [1]. Такое сырье рассматривается как потенциальный источник жидкого топлива, так как их общий разведанный запас составляет около 9–13 трлн барр., что значительно превышает запасы легких нефтей. Однако переработка такого углеводородного сырья по классическим схемам является нерентабельной, из-за большого содержания высококипящих фракций, в состав которых входят смолы и асфальтены (до 35–40% на сырье), а также значительное количество металлов (до 1000 г/т сырья) и гетероатомов [1].

Разработка методов термодеструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с получением дополнительного количества светлых фракций без использования водорода позволит существенно повысить глубину переработки тяжелого углеводородного сырья и, как следствие, получать нефтепродукты с более низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием дистиллятных фракций [2]. Наиболее эффективные методы переработки тяжелого углеводородного сырья, с высокими

выходами качественных целевых продуктов – это процессы с использованием катализаторов. В качестве каталитических систем используются различные металлы, такие как Ni, Co, Fe, Mo и W, а также их оксиды или сульфиды [3, 4]. Основной проблемой таких процессов является дезактивация каталитических систем, которая в первую очередь обусловлена именно высоким содержанием асфальтенов [5].

Для эффективного решения вопросов, связанных с повышением глубины переработки тяжелого высоковязкого сырья, активно ведутся исследования по изучению структуры асфальтенов, их реакционной способности и поведения в различных процессах [6], поэтому целью исследования было изучение структурных преобразований асфальтенов тяжелой нефти при термокаталитическом крекинге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Зюзеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1. Данная нефть высокосернистая, с высоким содержанием смолисто-

Таблица 1. Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Характеристика	Нефть
API плотность при 15°C	940
Вязкость при 20°C, мм ² /с	743
Содержание серы, мас. %	4.53
Отношение Н/С	1.69
Содержание, мас. %:	
масла	68.1
смолы	21.5
асфальтены	10.4
Фракционный состав, мас. %:	
н.к.-200°C	13.5
200–360°C	17.3

асфальтеновых компонентов и низким содержанием светлых фракций.

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см³ в среде аргона при температуре 450°C в течение 80 мин. Обоснование выбранных параметров процесса приведено в работе [7]. Количество добавки варьировали от 0.1 до 0.5 мас. %. По окончании крекинга определялся материальный баланс процесса.

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”, нерастворимого в органических растворителях) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

В качестве катализатора использовали оксид никеля, полученного из Ni(NO₃)₂ · 6H₂O высокого качества (“Реахим”) путем прокаливания при 450°C в течение 2 ч [7].

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в течение суток и отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизованному образцу, отгоняли растворитель и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (соотношение 1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Структурно-групповой анализ средних структурных параметров асфальтенов рассчитывали с помощью эмпирических формул Брауна–Ladner, показанных в табл. 2, с использованием данных ¹H ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс [8]. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Спектры ПМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы (*M_w*) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 представлен выход побочных и жидких продуктов крекинга, также их вещественный состав в зависимости от количества NiO. Видно, что добавление катализатора ускоряет образование газообразных продуктов, а с увеличением количества катализатора до 0.3 мас. % выход этих продуктов увеличивается более чем в 2 раза. Выход продуктов уплотнения в ряду 0.2–0.3–0.5% катализатора снижается с 5.5 до 3.3 мас. %. Тогда как при минимальном количестве катализатора (0.1%) выход твердых продуктов минимален и составляет 0.6 мас. %.

Согласно данным вещественного анализа в ходе термического крекинга наблюдается снижение содержания высокомолекулярных компонентов на 16.0%, в то время как содержание масел увеличивается на 6.6 мас. %. При крекинге в присутствии 0.1 мас. % порошка оксида никеля наблюдается больший выход жидких продуктов по сравнению с термокрекингом, при этом по данным вещественного состава в составе жидких продуктов каталитического крекинга наблюдается замедление деструкции смол и асфальтенов на 3.4 мас. % по сравнению с термическим крекингом. Такое изменение в выходе данных продуктов в первую очередь обусловлено содержанием смол и асфальтенов, из которых и образуются продукты уплотнения. Так, при крекинге нефти с добав-

Таблица 2. Формулы для расчета средних структурных параметров асфальтенов

Символ	Структурный параметр	Формула для расчета
H_T	Общее число атомов водорода	$M_w \times H$
C_T	Общее число атомов углерода	$(M_w \times C)/12$
n	Средняя длина алкильных заместителей	$H_6/(H_6 + H_B + H_T)$
f_a	Фактор ароматичности	$(C/H - H_6/2 - H_B/2 - H_T/2)/(C/H)$
H_{AU}/C_{Ar}	Степень конденсации ароматического кольца	$(H_6/2 + H_{Ar})/(C/H - H_6/2 - H_B/2 - H_T/2)$
y	Степень замещенности ароматических колец	$(H_6/2)/(H_6/2 + H_{Ar})$
C_{Ar}	Количество атомов углерода в ароматических структурах	$f_a \times C_T$
C_s	Количество атомов углерода в насыщенных структурах	$C_T - C_{Ar}$
C_{ap}	Периферический атом углерода в конденсированном ароматическом кольце	$C_{Ar} \times H_{AU}/C_{Ar}$
C_i	Внутренний атом углерода в конденсированном ароматическом кольце	$C_{Ar} - C_{ap}$
R_T	Общее число колец	$C_T - H_T/2 + 1 - C_{Ar}/2$
R_{Ar}	Ароматические кольца	$C_{Ar}/2 - (H_6 \times H_T)/4 - (H_{Ar} \times H_T)/2 + 1$
R_N	Нафтенковые кольца	$R_T - R_{Ar}$

