

УДК 665.642

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И ЕГО *SARA*-ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

© 2023 г. С. В. Бояр^{1,*}, М. А. Копытов^{1,**}

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

*e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

**e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методом динамической термогравиметрии изучены закономерности термической деструкции нефтяного остатка усинской нефти и его *SARA*-фракций – насыщенных (*S*) и ароматических (*A*) углеводородов, смол (*R*) и асфальтенов (*A*), в присутствии подсолнечного масла. Эксперименты по термолузу проводили в атмосфере чистого аргона. На основе данных термогравиметрического анализа в диапазоне температур максимальной скорости потери масс были рассчитаны значения энергии активации термодеструкции нефтяного остатка, смол, асфальтенов, насыщенных и ароматических углеводородов и их смесей с подсолнечным маслом. Показано, что добавка 10.0 мас. % подсолнечного масла к нефтяному остатку и к его компонентам приводит к снижению значения энергии активации. Это указывает на то, что добавка подсолнечного масла влияет на механизм протекания термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов. Наибольшее изменение значения энергии активации наблюдается для асфальтенов: $\Delta E_a = 48.4$ кДж/моль.

Ключевые слова: нефтяной остаток, подсолнечное масло, термический крекинг, термогравиметрический анализ, асфальтены, смолы, кинетика, энергия активации

DOI: 10.31857/S0023117723020020, EDN: BENTWV

ВВЕДЕНИЕ

Рост потребления углеводородного сырья и истощение запасов легких нефтей будут приводить к увеличению добычи тяжелых нефтей и битумов. При первичной переработке тяжелого сырья с низким содержанием дистиллятных фракций образуются значительные объемы нефтяных остатков, которые могут рассматриваться как источник для получения нефтехимических продуктов. Но главная трудность при переработке нефтяных остатков связана с высоким содержанием смол и асфальтенов, которые склонны к образованию кокса. Образование кокса может приводить к быстрой дезактивации катализаторов [1]. Вследствие этого каталитическая переработка сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов не целесообразна, поэтому более 70% тяжелого углеводородного сырья перерабатывается термическими методами без использования катализаторов [2].

В связи с этим актуальны исследования термического разложения высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков и влияния на этот процесс различных добавок [3]. В работе [4] было показано, что термический крекинг нефтяного

остатка можно описать как простую реакцию первого порядка. В других работах методом динамической термогравиметрии исследовалось поведение нефтей, нефтяных остатков, а так же выделенных из них отдельных компонентов [5]. Однако на данный момент недостаточно изучено влияние различных крекинг добавок на закономерности термической деструкции нефтяных остатков и их *SARA*-фракций.

Также актуально использование возобновляемых источников углеводородов, таких как растительное сырье [6]. Ранее было показано, что при термической переработке нефтяных остатков совместно с растительными маслами возможны получение дополнительного количества дистиллятных фракций и снижение выхода кокса, смол и асфальтенов в получаемых продуктах [6, 7].

Заметное изменение состава продуктов термолуза указывает на влияние триглицеридов жирных кислот (основных компонентов растительных масел) и продуктов их деструкции на высокомолекулярные соединения нефтяных остатков при их совместной термической деструкции [7].

В данной работе с целью более детального изучения методами динамической термогравимет-

