

УДК 665.642:66.092-977

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА ГУДРОНОВ

© 2023 г. А. В. Гончаров^{1,*}, Е. Б. Кривцов^{1,**}

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

*e-mail: mad111-2011@mail.ru

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

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены результаты исследования асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга гудронов при температуре 500°C в присутствии добавки дидодеканоил пероксида. Рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов. Показано, что скорость реакций конденсации асфальтенов в твердые продукты уплотнения зависит не только от их исходного содержания в гудронах, но и от строения молекул. Установлены изменения структурно-групповых параметров асфальтенов гудронов в процессе иницированного крекинга. Показано, что отличительной особенностью крекинга асфальтенов в присутствии дидодеканоил пероксида является деструкция структурных блоков без изменения их количества в составе молекул. За счет деструкции алифатических заместителей и нафтеновых колец усредненные молекулы асфальтенов становятся более компактными, значительно увеличивается доля сконденсированных ароматических структур в их составе.

Ключевые слова: *крекинг, гудрон, дидодеканоил пероксид, асфальтены, константа скорости, структурно-групповые параметры*

DOI: 10.31857/S0023117723020056, EDN: BFDZSN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с повышением спроса на моторное топливо увеличение глубины переработки нефти является важной задачей мировой промышленности, в том числе и в России. Основным решением данного вопроса является вовлечение в нефтепереработку тяжелых вакуумных остатков, так как количество данного сырья достигает практически 50% от общего объема продуктов нефтеперерабатывающих заводов. Переработка вакуумных остатков основными промышленными процессами (висбрекинг, коксование, получение нефтяных битумов и т.д.) приводит к появлению ряда проблем, связанных с высоким содержанием в них высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены) [1, 2]. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость разработки дополнительных методов облагораживания гудронов, которые позволят получить дополнительные количества легких и средних фракций. Асфальтены, являясь одним из самых сложных компонентов тяжелых нефтяных фракций, имеют большую молекулярную массу и состоят из различных ароматических углеводородов с высоким содержанием гетероциклических и

гетероатомных соединений [3]. Кроме того, асфальтены, содержащиеся в значительных количествах в гудронах, являются причиной образования кокса и дезактивации дорогостоящих каталитических систем, применяемых в переработке. Коксоподобный продукт откладывается в змеевиках печи, колонне фракционирования и для удаления его из оборудования часто требуется химическая или механическая обработка, что значительно повышает эксплуатационные расходы. Таким образом, необходима разработка более эффективных методов переработки гудронов, а также изучение состава, структуры и свойств асфальтенов [4–6].

Одним из наиболее простых методов переработки вакуумных остатков является термический крекинг в присутствии радикал-образующих добавок, таких как органические пероксиды. Данные соединения способны разлагаться в широком диапазоне температур в зависимости от их структуры, с образованием свободных радикалов, что позволяет использовать их в качестве инициаторов реакций процесса крекинга. Низкая температура разложения органических пероксидов обусловлена наличием слабой пероксидной груп-

Таблица 1. Физико-химические характеристики гудронов

| Показатель | НГ | ОГ |
|-----------------------------|-------|-------|
| Элементный состав, мас. % | | |
| Углерод | 82.28 | 85.49 |
| Водород | 10.73 | 10.99 |
| Сера | 3.04 | 1.80 |
| Азот | 0.19 | 0.56 |
| Кислород | 3.76 | 1.16 |
| Н/С | 1.56 | 1.54 |
| Фракционный состав, мас. % | | |
| $T_{н.к.}$ | 343.0 | 500.0 |
| 200-360 | 1.4 | 0.0 |
| >360 | 98.6 | 100.0 |
| Вещественный состав, мас. % | | |
| Масла | 60.7 | 65.8 |
| Смолы | 33.6 | 33.1 |
| Асфальтены | 5.7 | 1.1 |
| Молекулярная масса, а.е.м. | | |
| Смолы | 600 | 639 |
| Асфальтены | 718 | 2142 |
| Коксуемость | 13.59 | 14.02 |
| $T_{пл}$ | 58.9 | 68.3 |

пы –O–O–, которую содержат эти вещества. При крекинге гудронов радикал-образующие добавки способны генерировать свободные радикалы [7], тем самым способствуя иницированию радикально-цепных реакций крекинга углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, а также препятствуя конденсации их в твердые продукты.

