

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА

© 2021 г. А. В. Гончаров^{1,*}, Е. Б. Кривцов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия
*E-mail: mad111-2011@mail.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г.

После доработки 15 июня 2021 г.

Принята к публикации 21 июля 2021 г.

В работе исследованы превращения высокомолекулярных гетероатомных соединений (смола, асфальтенов) остатка атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Новокуйбышевском НПЗ в процессе термического крекинга при температуре 500°C в присутствии добавок – карбоната и ацетата кальция. Показаны характерные изменения состава продуктов крекинга в зависимости от количества добавок. С использованием данных ¹H ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и результатов измерения молекулярной массы определены структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов исходного гудрона и продуктов крекинга при различных количествах добавок. Установлено, что применение гетерогенных добавок в количествах, не превышающих 0.5 мас. %, приводит к увеличению глубины деструкции смол и асфальтенов. Молекулы смол становятся более компактными вследствие деструкции насыщенных циклов и алифатических фрагментов, что, в свою очередь, способствует увеличению содержания масел в составе жидких продуктов крекинга.

Ключевые слова: гудрон, вакуумный остаток, смолы, асфальтены, карбонат кальция, ацетат кальция, структурно-групповой анализ, крекинг

DOI: 10.31857/S0028242121050130

В последние годы в связи с ростом энергопотребления и высоким спросом на моторное топливо (бензиновая и дизельная фракции) возникает потребность в увеличении глубины переработки нефти [1, 2]. Однако запасы «легких» нефтей неуклонно снижаются. Существующая тенденция постепенного утяжеления добываемого сырья приводит к необходимости вовлечения в нефтепереработку остатков перегонки нефтей (мазуты, гудроны и др.), тем самым повышая интерес к изучению состава, свойств и поиску путей переработки тяжелого углеводородного сырья [3]. На долю гудронов приходится до 40–50 % от общего объема переработки сырой нефти [4, 5] и это количество постепенно увеличивается. Переработка такого сырья позволит увеличить эффективность нефтепереработки с возможностью получения дополни-

тельного количества дистиллятных фракций [6, 7]. Особенностью состава гудронов является высокая степень ароматичности структур и меньшая доля парафиновых и нафтеновых углеводородов, по сравнению с нефтью.

Основная проблема переработки тяжелого сырья – отрицательное влияние высокомолекулярных соединений на активность катализаторов вследствие образования большого количества твердого коксоподобного продукта, что, в свою очередь, приводит к дезактивации применяемых в процессах переработки катализаторов, снижает выход и качество и дистиллятных фракций [8–10]. Недостаток информации о природе, составе и структурных параметрах высокомолекулярных компонентов гудронов – главная причина невысокой глубины пе-

Таблица 1. Состав и физико-химические характеристики гудрона Новокуйбышевского НПЗ

Элементный состав, мас. %					Н/С	Компонентный состав, мас. %			$T_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	Фракционный состав, мас. %		
С	Н	S	N	O		масла	смолы	асфальтены		200–360	360–500	>500
82.28	10.73	3.04	0.19	3.76	1.56	60.7	33.6	5.7	343.0	1.4	77.9	20.7

переработки такого сырья по схемам, существующим на нефтеперерабатывающих заводах. Значительная часть исследований [11–14] связана изучением химического состава и структуры нефтяных асфальтенов и смол. Для исследования молекулярной структуры применяются различные аналитические методы, позволяющие установить в них число конденсированных колец, длину алифатических цепей, функциональные группы и молекулярную массу. Однако из-за того, что смолы и асфальтены имеют сложное строение, с идентификацией их структуры возникают значительные затруднения [15–17].