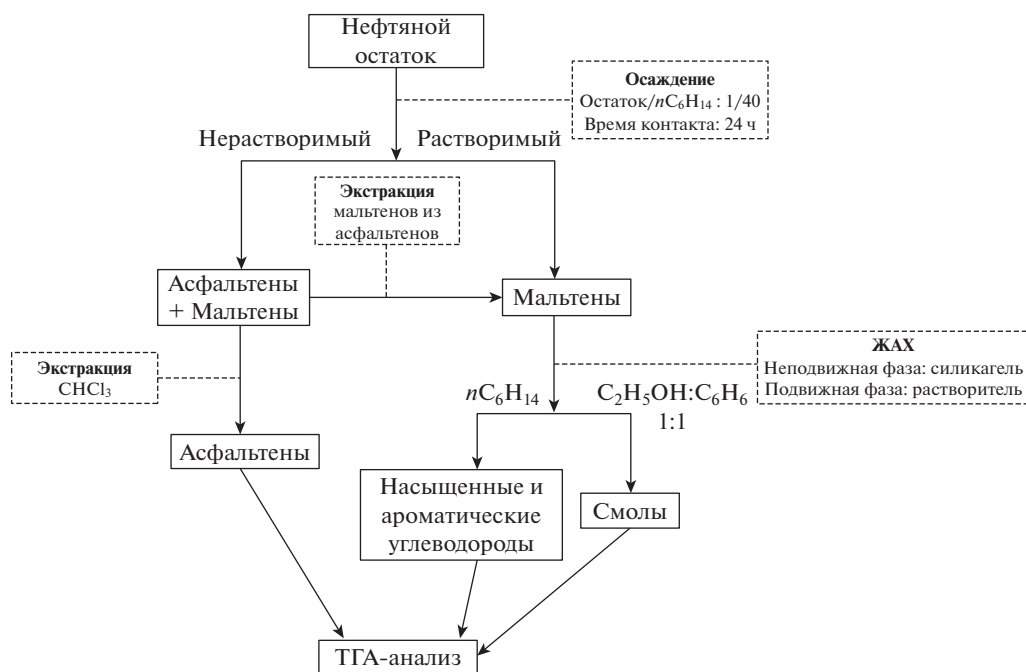


Рис. 1. Схема выделения компонентов нефтяного остатка.

рии исследовано влияние добавок подсолнечного масла на кинетические параметры термической деструкции остатка тяжелой нефти и выделенных из него *SARA*-фракций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран остаток атмосферно-вакуумной разгонки, полученный отбором фракций, выкипающих до 360°C, из нефти месторождения Усинское (Республика Коми, РФ). Подробно методика получения данного нефтяного остатка описана в работе [8]. Данный остаток нефти характеризуется высоким содержанием смол – 37.0 мас. %, асфальтенов – 8.5 мас. % и серы – 2.4 мас. %, подробно характеристики объекта исследования и методы анализа представлены в нашей работе [8].

Для изучения термической деструкции смол и асфальтенов нефтяной остаток разделяли на углеводородные масла, смолы и асфальтены аналогично стандартным методикам (*ASTM D2007-2019*), схема разделения компонентов представлена на рис. 1. Асфальтены осаждали разбавлением в 40-кратном избытке *n*-гексана. После выдерживания раствора в течение 24 ч, раствор фильтровали для отделения асфальтенов от мальтенов. Фильтр с асфальтенами промывали *n*-гексаном для экстракции остатков мальтенов. Асфальтены экстрагировали хлороформом. Раствор мальтенов разделяли на масла и смолы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией. В качестве адсорбента использовали сили-

кагель. Для масел использовали растворитель гексан, для смол – смесь растворителей этанол:бензол (1:1).

В качестве добавки использовали нерафинированное подсолнечное масло “Губинское” (производство – Алтайский край, ГОСТ Р 52465-2005), так как в сравнении с другими растительными маслами оно имеет наибольшее значение индекса непредельности (около 9.0%) [9]. В составе выбранного масла преобладают линолевая (61.5 мас. %) и олеиновая (12.3 мас. %) кислоты, подробные характеристики данного объекта и методики анализа представлены в [7]. В работе [10] проводилось исследование влияния добавки различного количества подсолнечного масла к исходному нефтяному сырью на состав и количество получаемых продуктов крекинга. Было показано, что добавка подсолнечного масла в количестве не более 8–10 мас. % приводит к снижению выходов твердых и высокомолекулярных продуктов крекинга и повышению выхода дистиллятных фракций, а дальнейшее увеличение содержания подсолнечного масла в исходном сырье не целесообразно.

Подсолнечное масло (ПМ) добавляли к образцам в количестве 10.0 мас. %.

Оценку влияния подсолнечного масла на термическую деструкцию нефтяного остатка и его *SARA*-фракций проводили методом динамической термогравиметрии. Термогравиметрический (ТГ) анализ образцов выполняли на дериватографе “*Q-1000*” фирмы “*МOM*” (Венгрия). Навеску образца брали в количестве 100 мг,