Цель работы – установление концентрационных и кинетических закономерностей превращения асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых вакуумных остатков в присутствии дидодеканоил пероксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и материалы. Объектами исследования являлись гудроны Новокуйбышевского НПЗ (НГ) и Омского НПЗ (ОГ). При нормальных и стандартных условиях исследуемые гудроны – твердые вещества. В составе гудронов содержится значительное количество смолисто-асфальтеновых компонентов: смол до 33.6, асфальтенов до 5.7 мас. %. Кроме того, высокое содержание серы и низкое атомное соотношение Н/С свидетельствуют о высокой доле ароматических структур в составе молекул основных компонентов (масла, смолы и асфальтены) гудронов

и характеризуют их как неподходящее сырье для получения дистиллятных топлив (бензин, дизельное топливо). Основные физико-химические характеристики гудронов представлены в табл. 1.

В качестве добавки, иницирующей процесс крекинга, применялся дидодеканоил пероксид (ДДП) фирмы *Acros Organics*, CAS number 105-74-8, концентрация основного компонента – 99 мас. %.

Термический крекинг гудронов проводили в реакторах закрытого типа, объем которых составлял 12 см³. Масса навески гудрона 7 г. Крекинг проводили в оптимальных условиях, которые были установлены в ранее проведенных исследованиях [8]: температура термообработки гудронов составляла 500°C, продолжительность для НГ – 30 мин, для ОГ – 45 мин. Количество добавки дидодеканоил пероксида составляло от 0.1 до 2.5 мас. % от массы навески объекта исследования.

Определение вещественного состава. Вещественный состав объектов исследования и продуктов их крекинга в присутствии добавки дидодеканоил пероксида определяли по стандартной методике. Содержание асфальтенов устанавливали путем разбавления образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, затем раствор выдерживали в течение 24 ч. Далее образованный осадок отфильтровывали и промывали *n*-гексаном от раствора мальтенов.

Содержание масел и смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт помещали на активированный силикагель АСК в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

Определение фракционного состава жидких продуктов крекинга проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПВД), кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м × 0.22 мм со стационарной фазой SE-54. В качестве газа-носителя применялся гелий. Линейное повышение температуры составляло от 45 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200–360°C) фракции проводили путем сравнения времени удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых компонентов. Структурно-групповой анализ асфальтенов, выделенных из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга, проводили по методике, разработанной в Институте химии нефти СО РАН (Томск). Данная методика основывается на совместном использовании ре-

Таблица 2. Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ с добавкой дидодеканоил пероксида (500°C, 30 мин)

| Условие | Содержание, мас. % | | | | | | | |
|------------|--------------------|----------|------|-------|-------|------------|------------|-----------|
| | газ | жидкость | кокс | масла | смолы | асфальтены | н.к.–200°C | 200–360°C |
| Исходный | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 60.7 | 33.6 | 5.7 | 0.0 | 1.4 |
| Крекинг | 19.7 | 75.1 | 5.2 | 56.7 | 13.5 | 4.9 | 27.9 | 23.4 |
| + 0.1% ДДП | 7.0 | 90.1 | 2.9 | 64.4 | 20.3 | 5.4 | 18.1 | 33.9 |
| + 0.5% ДДП | 6.5 | 89.8 | 3.7 | 66.4 | 17.2 | 6.2 | 18.7 | 33.3 |
| + 1.0% ДДП | 7.2 | 87.9 | 4.9 | 67.6 | 11.8 | 8.5 | 25.4 | 42.0 |
| + 1.5% ДДП | 8.7 | 86.3 | 5.0 | 68.3 | 10.7 | 7.3 | 19.5 | 33.3 |
| + 2.5% ДДП | 10.4 | 82.6 | 7.0 | 66.4 | 9.0 | 7.2 | 21.3 | 31.7 |

Таблица 3. Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ с добавкой дидодеканоил пероксида (500°C, 45 мин)

| Условие | Содержание, мас. % | | | | | | | |
|------------|--------------------|----------|------|-------|-------|------------|------------|-----------|
| | газ | жидкость | кокс | масла | смолы | асфальтены | н.к.–200°C | 200–360°C |
| Исходный | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 64.9 | 34.0 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| Крекинг | 11.8 | 77.1 | 11.1 | 59.1 | 15.1 | 2.9 | 24.6 | 31.8 |
| + 0.1% ДДП | 7.9 | 90.1 | 2.0 | 57.1 | 20.1 | 12.9 | 27.0 | 29.3 |
| + 0.5% ДДП | 10.1 | 87.8 | 2.1 | 59.6 | 18.6 | 9.6 | 18.6 | 32.0 |
| + 1.0% ДДП | 12.1 | 83.9 | 4.0 | 58.6 | 17.8 | 7.5 | 23.0 | 33.1 |
| + 1.5% ДДП | 13.7 | 82.0 | 4.3 | 64.4 | 13.7 | 3.9 | 24.4 | 31.6 |
| + 2.5% ДДП | 14.1 | 81.3 | 4.6 | 66.4 | 11.2 | 3.7 | 22.3 | 30.6 |