Таким образом, поиск новых методов облагораживания тяжелого нефтяного сырья в настоящее время становится актуальной задачей. Одним из таких методов является применение различных гетерогенных добавок, способных оказывать влияние на деструкцию высокомолекулярных компонентов. В качестве гетерогенных добавок, применяемых в процессе термического крекинга тяжелого углеводородного сырья, возможно использование широкого круга веществ, которые могут выполнять различную функцию (инициатор крекинга, обессеривающий агент и др.). Для увеличения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и выхода дистиллятных фракций предлагается использовать оксиды, гидроксиды, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Авторы [18] предполагают, что данные вещества могут выступать в роли акцепторов свободных радикалов. Кроме того, известно применение карбонатов в таких промышленных процессах, как, замедленное коксование и термодиффузионный пиролиз [19].

В данной работе в качестве гетерогенных добавок использовали карбонат и ацетат кальция. Карбонат кальция применяется в таких процессах, как паровая газификация и пиролиз углей, опилок, рисовой шелухи; отжиг сухих осадков сточных вод и т. д. [20–22]. При температуре более 500°C карбонат кальция распадается с образованием углекислого газа и оксида кальция. При совместной термической обработке углеводородного сырья и CaCO_3

оксид кальция может взаимодействовать с сероводородом и диоксидом серы, образующимися при крекинге сернистых соединений, присутствующих в сырье. В результате образуются сульфид и сульфат кальция, снижается общее содержание серы в газообразных и жидких продуктах крекинга. CO_2 замедляет образование газообразных продуктов и при растворении в жидких продуктах крекинга снижает их вязкость, что позволяет уменьшить скорость конденсации смолисто-асфальтеновых компонентов в кокс [23]. При термическом разложении ацетата кальция ($> 160^\circ\text{C}$) образуется карбонат кальция и ацетон. Известно, что присутствие ацетона в реакционной среде позволяет снизить вязкость жидких продуктов крекинга при термической переработке нефтяных остатков [24] и иных видов органического сырья [25]. Взаимодействие высокомолекулярных компонентов сырья с группой CO , входящей в состав ацетона, замедляет развитие реакций их конденсации и препятствует процессам структурирования образовавшегося кокса.

Цель работы – исследование превращений смол и асфальтенов высокосернистого гудрона в процессе термического крекинга в присутствии гетерогенных добавок (карбонат и ацетат кальция).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. Крекингу подвергали гудрон, полученный при атмосферно-вакуумной перегонке нефти на Новокуйбышевском НПЗ. Основные физико-химические характеристики объекта исследования представлены в табл. 1. Гудрон содержит в своем составе значительное количество гетероатомных (содержание серы составляет 3.04 мас. %) и смолисто-асфальтеновых компонентов, которые в процессе крекинга способны подвергаться деструкции с образованием низкомолекулярных соединений; вследствие этого увеличивается выход легких фракций.

Термическая обработка. Термическую обработку гудрона проводили в реакторах-автоклавах

объемом 12 см³; температура процесса составляла: 400, 450 и 500°C; продолжительность процесса – от 30 до 120 мин. Масса навески объекта исследования составляла 7 г. При проведении крекинга фиксировали массу реактора до и после загрузки в него навески образца. Выход газообразных продуктов определяли по снижению массы реактора с образцом после удаления газа. Затем реактор промывали трихлорметаном и взвешивали; полученная разница между массой реактора до и после эксперимента определялась как кокс.

В качестве гетерогенных добавок в работе применяли:

– карбонат кальция («х. ч.») в количестве от 0.19; 0.24; 0.95; 9.50% от массы объекта исследования, что соответствует мольному соотношению Ca:S = 1:50; 1:40; 1:10; 1:1;

– ацетат кальция (кальций уксуснокислый, одно-водный, концентрация 99.0 мас. %, квалификация «ч») в количестве от 0.33; 0.42; 0.54; 1.65 и 16.53% от массы объекта исследования, что соответствует мольному соотношению Ca:S = 1:50; 1:40; 1:30; 1:10; 1:1.