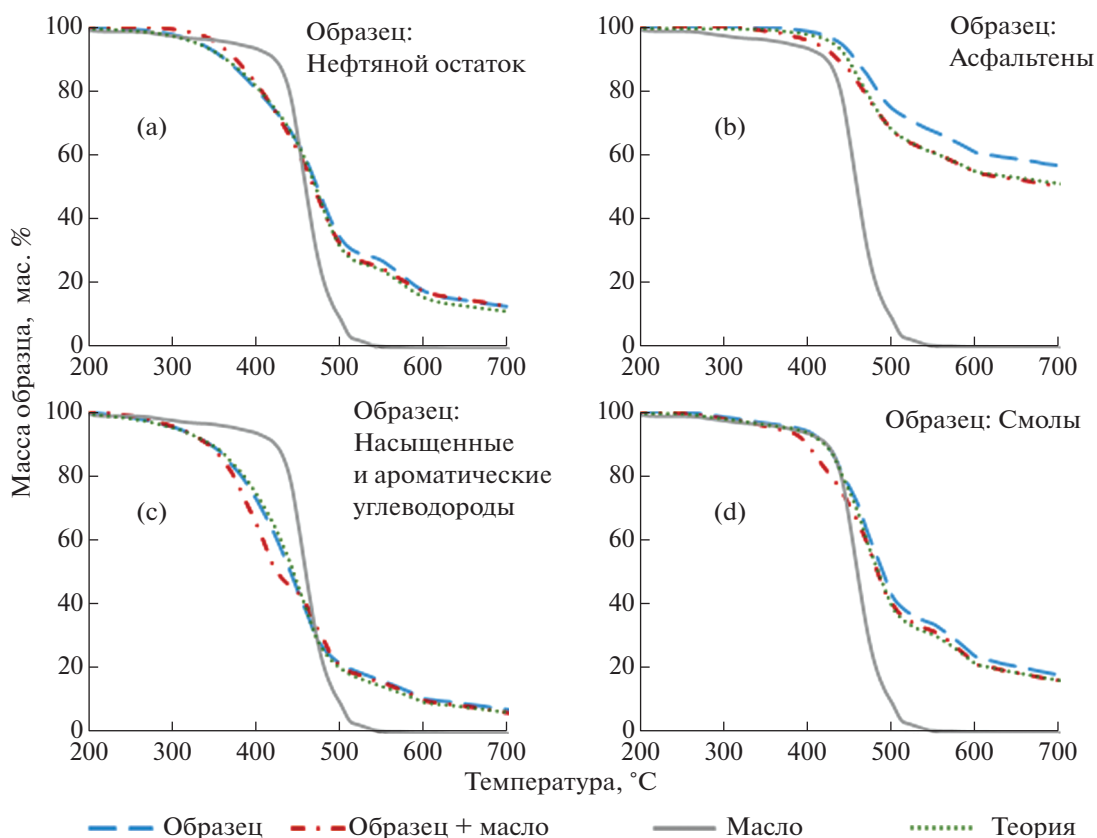


Рис. 2. Кривые потери массы: нефтяной остаток (а); асфальтены (b); насыщенные и ароматические углеводороды (с); смолы (d).

испытания проводили в среде аргона (99.99%), скорость подачи газа составляла 50 мл/мин, скорость нагрева печи составляла 10°C/мин от комнатной температуры до 700°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ТГА исследованы следующие образцы: нефтяной остаток (НО), насыщенные и ароматические углеводороды (НАУ), смолы (С) и асфальтены (А), выделенные из нефтяного остатка, подсолнечное масло, а также смеси нефтяного остатка, смол, асфальтенов и углеводородов с подсолнечным маслом.

На рис. 2 представлены кривые ТГА образцов. В процессе ТГА нефтяного остатка образуется около ~12.8 мас. % кокса; при крекинге НАУ ~7.3 мас. %, для смол это значение ~18.0 мас. %; для асфальтенов ~56.8 мас. % (данные значения получены при 700°C). Добавки подсолнечного масла позволяют снизить выход кокса для смесей с насыщенными и ароматическими углеводородами и для асфальтенов.

На основании данных ТГА подсолнечного масла, НО и компонентов НО (асфальтены, смо-

лы, насыщенные и ароматические углеводороды) для их смесей построили теоретические кривые по правилу аддитивности (на рис. 2 эти кривые обозначены “теория”). Теоретические данные описывают процесс термической деструкции без учета взаимного влияния компонентов смесей друг на друга. Слово “масло” обозначает подсолнечное масло, используемое в работе.