зультатов определения средней молекулярной массы, элементного состава, данных спектроскопии протонного магнитного резонанса. Содержание С, Н, N, S и О устанавливали с помощью элементного анализатора *Vario EL Cube* (Германия). Молекулярную массу асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ранее проведенной работе [8] были установлены оптимальные условия термической обработки гудронов Новокуйбышевского НПЗ и Омского НПЗ. Оптимальная температура крекинга для гудронов составляла 500°C, продолжительность термообработки для НГ – 30 мин, для ОГ – 45 мин. Было установлено, что крекинг гудронов способствует интенсивному протеканию реакций

деструкции смол с образованием газообразных продуктов и конденсации асфальтенов в кокс.

Введение в реакционную зону добавки дидодеканоил пероксида в количестве 0.1 мас. % при крекинге гудрона Новокуйбышевского НПЗ (табл. 2) приводит к замедлению реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс, что в свою очередь позволяет увеличить выход жидких продуктов. Увеличение количества добавки ДДП способствует интенсификации реакции деструкции высокомолекулярных компонентов, что снижает доли смол и асфальтенов в продуктах крекинга гудрона практически в 3 раза и приводит к образованию компонентов, которые попадают в состав масел. Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов деструкции смол и асфальтенов с радикалами, образованными при разложении дидодеканоил пероксида, что позволяет замедлить протекание реакций конденсации компонентов гудрона в твердые продукты крекинга.

Применение радикал-образующей добавки при крекинге гудрона Омского НПЗ (табл. 3) способствует замедлению реакций уплотнения ас-

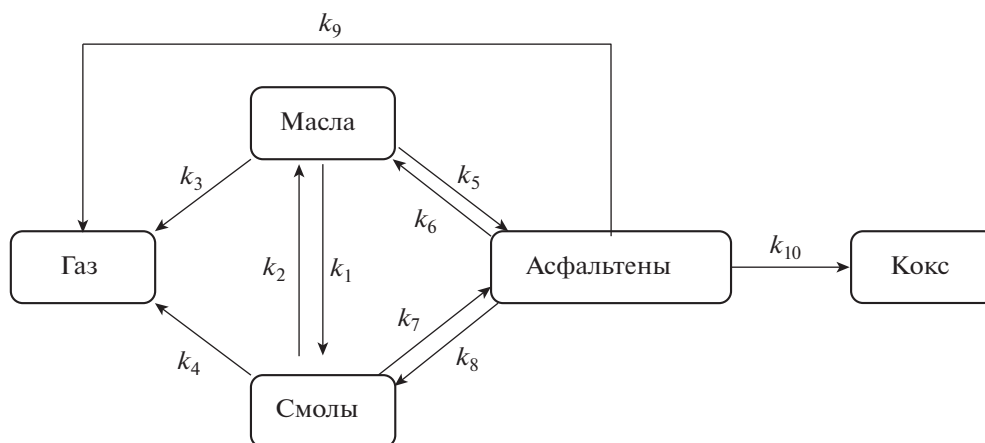


Схема 1. Формализованный механизм термических превращений компонентов гудрона.

фальтенов в твердые продукты крекинга (в сравнении с термокрекингом). Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов термического распада высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при деструкции дидодеканоил пероксида, что позволяет снизить возможность протекания реакций конденсации компонентов гудрона. Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида способствует ускорению реакций крекинга компонентов смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Кроме того, наблюдается деструкция смол и масел с образованием газообразных продуктов крекинга.

Согласно результатам определения фракционного состава, установлено, что применение добавки даже в небольших количествах (0.1–0.5 мас. %) позволяет увеличить выходы фракции н.к. – 360°C, вследствие деструкции компонентов смол с образованием дизельной фракции, в результате увеличивается суммарное содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга гудронов. Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида до 1.0–1.5 мас. % позволяет дополнительно увеличить содержание фракции н.к. – 200°C, за счет замедления реакций крекинга компонентов новообразованной бензиновой фракции, вследствие чего выход газообразных продуктов снижается.