Определение компонентного состава. Компонентный состав исходного гудрона и продуктов крекинга определяли по стандартной методике. Сначала из образца *n*-гексаном осаждали асфальтены по «холодному» методу Гольде. Затем адсорбционным способом определяли содержание масел и смол в полученных мальтенах. Анализируемый образец наносили на активированный силикагель АСК, затем смесь помещали в аппарат Сокслета. Масла элюировали *n*-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в отношении 1:1.

Определение фракционного состава. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М». Прибор оснащен кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0.22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Детектором – пламенно-ионизационный (ПИД); линейное повышение температуры – от 80 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки 15 град/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200–360°C) фракцию проводили по временам удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

Структурно-групповой анализ. Смолы и асфальтены, выделенные из исходного объекта исследования и продуктов его крекинга, исследованы с помощью структурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения средней молекулярной массы, элементного состава и данных ПМР-спектроскопии [26–28]. Содержание С, Н, N, S и О устанавливали на элементном анализаторе Vario EL Cube (Германия). Молекулярную массу смол и асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе «Крион», разработанном в ИХН СО РАН. Спектры ¹H ЯМР снимали на Фурье-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц). Растворителем являлся дейтерохлороформ; гексаметилдисилоксан использовался в качестве внутреннего стандарта при 1%-ной концентрации исследуемых веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая стабильность компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ в процессе крекинга представлена в табл. 2. При термической обработке объекта исследования (400°C, продолжительность 30–60 мин и 450°C, продолжительность 60 мин) материальный баланс продуктов крекинга изменяется незначительно, преимущественно протекают процессы накопления смолисто-асфальтеновых компонентов. Увеличение продолжительности крекинга (90–120 мин) приводит к интенсификации газообразования, что вероятно связано с деструкцией новообразованных смол.

Увеличение температуры крекинга (500°C) гудрона приводит к преобладанию реакции деструкции смол и конденсации асфальтенов, которые являются прекурсорами образования твердого продукта (кокса). В продуктах термического крекинга в большинстве случаев наблюдается увеличение содержания асфальтенов, вследствие их образования из компонентов масел и смол. Содержание S_{общ} в составе масел исходного гудрона составляет 1.4 мас. %. При крекинге объекта исследования (400 и 450°C, 60 мин) содержание серы в маслах снижается вследствие конденсации сернистых соединений в новообразованные смолисто-асфальтеновые компоненты. При увеличении температуры и продолжительности процесса повышается S_{общ}

Таблица 2. Материальный баланс продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ

Условия крекинга	Состав продуктов, мас. %						Фракционный состав (°С), мас. %	
	газ	масла	S _{общ} в маслах	смолы	асфальтены	кокс	н.к.–200	200–360
Исх. гудрон	0.0	60.7	1.4	33.6	5.7	0.0	0.0	1.4
400°С, 60 мин	0.9	56.2	1.2	33.7	7.8	1.4	0.0	6.2
450°С, 60 мин	2.1	42.8	0.4	44.6	9.1	1.4	6.9	25.4
450°С, 90 мин	4.0	65.5	1.9	18.7	8.6	3.2	3.9	20.4
450°С, 120 мин	5.8	69.2	2.1	15.2	4.8	5.0	3.3	20.1
500°С, 30 мин	8.3	54.7	1.9	16.1	10.5	10.4	9.3	18.1
500°С, 60 мин	13.5	46.5	1.9	13.1	12.0	14.9	10.0	17.5
500°С, 90 мин	29.7	31.8	2.1	8.9	8.3	21.3	15.2	4.4

Таблица 3. Состав продуктов крекинга гудрона в присутствии карбоната и ацетата кальция (500°С, 30 мин)