При ТГА смесей ПМ и образцов НО, углеводородных масел (насыщенные и ароматические углеводороды), смол и асфальтенов, полученные экспериментальные ТГ-кривые потери массы смещаются относительно “теоретической кривой” в область более низкой температуры. Для смеси: НО + ПМ (рис. 2,а) это происходит в диапазоне от 408 до 489°C; для смеси А + ПМ (рис. 2,б) от 320 до 485°C; для смеси НАУ + ПМ (рис. 2,с) от 296 до 455°C; для смеси С + ПМ (рис. 2,д) от 230 до 473°C. В указанных температурных диапазонах потеря массы смесей протекает более интенсивно, что объясняется влиянием компонентов ПМ и продуктов его деструкции (главным образом, это ненасыщенные жирные кислоты и олефины) на процессы крекинга компонентов НО.

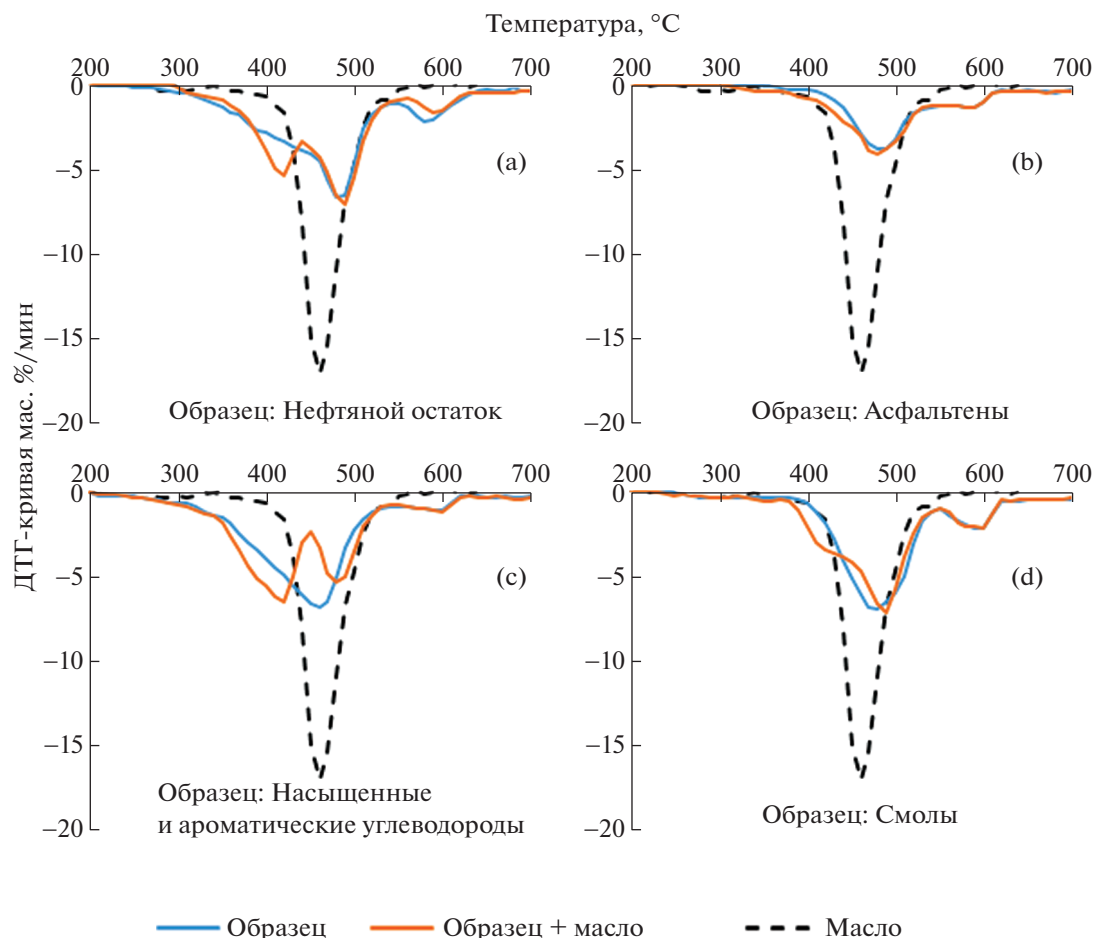


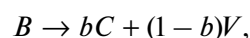
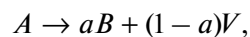
Рис. 3. Кривые потери массы: нефтяной остаток (а); асфальтены (б); насыщенные и ароматические углеводороды (с); смолы (д).