Асфальтены являются основной причиной образования кокса, которое протекает через несколько последовательных стадий: конденсации смол с образованием вторичных асфальтенов, а также конденсации асфальтенов в кокс. При этом новообразованные асфальтены отличаются строением от исходных асфальтенов, что отражается на кинетике протекающих при термическом и инициированном крекинге реакций. Для установления влияния асфальтенов на кинетику ре-

акций крекинга проведен расчет констант скоростей реакций крекинга компонентов гудронов. При расчете констант были сделаны предположения: в процессе термического крекинга тяжелого углеводородного сырья протекают параллельные, обратимые радикально-цепные реакции деструкции и конденсации его компонентов. При расчете констант скоростей реакций применялась методика, представленная в работе [9], а также формализованный механизм (схема 1), в котором учитываются все возможные реакции как исходных компонентов (масла, смолы, асфальтены), так и продуктов их деструкции [10]. В приведенной схеме маршруты k_2 , k_3 , k_4 , k_6 , k_8 и k_9 являются реакциями деструкции смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных соединений, маршруты k_1 , k_5 , k_7 , k_{10} – реакции конденсации. На основе формализованного механизма протекания термических превращений компонентов составлена кинетическая модель:

$$dC_{\text{газ}}/dt = k_3C_{\text{масла}} + k_4C_{\text{смолы}} + k_9C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{масла}}/dt = -k_1C_{\text{масла}} + k_2C_{\text{смолы}} - k_3C_{\text{масла}} - k_5C_{\text{масла}} + k_6C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{смолы}}/dt = k_1C_{\text{масла}} - k_2C_{\text{смолы}} - k_4C_{\text{смолы}} - k_7C_{\text{смолы}} + k_8C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{асфальтены}}/dt = k_5C_{\text{масла}} - k_6C_{\text{асфальтены}} + k_7C_{\text{смолы}} - k_8C_{\text{асфальтены}} - k_9C_{\text{асфальтены}} - k_{10}C_{\text{асфальтены}} .$$

$$dC_{\text{кокс}}/dt = k_{10}C_{\text{асфальтены}} .$$

Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 4. При крекинге гудрона Новокуйбышевского НПЗ наблюдаются большие значения констант скоростей реакции образования асфальтенов из смол (k_7) и уплотнения асфальтенов в коксоподобные продукты (k_{10}). Однако

Таблица 4. Константы скоростей реакций термических превращений компонентов гудронов (500°С)

| Объект | Константа скоростей, $\times 10^{-2}$ мин $^{-1}$ | | | | | | | | | |
|------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | k_5 | k_6 | k_7 | k_8 | k_9 | k_{10} |
| Гудрон Новокуйбышевского НПЗ | | | | | | | | | | |
| Крекинг | 1.0 | 4.7 | 0.7 | 0.2 | 0.1 | 1.2 | 1.7 | 0.5 | 0.1 | 6.4 |
| + ДДП | 0.5 | 2.7 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.8 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 4.2 |
| Гудрон Омского НПЗ | | | | | | | | | | |
| Крекинг | 0.6 | 5.3 | 0.7 | 0.3 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 0.5 | 0.5 | 8.8 |
| + ДДП | 0.2 | 2.9 | 0.6 | 0.2 | 0.7 | 1.3 | 0.3 | 2.2 | 0.2 | 4.3 |

вклад асфальтенов в образование газообразных продуктов (k_9) мал. Значения констант (k_8) и (k_6) самые низкие среди всех гудронов, что можно объяснить высокой термостабильностью молекул асфальтенов. Крекинг в присутствии радикал-образующей добавки способствует замедлению реакций конденсации смол в асфальтены и далее в кокс, о чем свидетельствует снижение k_7 и k_{10} (в сравнении с термокрекингом), вероятно, это связано с взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов гудрона с радикалами, образовавшимися при распаде добавки.