Условия крекинга	Состав продуктов, мас. %						Фракционный состав (°С), мас. %		
	газ	масла	S _{общ} в маслах	смолы	асфальтены	кокс	н.к.–180	180–250	250–360
Исх. гудрон	0.0	60.7	1.4	33.6	5.7	0.0	0.0	0.0	1.4
Крекинг	8.3	54.7	1.9	16.1	10.5	10.4	6.1	6.2	15.1
Крекинг в присутствии карбоната кальция									
+ 0.19 мас. %	9.8	78.8	2.0	6.7	3.8	0.9	13.7	13.1	24.0
+ 0.24 мас. %	8.5	78.8	2.1	9.0	3.5	0.2	7.1	14.8	29.2
+ 0.95 мас. %	7.7	69.0	1.4	18.5	2.7	2.1	5.2	16.6	25.4
+ 9.50 мас. %	6.9	51.0	1.3	29.7	7.3	5.1	9.1	8.3	16.9
Крекинг в присутствии ацетата кальция									
+ 0.33 мас. %	11.2	58.9	1.8	15.6	2.8	11.5	20.1	14.3	15.8
+ 0.42 мас. %	10.8	62.2	1.8	14.2	3.0	9.8	17.1	16.9	22.3
+ 0.54 мас. %	10.4	62.9	1.4	13.7	3.5	9.5	21.2	14.6	18.5
+ 1.65 мас. %	9.5	63.3	1.3	14.8	3.6	8.9	16.4	7.6	17.6
+ 16.53 мас. %	8.3	64.2	0.9	15.3	3.7	8.5	12.9	6.9	15.7

в составе масел, что, вероятно, связано с интенсификацией деструкции смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных серосодержащих фрагментов, которые попадают в состав масел. В ранее проделанной работе [29] были установлены кинетические параметры крекинга компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ.

Анализ фракционного состава показал, что наибольшее содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах достигается при крекинге гудрона в условиях 450°С 60 мин; с увеличением температуры и продолжительности термообработки постепенно их выход снижается. Однако, вслед-

ствие низкого содержания масел в составе жидких продуктов крекинга и в целях снижения продолжительности процесса для проведения дальнейших исследований выбраны условия 500°С при продолжительности 30 мин.

В табл. 3 представлен материальный баланс и компонентный состав продуктов крекинга гудрона в присутствии добавок карбоната и ацетата кальция. Установлено, что применение добавки карбоната кальция (0.19 и 0.24 мас. %) приводит к интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов: содержание смол снижается практически на 82 отн. % (по сравнению

с исходным гудроном); увеличивается количество масел и дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга; реакции конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга замедляются. Содержание газообразных продуктов увеличивается незначительно (по сравнению с крекингом). Увеличение количества добавки до 9.50 мас. % приводит к изменению баланса реакций крекинга и конденсации компонентов гудрона. Реакции крекинга смол замедляются, происходит конденсация компонентов масел в смолы и в асфальтены, увеличивается коксообразование. Вероятно, увеличение количества CO_2 , выделяющегося при термическом разложении карбоната кальция, замедляет реакции образования углеводородных газов и компонентов дистиллятных фракций, которые в условиях эксперимента имеют газообразное агрегатное состояние (т.е. собственно реакции крекинга). Высокое содержание смол в исходном гудроне и тот факт, что их термическая стабильность значительно ниже масел позволяют сделать предположение, что увеличение количества добавки будет, в первую очередь, замедлять реакции крекинга именно смол. Снижение содержания серы в маслах, выделенных из жидких продуктов крекинга, можно объяснить взаимодействием карбоната и образующегося из него оксида кальция с сернистыми соединениями, присутствующими в маслах. В результате, сера переходит в состав твердых продуктов крекинга в виде сульфида и сульфата кальция, а углеводородные фрагменты серосодержащих соединений конденсируются, что приводит к увеличению содержания смол в составе жидких продуктов крекинга.