Кривые дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа образцов представлены на рис. 3. Наиболее интенсивно нефтяной остаток, а также выделенные из него смолы и асфальтены, подвергаются термической деструкции при 468–482°C. При температуре выше 500–550°C процесс замедляется, начинают преобладать процессы конденсации над крекингом [11].

Исходное подсолнечное масло наиболее интенсивно разлагается при температуре $T_{\max} = 460^\circ\text{C}$ (рис. 2). Наличие пика в области $\sim 420^\circ\text{C}$ на кривых ДТГ для смеси НО + ПМ и НАУ + ПМ возможно объяснить влиянием компонентов ПМ (триглицеридов жирных кислот) и продуктов их деструкции.

На основании данных термического анализа можно сделать вывод, что добавки ПМ в НО при проведении термического крекинга могут позволить получить более высокий выход дистиллятных фракций или снизить температуру процесса, что так же подтверждается данными наших предыдущих работ [7].

Согласно работам [5], термическое разложение тяжелых компонентов можно записать в виде модели [12]:



где A – исходные компоненты сырья; B – продукты термической деструкции; C – кокс; V – летучая фракция; a , b – стехиометрические коэффициенты.

Согласно рассмотренной модели на первых стадиях исходные компоненты сырья A подвергается термической деструкции с образованием промежуточного продукта B и летучих веществ V , затем идет дальнейший процесс коксования с образованием углеродного остатка C . На первых стадиях преобладают мономолекулярные реакции деалкилирования, которые могут удовлетворительно описываться уравнениями первого порядка. Вторая стадия протекает при более высоких температурах, в ходе этой стадии значительный вклад могут вносить бимолекулярные реакции

конденсации, как правило порядок данных реакций больше единицы.

Для расчета энергии активации термической деструкции использовали данные ТГА (рис. 2) в области температур от начала разложения до максимальной скорости потери массы, с допущением, что в этом интервале преобладают процессы dealкилирования, которые возможно описать уравнениями первого порядка.

Из представленных на рис. 3 данных для исходных образцов и их смесей с ПМ в интервале температур от 380 до 480°C есть участки, где потеря массы образцов идет линейно, и их можно описать моделью реакции первого порядка, как и у авторов работ [4, 5]. Так же важным допущением является пренебрежение обратными реакциями и то, что диффузия не является лимитирующей стадией [5]. Из данных допущений следует – если диффузия не влияет на реакцию, энергия активации (E_a) почти постоянна при каждом значении потери массы образца [13].

Скорость потери массы описывали следующим уравнением [5, 11]:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \left[1 - \frac{V}{V_0} \right], \quad (1)$$

где V_0 – общее количество улетучившегося вещества; V – количество вещества, потерянного на момент времени t ; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Если предположить, что стехиометрия реакции остается постоянной в выбранном интервале температур в течение процесса, уравнение (1) можно преобразовать как у авторов [5]:

$$\ln \left[\frac{dx}{dt} \right] = \ln [k_0(1-x)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

$$x = \frac{V}{V_0}, \quad (3)$$

где x – степень превращения образца; (dx/dt) – изменение степени превращения образца по времени.

По линейному уравнению (2) возможно определение значений энергии активаций E_a и предэкспоненциального множителя k_0 , определив тангенс угла наклона прямой и точку пересечения с осью ординат. Для этого были построены графики зависимости $\ln[dx/dt]$ от обратной температуры $1/T$ (рис. 4), полученные линии имели хороший коэффициент корреляции ($r^2 = 0.92-0.98$).

Расчетные значения энергии активации E_a приведены в табл. 1. Расчеты проводились в интервалах температур T_1-T_2 (табл. 1) и соответствующих этим температурам степеням превра-

Таблица 1. Кинетические параметры термической деструкции нефтяного остатка, его компонентов и их смесей с подсолнечным маслом

Образец	E_a , кДж/моль	k_0	T_{max} , °C	T_1-T_2 , °C	r^2
НО	120.9	7.42×10^5	478.7	440–478	0.921
НО + ПМ	88.5	3.73×10^3	481.6		0.979
А	124.8	1.03×10^6	480.8	430–470	0.932
А + ПМ	76.4	4.14×10^2	473.3		0.976
НАУ	53.0	13.2	468.5	380–420	0.948
НАУ + ПМ	19.1	4.89×10^{-2}	421.1		0.981
С	77.0	5.21×10^2	470.5	430–470	0.949
С + ПМ	50.8	6.30	482.2		0.934
ПМ	220.2	2.39×10^{13}	460.2	420–460	0.959

щения образцов, температура T_{max} соответствует температуре (по данным ДТГ, рис. 3), при которой наблюдалась максимальная скорость потери массы образца ($T_{max} > T_1$; $T_{max} > T_2$; $T_1 < T_2$).