При крекинге гудрона Омского НПЗ относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образование газообразных продуктов из масел и смол (k_3 и k_4), конденсации масел в смолы (k_1). При этом, несмотря на низкое содержание асфальтенов в составе исходного гудрона, наблюдаются высокие значения констант скоростей реакций конденсации смол в асфальтены (k_7) и асфальтенов в кокс (k_{10}), что, вероятно, объясняется высокой склонностью новообразованных асфальтенов к реакциям уплотнения в твердые продукты крекинга. Применение добавки дидодеканоил пероксида, так же как и в случае с гудроном Новокуйбышевского НПЗ, способствует замедлению реакций коксообразования, о чем свидетельствует снижение значений констант k_{10} . Кроме того, наблюдаются высокие значения k_6 и k_8 , что, вероятно, обусловлено протеканием реакций крекинга асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, при этом вклад асфальтенов в газообразование не высок (константа k_9 имеет небольшое значение).

Вероятно, полученные отличия в скоростях реакций термических превращений асфальтенов обусловлены различным исходным строением (как качественным составом основных структурных фрагментов, из которых построены молекулы, так и способом их комбинирования в усредненных молекулах). Для оценки изменений, происходящих в структуре усредненной молекулы асфальтенов как в термических, так и в инициированных процессах крекинга, был проведен расчет структурно-групповых параметров. Установлено, что усредненная молекула асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ (табл. 5) имеет молекулярную массу 718 а.е.м., состоит из двух блоков с общим числом циклов 13 (5 – ароматические, 7 – нафтеновые). Углеродный каркас практически наполовину состоит из ароматических структур ($f_a = 46.48$). Крекинг гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (0.1 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов жидких продуктов с 718 до 634 а.е.м. Число циклов в структуре молекулы увеличивается до 14.4 за счет увеличения числа насыщенных колец. Снижается число атомов серы и азота в составе усредненной молекулы асфальтенов.

Увеличение массы добавки ДДП до оптимального количества (1.0 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 432 а.е.м., увеличению доли атомов углерода в ароматических циклах ($f_a = 50.31\%$). Число структурных блоков изменяется незначительно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы снижается до 0.79. Общее число циклов снизилось с 13.38 до 10.91 преимущественно за счет уменьшения количества ароматических структур в усредненной молекуле асфальтенов. Снижение числа ароматических циклов в совокупности со снижением числа атомов серы (1 атом серы приходится на 2 молекулы асфальтенов) в усредненной молекуле, вероятно, связано с отрывом серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов.

Дальнейшее увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида до 2.5 мас. % способствует дополнительно снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов. Количество циклов в усредненной молекуле снижается на четыре (относительно асфальтенов исходного гудрона) за счет деструкции нафтеновых и ароматических фрагментов. Наблюдается снижение числа атомов азота и серы в усредненной молекуле асфальтенов в 2 раза.

Результаты расчета структурно-групповых параметров усредненной молекулы асфальтенов гудрона Омского НПЗ в процессе крекинга, а так-

Таблица 5. Структурно-групповые параметры асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга (500°C, 30 мин)

| Показатель | | Условие | | | | | | |
|---|------------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | исходный | крекинг | 0.1% ДДП | 0.5% ДДП | 1.0% ДДП | 1.5% ДДП | 2.5% ДДП |
| Молекулярная масса | а.е.м. | 718 | 702 | 634 | 527 | 432 | 409 | 387 |
| Число атомов в средней молекуле | C | 49.61 | 47.97 | 43.86 | 36.33 | 29.97 | 30.02 | 27.14 |
| | H | 50.86 | 40.04 | 35.66 | 29.75 | 24.39 | 25.16 | 22.58 |
| | N | 0.89 | 0.49 | 0.76 | 0.63 | 0.52 | 0.50 | 0.46 |
| | S | 1.11 | 1.00 | 0.93 | 0.77 | 0.58 | 0.60 | 0.56 |
| | O | 1.47 | 2.68 | 1.96 | 1.72 | 1.37 | 1.26 | 0.89 |
| Число блоков в молекуле | m_a | 2.03 | 2.25 | 2.03 | 1.82 | 1.59 | 1.65 | 1.55 |
| Кольцевой состав | K_o | 13.38 | 12.55 | 14.40 | 12.11 | 10.91 | 9.65 | 9.28 |
| | K_a | 5.59 | 7.38 | 5.84 | 4.71 | 3.49 | 3.93 | 3.36 |
| | $K_{нас}$ | 7.79 | 5.16 | 8.56 | 7.40 | 7.42 | 5.72 | 5.91 |
| Фактор ароматичности | f_a | 46.48 | 64.96 | 55.48 | 54.67 | 50.31 | 56.62 | 54.44 |
| Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле | C_a | 23.06 | 29.72 | 24.33 | 19.86 | 15.08 | 17.00 | 14.77 |
| | C_n | 24.66 | 17.22 | 18.56 | 15.68 | 14.10 | 12.51 | 11.69 |
| | C_n | 1.89 | 1.03 | 0.97 | 0.79 | 0.79 | 0.51 | 0.67 |
| | C_α | 7.86 | 7.86 | 7.40 | 6.52 | 5.41 | 5.33 | 4.89 |
| Степень замещенности ароматических ядер | σ_a | 0.48 | 0.39 | 0.43 | 0.45 | 0.47 | 0.42 | 0.43 |
| H/C | | 1.03 | 0.83 | 0.81 | 0.82 | 0.81 | 0.84 | 0.83 |