В присутствии небольших количеств добавки ацетата кальция (0.33–0.42 мас. %) интенсифицируются реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием компонентов масел (доля смол в продуктах крекинга снижается до 14.2 мас. %, асфальтенов – до 3.0 мас. %). Увеличение количества добавки ацетата кальция (до 1.65 мас. %) способствует изменению скоростей протекающих реакций, начинают преобладать реакции новообразования компонентов смол над скоростью реакций их деструкции. Дальнейшее повышение количества добавки до 16.53 мас. % приводит к замедлению реакций газообразования и конденсации компонентов сырья по маршруту масла → смолы → асфальтены → кокс. Вероятно,

крупные радикалы, образующиеся при крекинге молекул смол и асфальтенов, взаимодействуют с ацетоном, образующимся при термическом распаде ацетата кальция, в результате чего реакции конденсации (т.е. взаимодействие этих радикалов друг и другом) замедляются. Увеличение количества ацетона в реакционной среде (при увеличении количества добавки) позволяет снизить вязкость жидких продуктов крекинга, что также препятствует процессам структурирования образовавшегося кокса. В присутствии ацетата кальция достигается наибольшая степень удаления серы из масел – 53 отн. % (по сравнению с маслами жидких продуктов термического крекинга гудрона). Вероятно, реакционная способность продуктов распада ацетата кальция по отношению к серосодержащим соединениям выше, чем карбоната и оксида кальция.

Применение добавки карбоната кальция (0.19 мас. %) приводит к увеличению содержания бензиновой и дизельной фракции в жидких продуктах (по сравнению с крекингом), что, вероятно, объясняется глубокой деструкцией смолистых компонентов. Увеличение количества добавки, напротив, замедляет крекинг смол, что приводит к снижению содержанию фракции н.к.–360°C. Использование ацетата кальция (0.42 мас. %) позволяет увеличить содержание фракции н.к.–360°C до 56.3 мас. %. Увеличение количества ацетата, также, как и в случае с карбонатом кальция приводит к снижению содержания дистиллятных фракций в составе жидких продуктов крекинга.

Для оценки не только количественного, но и качественного изменения высокомолекулярных компонентов в результате термической обработки гудрона в присутствии добавок карбоната и ацетата кальция проведен их структурно-групповой анализ (табл. 4). Было установлено, что усредненная молекула смол гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу, равную 600 а.е.м., число блоков – 1.5, общее число колец – 6.3. Значение S_d указывает на то, что усредненная молекула смол содержит более пяти атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу. При термическом крекинге с добавкой карбоната кальция (0.19 мас. %) молекулярная масса составляет 303 а.е.м. Снижается содержание гетероатомов в составе усредненной молекулы смол. Число атомов серы снижается в три раза, что, вероятно, объясняется меньшей терми-

Таблица 4. Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ (500°C, 30 мин)

Параметры ^а	Смолы					Асфальтены				
	исх. гудрон	карбонат кальция		ацетат кальция		исх. гудрон	карбонат кальция		ацетат кальция	
		+ 0.19 мас. %	+ 9.50 мас. %	+ 0.42 мас. %	+ 16.53 мас. %		+ 0.19 мас. %	+ 9.50 мас. %	+ 0.42 мас. %	+ 16.53 мас. %
	Молекулярная масса, а.е.м.									
	600	303	419	370	448	718	643	604	684	659
	Число атомов в средней молекуле:									
N	0.6	0.4	0.5	0.3	0.3	0.9	0.8	0.4	0.6	0.8
S	0.8	0.3	0.5	0.5	0.5	1.1	0.6	0.6	0.3	0.7
O	1.3	1.1	1.1	2.6	1.8	1.5	3.1	4.0	2.0	2.5
	Число блоков в молекуле:									
m_a	1.5	1.4	1.6	1.5	1.4	2.0	1.8	1.9	2.1	2.0
	Кольцевой состав:									
K_o	6.3	6.3	5.6	4.1	5.8	13.4	21.2	12.7	17.4	18.4
K_a	3.1	2.5	3.5	3.0	2.7	5.6	4.8	5.1	5.7	5.3
$K_{нас}$	3.2	3.8	2.1	1.1	3.1	7.8	16.5	7.6	11.7	13.2
	Фактор ароматичности:									
f_a	32.0	53.6	52.6	54.9	38.9	46.5	43.0	53.2	49.8	47.7
	Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:									
C_a	13.1	11.2	15.2	13.0	11.7	23.1	19.2	21.3	24.7	21.9
C_n	13.2	8.7	8.5	4.2	12.6	24.7	23.7	18.0	23.5	22.6
C_n	14.6	1.0	5.3	6.5	5.8	1.9	1.8	0.8	1.3	1.5
C_α	5.6	3.8	5.3	5.0	5.0	7.9	5.5	7.0	8.2	9.2
C_γ	3.6	1.0	1.4	0.9	1.8	1.9	1.8	0.8	1.3	1.5
	Степень замещенности ароматических ядер:									
σ_a	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.6
H/C	1.4	0.9	0.8	1.1	1.3	1.0	0.6	1.2	0.8	0.8