Для расчета предэкспоненциального множителя k_0 были выбраны средние значения степени превращения x , соответствовавшие выбранному температурному интервалу.

Энергия активации (E_a) термической деструкции образцов увеличивается в ряду НАУ < С < НО < А. Наибольшая энергия активации у асфальтенов ($E_a = 124.8$ кДж/моль в температурном интервале 430–470°C, см. табл. 1), что объясняется преобладанием в асфальтенах ароматических структур [8], для деструкции которых требуется больше энергии. Наименьшая энергия активации у НАУ ($E_a = 52.9$ кДж/моль в температурном интервале 380–420°C, см. табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что добавка 10.0 мас. % подсолнечного масла к НО и к его компонентам приводит к снижению значения энергии активации. Это указывает на то, что добавка ПМ влияет на механизм протекания термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов. Наибольшее изменение значения энергии активации наблюдается для асфальтенов: $\Delta E_a = 48.4$ кДж/моль. Для НО и НАУ ΔE_a составляет 32.4 и 33.8 кДж/моль соответственно.

Из данных видно, что термогравиметрический анализ может быть использован при изучении кинетики термической деструкции нефтяного остатка и его SARA-фракций. Введение ПМ позволяет влиять на закономерности термической деструкции НО и его SARA-фракций.