Примечание. Величина C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; C_n – углерод в алифатических фрагментах; C_α – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу. Количество колец: K_o – общее. K_a – ароматических. $K_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

же крекинга в присутствии дидодеканоил пероксида, представлены в табл. 6. Показано, что усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Омского НПЗ представляет собой крупную четырехблочную молекулу, состоящую из 31 нафтенового и 16 ароматических циклов, с молекулярной массой 2142 а.е.м. Атомное отношение H/C составляет всего 0.93, что является следствием высокого содержания колец и значительной их замещенности (σ_a). Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе усредненной молекулы: 7 атомов кислорода, 2 серы и 2 азота.

Крекинг в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (0.1 мас. %) способствует деструкции молекул асфальтенов, о чем также свидетельствуют снижение числа структурных блоков и общее количество циклов в их составе, вследствие чего снижается молекулярная масса усредненной молекулы до 771 а.е.м. Число атомов углерода составляет 53, из них 38 атомов находятся в ароматических циклах, как результат, молекулы асфальтенов обладают высокой ароматичностью

($f_a = 71.46$). Количество атомов азота и кислорода снижается практически в два раза. Уменьшение числа атомов серы в 5 раз (1 атом приходится на 2 молекулы), что в совокупности со снижением числа ароматических циклов (до 9), вероятно, можно объяснить деструкцией серосодержащих фрагментов структурных блоков молекул асфальтенов. Также снижается количество атомов углерода в алифатических заместителях (C_n).

Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида до 2.5 мас. % способствует снижению молекулярной массы асфальтенов в 5 раз относительно исходного значения, за счет снижения числа структурных блоков, а также количества ароматических и насыщенных циклов в их составе. Снижается содержание атомов азота и кислорода в усредненной молекуле асфальтенов. Степень замещенности ароматических ядер составляет (σ_a) 0.41. Значительное снижение содержания атомов серы в усредненной молекуле может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов. Существенные изменения в структуре молекулы

Таблица 6. Структурно-групповые параметры асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга (500°C, 45 мин)

| Показатель | | Условие | | | | | | |
|---|--------------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | исходный | крекинг | 0.1% ДДП | 0.5% ДДП | 1.0% ДДП | 1.5% ДДП | 2.5% ДДП |
| Молекулярная масса | а.е.м. | 2142 | 569 | 771 | 658 | 647 | 498 | 435 |
| Число атомов в средней молекуле | C | 150.83 | 40.16 | 53.54 | 46.37 | 46.00 | 35.45 | 31.27 |
| | H | 139.83 | 31.39 | 41.46 | 37.14 | 37.74 | 27.17 | 25.25 |
| | N | 1.99 | 0.61 | 0.85 | 0.67 | 0.74 | 0.57 | 0.46 |
| | S | 2.74 | 0.41 | 0.51 | 0.42 | 0.44 | 0.33 | 0.29 |
| | O | 7.07 | 2.12 | 3.66 | 2.58 | 2.03 | 1.67 | 1.16 |
| Число блоков в молекуле | m_a | 4.34 | 1.89 | 2.46 | 2.12 | 2.10 | 1.79 | 1.67 |
| Кольцевой состав | K_o | 47.45 | 14.22 | 13.67 | 14.53 | 14.30 | 12.59 | 10.53 |
| | K_a | 16.40 | 4.98 | 9.19 | 6.39 | 6.27 | 4.54 | 3.99 |
| | $K_{нас}$ | 31.05 | 9.24 | 4.48 | 8.14 | 8.03 | 8.05 | 6.54 |
| Фактор ароматичности | f_a | 43.24 | 53.23 | 71.46 | 58.57 | 58.01 | 55.61 | 56.46 |
| Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле | C_a | 65.22 | 21.38 | 38.26 | 27.16 | 26.69 | 19.72 | 17.68 |
| | C_n | 80.31 | 18.30 | 14.74 | 18.28 | 18.28 | 15.05 | 12.98 |
| | $C_{п}$ | 5.31 | 0.48 | 0.54 | 0.93 | 1.04 | 0.69 | 0.60 |
| | C_{α} | 21.84 | 7.17 | 9.11 | 7.73 | 7.64 | 3.25 | 5.45 |
| Степень замещенности ароматических ядер | σ_a | 0.52 | 0.46 | 0.36 | 0.41 | 0.41 | 0.43 | 0.41 |
| H/C | | 0.93 | 0.78 | 0.77 | 0.80 | 0.82 | 0.77 | 0.81 |