^а C_a – углерод в ароматических циклах. C_n – углерод в нафтеновых кольцах. C_n – углерод в алифатических фрагментах. C_a – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу. C_γ – число атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах. Количество колец: K_o – общее. K_a – ароматических. $K_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

ческой стабильностью молекул смол, содержащих атом серы. Общее число колец остается практически неизменно, однако преобладающими становятся нафтеновые циклы. Доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличивается до 53.6%. Снижается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 14.6 до 1.0, как следствие уменьшается атомное отношение H/C. Увеличение количества добавки карбоната кальция (9.50 мас. %) приводит к повышению молекулярной массы

усредненной молекулы смол до 419 а.е.м. В усредненном структурном блоке молекул смол общая доля циклов (K_o) незначительно уменьшается, при этом происходит увеличение доли ароматических циклов (K_a) и снижение нафтеновых ($K_{нас}$), а доля алифатических структур (C_n) увеличивается с 1.0 до 5.3.

Молекулярная масса усредненной молекулы смол, выделенных из жидких продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (0.42 мас. %), сни-

жается до 370 а.е.м. Смолы состоят из одного или двух блоков ($m_a = 1.5$). В качестве структурных блоков выступают тетрациклические фрагменты ($K_o = 4.1$), состоящие преимущественно из трех ароматических ($K_a = 3.0$) и одного нафтенового циклов ($K_{нас} = 1.1$). Число метильных групп, не соединенных с ароматическими ядрами, в структурном блоке усредненной молекулы смол меньше единицы ($C_\gamma = 0.9$). Это указывает на небольшую длину имеющихся алифатических цепей. Содержание атомов азота и серы в усредненной молекуле снижается практически в 2 раза, содержание кислорода увеличилось до 2.6 (по сравнению с исходными смолами). Увеличение количества добавки ацетата кальция (16.53 мас. %) приводит к увеличению молекулярной массы молекулы до 448 а. е. м. Число структурных блоков изменяется незначительно, при этом структурный блок состоит из двух–трех ароматических ($K_a = 2.65$) и трех нафтеновых циклов ($K_{нас} = 3.10$), что приводит к снижению ароматичности молекулы (f_a) до 38.9 %. Алкильные заместители в рассматриваемых блоках содержат пять атомов углерода. Количество атомов углерода в парафиновых структурах (C_n) составляет 5.8, в расчете на структурную единицу. Количество групп CN_3 , не связанных с ароматическими ядрами составляет (C_γ) 1.8. Содержание атомов азота и кислорода в усредненной молекуле снижается до 0.3 и 1.8 соответственно.

Согласно данным структурно-группового анализа усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу 718 а.е.м. и состоит преимущественно из нафтеновых и ароматических колец. Усредненная молекула двухблочная, общее число колец 13.4 (5.6 – ароматические, 7.8 – нафтеновые). При крекинге с добавкой карбоната кальция (0.19 мас. %) средняя молекулярная масса асфальтенов снижается с 718 до 643 а.е.м. Количество колец увеличивается на 7.8 до 21.2, за счет увеличения числа нафтеновых циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) снижается на 3.46 отн. %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается незначительно с 1.9 до 1.8. Число атомов кислорода в составе средней молекулы увеличилось в 2 раза. Увеличение количества добавки приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 604 а.е.м., f_a до

53.2%. Снижается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 1.8 до 0.8. Общее число колец изменилось с 21.2 до 12.7, преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых колец (с 16.5 до 7.6).