кой 0.1% NiO содержание смол и асфальтенов максимально, что указывает на невысокую скорость реакций конденсации по пути смолы \Rightarrow асфальтены \Rightarrow кокс. Использование 0.2%-ной добавки способствует более глубокому протеканию реакций крекинга. Это видно по выходу жидких продуктов (87.6%) и по минимальному содержанию в них смол и асфальтенов (8.7 мас. %, что на 23.2 мас. % меньше, чем в исходной нефти). При дальнейшем увеличении добавки от 0.2 до 0.3–0.5% наблюдается замедление процессов деструкции смол и асфальтенов, содержание которых увеличивается с 7.2 до 8.0% и с 1.5 до 5.3 мас. % соответственно. Также при добавке NiO 0.3 и 0.5% по сравнению с 0.2 мас. % могут ускоряться реакции конденсации масел с образованием смол и асфальтенов, на что указывает увеличение содержания смол и асфальтенов.

В табл. 4 представлены изменения рассчитанных средних структурных параметров молекул асфальтенов для исходной нефти, продуктов ее термкрекинга и каталитического крекинга в присутствии 0.2 и 0.5 мас. % NiO. Согласно [9], макромолекулы асфальтенов могут представлять собой структуры типа “Остров” или “Архипелаг”. Исходя из полученных параметров (H_T , C_T , C_s , C_{ap} , C_i , C_{Ar} , R_{Ar} и R_N), молекулы исходных асфальтенов относятся к структуре “Архипелаг”. Тогда как при различных крекингах, как было показано выше, ускоряются реакции деструкции, что наряду с реакциями dealкилирования (уменьшение C_T) и дегидрирования (уменьшение H_T и увеличение C_i) приводит к обеднению молекул асфальтенов водородом, а также их распаду с образовани-

ем нескольких молекул меньшей молекулярной массы со структурой типа “Остров”. Средняя длина алкильных заместителей (n) снижается более чем на 1 атом углерода после крекинга и каталитического крекинга в присутствии 0.2% NiO. Что указывает на активное протекание реакций dealкилирования при крекинге. Как показано в табл. 4, фактор ароматичности (f_a) исходных асфальтенов при переходе от термкрекинга к каталитическому крекингу резко увеличивается (в 1.4 раза). Увеличение фактора ароматичности может быть обусловлено реакциями ароматизации и конденсации радикалов, образующихся в процессе крекинга. Значения σ уменьшаются во всех экспериментах, что обусловлено протеканием двух типов реакций: dealкилирования (разрыв разветвленных цепей) и дегидрирования (ароматизация циклоалканов).

Одним из немаловажных параметров средней молекулы асфальтенов является степень конденсации ароматического кольца H_{AU}/C_{Ar} . Как видно

Таблица 3. Материальный баланс и вещественный состав исходной нефти и продуктов крекинга нефти в присутствии различного количества NiO

Компонент	Исходная нефть	Содержание, мас. %				
		0	0.1	0.2	0.3	0.5
Газ	0	5.0	5.4	6.9	11.7	6.1
Масла	68.1	74.7	73.7	78.9	73.8	77.3
Смолы	21.5	11.0	12.9	7.2	7.4	8.0
Асфальтены	10.4	5.9	7.4	1.5	2.5	5.3
Кокс	0	3.4	0.6	5.5	4.6	3.3

Таблица 4. Структурно-групповые характеристики асфальтенов

Параметр	Исходная нефть	После крекинга	После крекинга в присутствии	
			0.2 мас. % NiO	0.5 мас. % NiO
ММ	1920	782	599	889
H_T	146.5	45.2	34.7	48.6
C_T	128.0	51.8	39.9	59.1
C_{Ar}	62.0	34.3	26.7	39.8
C_s	66.0	17.6	13.2	19.3
C_{ap}	33.0	17.2	13.7	17.2
C_i	29.0	17.1	12.9	22.6
R_T	24.7	13.1	10.2	15.8
R_{Ar}	15.5	9.6	7.5	12.3
R_N	9.2	3.5	2.7	3.5
f_a	0.485	0.661	0.668	0.674
y	0.56	0.41	0.40	0.41
H_{AU}/C_{Ar}	0.533	0.500	0.513	0.431
n	3.56	2.49	2.42	2.73

из данных табл. 4, данный параметр снижается после термокрекинга и каталитического крекинга, причем максимальное снижение наблюдается при крекинге нефти с 0.5% NiO. Это может быть обусловлено как ароматизацией нафтеновых колец, так и конденсацией и укрупнением ароматических радикалов [10], что подтверждается данными в экспериментах с использованием 0.5 мас. %

NiO, соотношение R_{Ar} к R_N равно 3.5, тогда как в других экспериментах это соотношение равно 2.7 (это соотношение указывает на преобладание ароматических колец над нафтеновыми кольцами).