Примечание. Величина C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; $C_{п}$ – углерод в алифатических фрагментах; C_{α} – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу. Количество колец: K_o – общее. K_a – ароматических. $K_{нас}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

асфальтенов при крекинге ОГ в присутствии ДДП: деструкция структурных блоков, а также количества циклов в их составе, снижение числа атомов серы, вероятно, объясняются с низкой термической и химической стабильностью исходных асфальтенов гудрона Омского НПЗ (в сравнении с НГ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен крекинг вакуумных остатков в присутствии различного количества радикал-образующей добавки (дидодеканоил пероксид). Установлено, что введение в реакционную зону ДДП способствует изменению материального баланса процесса крекинга гудронов, а также компонентного и фракционного состава получаемых продуктов. Показано, что крекинг гудронов в присутствии 0.1 мас. % дидодеканоил пероксида приводит к замедлению реакций конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга. Повышение массовой доли добавки до 2.5 мас. % способствует интенсификации реакций крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомоле-

кулярных компонентов, которые накапливаются в составе масел.

С использованием формализованной кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов в присутствии радикал-образующей добавки. Показано, что при термическом крекинге гудронов наибольшими значениями обладают константы конденсации асфальтенов в твердые продукты (k_{10}). Введение дидодеканоил пероксида при температуре крекинга 500°C приводит к снижению констант скоростей реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс (k_7, k_{10}), а также увеличиваются значения констант реакций крекинга асфальтенов (k_6, k_8), вследствие чего увеличивается содержание низкомолекулярных компонентов в составе жидких продуктов крекинга.

Исходя из результатов структурно-группового анализа установлено, что при термообработке гудронов значительно снижается молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов. Кре-

кинг гудронов в присутствии дидодеканоил пероксида способствует деструкции структурных блоков в молекуле асфальтенов, при этом молекулы становятся более компактными, увеличивается ароматичность за счет снижения числа алифатических заместителей и нафтеновых колец в их составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jansen T., Guerry D., Leclerc E., Ropars M., Lacroix M., Geantet C., Tayakout-Fayolle M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 15852. <https://doi.org/10.1021/ie502242f>
2. *Billups W.E., Verma M., Brinson B.E., Vishnyakova E., Alemany L.B., Shammai M.* *Energy Fuels.* 2019. V. 33. P. 8040. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01298>
3. *Капустин В.М., Глаголева О.Ф.* // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 3. [*Petrol. Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010035>]. <https://doi.org/10.7868/S0028242116010032>
4. *Akimov A.S., Sviridenko N.N.* // *J. Pet. Sci. Technol.* 2022. V. 40. P. 980. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2008973>
5. *Chen L., Meyer J., Campbell T., Canas J., Betancour S.S., Dumont H., Forsythe J.C., Mehay S., Kimball S., Hall D.L., Nighswander J., Peters K.E., Zuo J.Y., Mullins O.C.* // *Fuel.* 2018. V. 221. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.065>
6. *Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L.* // *Fuel.* 2019. V. 252. P. 753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
7. *Кривцов Е.Б., Головки А.К.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019. Т. 27. № 1. С. 31. <https://doi.org/10.15372/KhUR20190105>
8. *Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.* // *ХТТ.* 2022. № 2. С. 26. [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 2, p. 108. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020136>]. <https://doi.org/10.31857/S002311772202013X>
9. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены.* М.: Наука, 1979. 269 с.
10. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 2. С. 118. [*Petrol. Chemistry*, 2010, vol. 50, no. 2, p. 106. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].