При крекинге гудрона в присутствии ацетата кальция происходит снижение молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 684 а.е.м. и снижается содержание атомов серы практически в 4 раза, азота – в 1.5 раза, что, возможно, объясняется деструкцией структурных блоков молекул асфальтенов, содержащих гетероатомы. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 1.9 до 1.3, за счет чего отношение Н/С также уменьшается до 0.8. Общее число колец изменилось с 13.4 до 17.4, преимущественно за счет увеличения количества нафтеновых колец с 7.8 до 11.7.

Увеличение количества добавки ацетата кальция до 16.53 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 659 а.е.м. Число блоков изменяется незначительно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество колец в усредненной молекуле увеличивается на 5, за счет образования нафтеновых циклов. Увеличивается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0.8 и кислорода до 2.5. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) составляет 0.6.

В результате выполненных исследований показано, что крекинг высокосернистого гудрона в присутствии оптимальных количеств гетерогенных добавок карбоната (0.19 мас. %) и ацетата кальция (0.42 мас. %) приводит к увеличению содержания углеводородной части (масел) в продуктах крекинга, снижению содержания смол и асфальтенов, увеличивается выход целевых продуктов (бензины и дизельная фракция). Увеличение выхода масел (по сравнению с составом продуктов термического крекинга гудрона) объясняется замедлением реакций конденсации смол (исходное содержание которых превышает 33 мас. %) по маршруту смолы → асфальтены → кокс. Применение добавок позволяет снизить содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга, в т.ч. в составе масел. Наибольшая степень удаления серы достигается при добавлении ацетата кальция (16.53 мас. %) и составляет 36 отн. % от их исход-

ного содержания в маслах. На основании данных структурно-группового анализа смол показано, что при крекинге гудрона уменьшается число атомов серы и азота в составе усредненной молекулы смол. Исходные смолы представлены в равных долях одно- и двухблочными молекулами с небольшой молекулярной массой. Распад двухблочных молекул смол на два структурных фрагмента приводит к образованию соединений, входящих в состав масел. Результатом процессов разрушения нефтяных колец и отрыва алифатических фрагментов, присутствующих как в одно-, так и двухблочных молекулах смол, является образование наиболее низкомолекулярных продуктов крекинга – газов и компонентов фракции н.к. – 180°C. Снижается молекулярная масса и атомное отношение Н/С, увеличивается фактор ароматичности в усредненной молекуле смол жидких продуктов крекинга, т.е. молекула становится более компактной с преобладанием в структуре ароматических фрагментов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гончаров Алексей Викторович, аспирант, мл. науч. сотр., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1993-1828>

Кривцов Евгений Борисович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5994-0388>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соснин Г.А., Заикина О.О., Елецкий П.М., Яковлев В.А.* Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 12. С.145–154. <https://doi.org/10.18799/24131830/2018/12/30>.
2. *Sawarkar A.N.* Upgrading of Mumbai High vacuum residue // *Petroleum Science and Technology*. 2019. V. 37. №. 9. P. 1090–1098. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1575875>
3. *Дорохин В.П., Палий А.О.* Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромысловое дело. 2004. № 5. С. 47–50.
4. *Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J.* Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // *Energy&Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3868–3877. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>
5. *Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y.* Vacuum residue thermal cracking: product yield determination and characterization using thermogravimetry–Fourier transform infrared spectrometry and a fluidized bed reactor // *Energy&Fuels*. 2018. V. 32. № 2. P. 1348–1357. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03364>
6. *Kaminski T., Husein M.M.* Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 181. P. 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.014>
7. *Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y., Lee Ch W.* A Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // *J. of industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 27. P. 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
8. *Lababidi H.M.S., Sabti H.M., Al Humaidan F.S.* Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.048>
9. *Gawel I., Boviarska D., Biskupski P.* Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 295. № 1. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>
10. *Verstraete J.J., Schnongs Ph., Dulot H., Hudebine D.* Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions // *Chemical Engineering Science*. 2010. V. 65. P. 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.033>
11. *Boysen R.B., Schabron J.F.* The Automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characteriza-