На основе структурно-групповых параметров, рассчитанных для молекул исходных асфальтенов и асфальтенов после крекинга, были построены их гипотетические структуры (рис. 1). Как

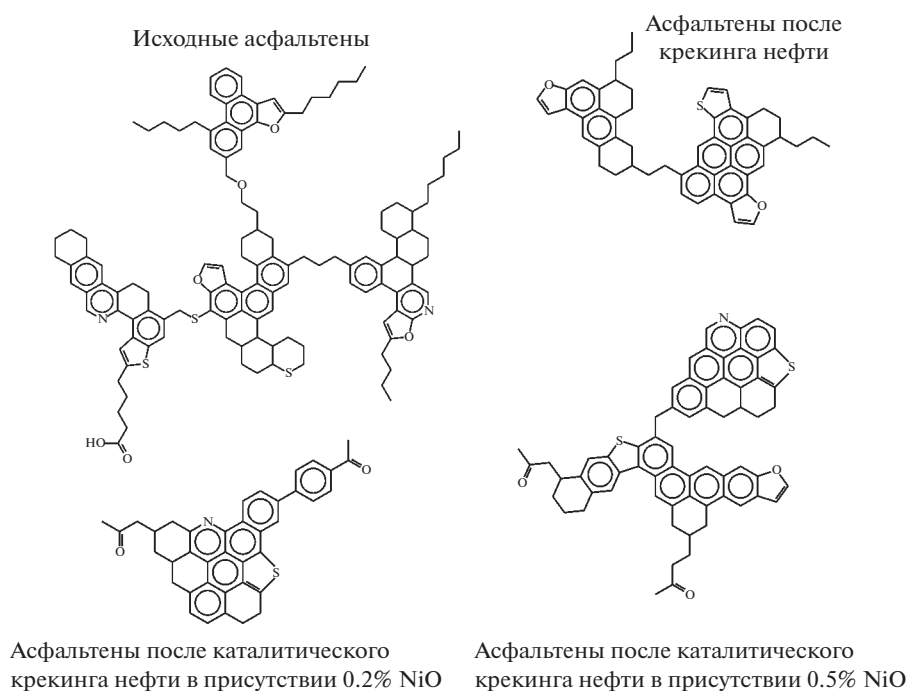


Рис. 1. Изменение средней молекулярной структуры асфальтенов после термического и каталитического крекинга.

говорилось ранее, молекулы исходных асфальтенов имеют структуру типа “архипелаг”, тогда как после термического и каталитического крекингов структура молекул асфальтенов преобразуется в тип “Остров”, что хорошо видно для средних молекул асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга нефти в присутствии 0.2 мас. % NiO. Молекулы асфальтенов после данного эксперимента преимущественно состоят из одного блока и имеют в своем составе небольшое количество алкильных заместителей, представленных этильными и пропильными радикалами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния количества оксида никеля, полученного в процессе термического разложения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Согласно полученным данным, использование оксида никеля способствует ускорению реакций деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, содержание которых снижается на 72.7 по сравнению с исходной нефтью и на 51.5 отн. % по сравнению с термокрекингом.

Изучено влияние катализаторов на основе оксида никеля на изменение структурно-групповых характеристик средних молекул асфальтенов. Показано, что молекулы исходных асфальтенов имеют структуру типа “Архипелаг”. В процессе термического и каталитического крекингов структура средней молекулы асфальтенов преобразуется в структуру типа “Остров”. Показано, что использование 0.2% NiO способствует распаду макромолекул асфальтенов на более мелкие, преимущественно одноблочные, на что указывают снижение ММ и длины алифатических заместителей (n) и увеличение фактора ароматичности (f_a).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramírez S. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 274. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
2. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. // Chemistry for sustainable development. 2017. V. 25. № 1. P. 79. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170111>
3. Mukhamatdinov I.I., Salih I.Sh.S., Rakhmatullin I.Z., Sviridenko N.N., Pevneva G.S., Sharma R.K., Vakhin A.V. // Catalysts. 2021. V. 11. № 6. P. 745. <https://doi.org/10.3390/catal11060745>
4. Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 4. С. 439. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020249>
5. Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. P. 106239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239>
6. Nguen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.K. // Fuel. 2019. V. 235. P. 677. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
7. Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2021. V. 127. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.07.044>
8. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5008. <https://doi.org/10.1021/ef1005385>
9. Chacón-Patiño M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 13509. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
10. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N. and Romanov G.V. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 993. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>