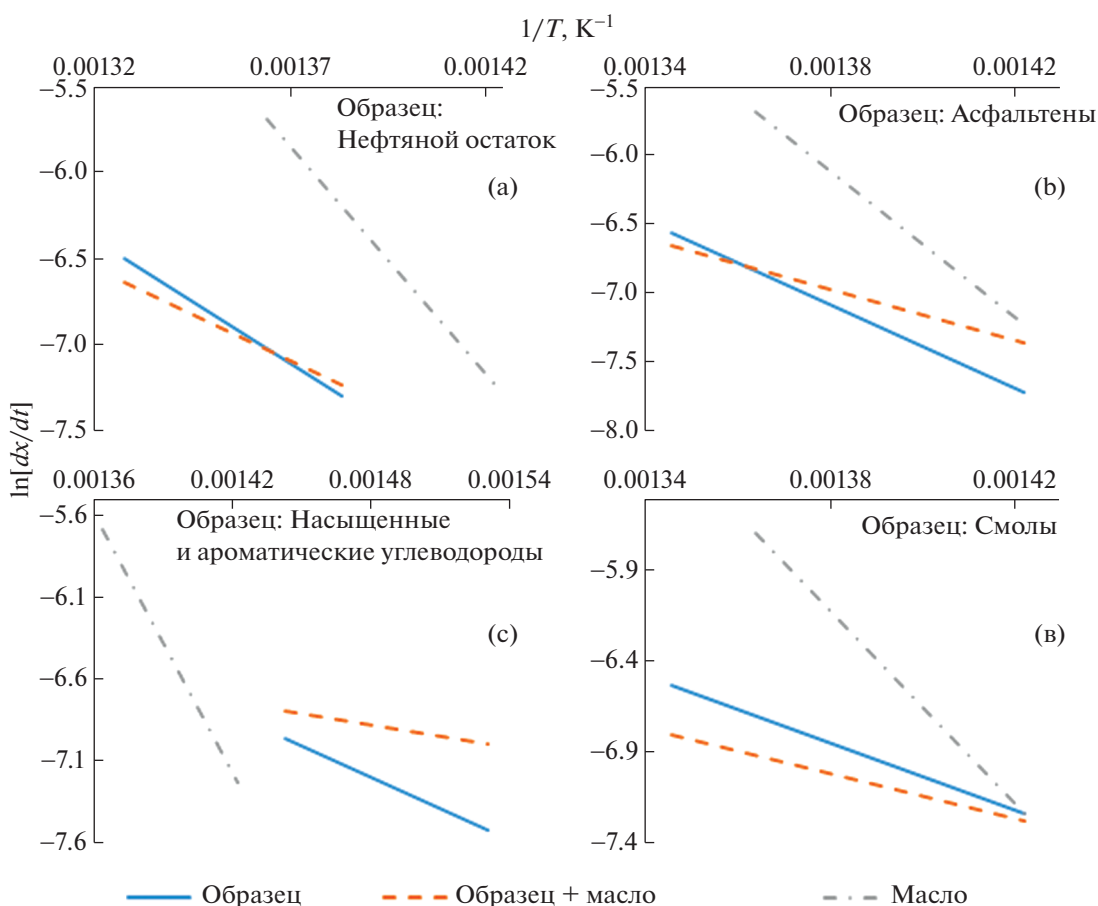


Рис. 4. Графики зависимости $\ln[dx/dt]$ от $1/T$: нефтяной остаток (а); асфальтены (б); насыщенные и ароматические углеводороды (с); смолы (д).

ВЫВОДЫ

Был проведен термический анализ нефтяного остатка и его *SARA*-фракций в среде инертного газа. В процессе крекинга нефтяного остатка образуется ~12.8 мас. % кокса; при крекинге насыщенных и ароматических углеводородов ~7.3 мас. %, для смол это значение ~18.0 мас. %; для асфальтенов ~56.8 мас. %. Добавки подсолнечного масла позволяют снизить выход кокса для смесей с насыщенными и ароматическими углеводородами и для асфальтенов.

Наиболее интенсивно нефтяной остаток, а также смолы и асфальтены, выделенные из него, подвергаются термической деструкции при 468–482°C.

На основании данных термического анализа в области температур, соответствующих максимальной скорости потери массы, был проведен расчет энергии активации (E_a) термической деструкции образцов. В выбранных интервалах температур кинетика термической деструкции нефтяного остатка и его компонентов хорошо соответствовала первому порядку реакции.

Наибольшая энергия активации у асфальтенов $E_a = 124.8$ кДж/моль в температурном интервале 430–470°C, что объясняется преобладанием в асфальтенах ароматических структур, для деструкции которых требуется больше энергии.

Добавка подсолнечного масла к нефтяному остатку и его компонентам приводит к снижению значения энергии активации. Это указывает на то, что подсолнечное масло может влиять на механизм протекания термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scheffer B., van Koten M.A., Robschlager K.W., de Boks F.C. // *Catalysis Today*. 1998. V. 43. P. 217.
2. Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J. // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 248.

3. Пахманова О.А., Антонов С.В., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 432. [Petroleum Chemistry, 2012, vol. 52, no. 6, p. 401. <https://doi.org/10.1134/S0965544112060096>]
4. Gonçalves M.L.A., Teixeira M.A.G., Pereira R.C.L., Mercury R.L.P., Matos J.R. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. P. 697.
5. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. // Catalysis Today. 2010. V. 150. P. 272.
6. Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 3. С. 241. [Petroleum Chemistry, 2010, vol. 50, no. 3, p. 231. <https://doi.org/10.1134/S0965544110030084>]
7. Копытов М.А., Бояр С.В., Головки А.К. // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2051. № 020131.
8. Копытов М.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41. [Petroleum Chemistry, 2017, vol. 57, no. 1, p. 39. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090139>
<https://doi.org/10.7868/S0028242116060137>]
9. Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П., Булчевская Л.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 422. [Petroleum Chemistry, 2012, vol. 52, no. 6, p. 392. <https://doi.org/10.1134/S0965544112060059>]
10. Бояр С.В., Копытов М.А. // AIP Conference. Proceedings. 2022. V. 2509. № 020031.
11. Бойцова А.А., Байталов Ф., Строкин С.В. // Деловой журнал Neftgaz.ru. 2020. V. 99. № 3. P. 46.
12. Тимошкина М.А., Юсевич А.И., Михаленок С.Г., Прокопчук Н.Р. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 113. [Petroleum Chemistry, 2014, vol. 54, no. 2, p. 111. <https://doi.org/10.1134/S0965544114020121>
<https://doi.org/10.7868/S0028242114020129>]
13. Opfermann J.R., Kaisersberger E., Flammersheim H.J. // Thermochimica Acta. 2002. V. 391. P. 119–127.