- tion // *Energy&Fuels*. 2013. V. 27. P. 4654–4661. <https://doi.org/10.1021/ef400952b>
12. *Sjoblom J., Simon S., Xu Zh.* Model molecules mimicking asphaltenes // *Advan. in Colloid and Interface Science*. 2015. V. 218. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
 13. *Flego C., Zannoni C.* Direct insertion probe-mass spectrometry: a useful tool for characterization of asphaltenes // *Energy&Fuels*. 2010. V. 24. № 11. P. 6041–6053. <https://doi.org/10.1021/ef100984y>
 14. *Wong G.K., Yen T.F.* An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure // *J. of Petrol. Science and Engineering*. 2000. № 28. P. 55–64.
 15. *Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р.* Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18. № 20. С. 60–64.
 16. *Ancheyta J., Trejo F., Rana M.S.* Asphaltenes chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press–Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, 2009. p. 441.
 17. *Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P.* investigation of asphaltene chemical structural modification induced by thermal treatments // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 4486–4495. <https://doi.org/10.1021/ef900206n>
 18. *Сыроежко А.М., Фбдельхафид Ф., Малов И.М., Потехин В.М., Ларина Н.В., Блохин А.И., Гольмиток Э.И., Кожичев Д.В., Петров М.С., Салихов Р.М., Онуфриенко С.В.* Способ термохимической переработки нефтяных гудронов в смесях с природными активаторами крекинга // Патент России № 2338773. 2008.
 19. *Стуков М.И., Загайнов В.С., Посохов Ю.М., Косорогов С.А., Зорин М.В., Чернавин А.Ю., Кобелев В.А., Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Бидило И.В., Мамаев М.В.* Способ нейтрализации влияния серы при производстве компонентов кокса // Патент России № 2451056. 2012.
 20. *Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Ya., Sugawara K.* Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 129. P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.023>
 21. *Liu Sh., Wang M., Zhang K., Yu Zh., Yang S., Shangguan J., Zhang G., Du W., Li J., Liu Yu.* Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal // *Carbon Resources Conversion*. 2021. V. 4. P. 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.04.001>
 22. *Zhang Yu., Cui H., Yi W., Song F., Zhao P., Wang L., Cui J.* Highly effective decarboxylation of the carboxylic acids in fast pyrolysis oil of rice husk towards ketones using CaCO₃ as a recyclable agent // *Biomass and Bioenergy*. 2017. V. 102. P. 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.04.004>
 23. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К.* Способ конверсии гудронов // Патент России № 2664548. 2018.
 24. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Басин М.Б., Имаров А.К., Усманов Р.М.* Способ переработки остаточных нефтепродуктов // Патент России № 1587911. 1994.
 25. *Wang X., Xie X., Sun J., Liao W.* Effects of liquefaction parameters of cellulose in supercritical solvents of methanol, ethanol and acetone on products yield and compositions // *Bioresource Technology*. 2019. V. 275. P. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.047>
 26. *Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирилов П.П., Бейко О.А., Головки А.К., Плюснин А.К., Савиных Ю.В.* Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука СО. 1988. 288 с.
 27. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* Структурно-групповой анализ компонентов нефти // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 443–449.
 28. *Patrakov Yu.F., Kamyranov V.F., Fedyaeva O.N.* A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // *Fuel*. 2005. V. 84. P. 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
 29. *Кривцов Е.Б., Гончаров А.В.* Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 394–400. [*Krivtsov E.B., Goncharov A.V.* Effect of styrene additives on the cracking kinetics of components of high-sulfur vacuum residue // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 3. P.358–364.] <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>