

УДК 665.654.2:665.6.033.28

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКОНВЕРСИИ ГУДРОНА С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ОСТАТКА ДИСТИЛЛЯЦИИ ГИДРОГЕНИЗАТА (РИСАЙКЛА)

© 2015 г. Х. М. Кадиев¹, О. В. Зайцева^{1,3}, Э. Э. Магомадов¹, Е. А. Чернышева³, Н. В. Окнина², А. Е. Батов¹, М. Х. Кадиева¹, В. М. Капустин³, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

²ОАО Электрогорский институт нефтепереработки

³Российский Гос. Университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

E-mail: zaytseva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 07.11.2014 г.

Представлены результаты гидроконверсии гудрона с рециркуляцией непревращенного вакуумного остатка в присутствии наноразмерных частиц катализатора MoS_2 , синтезируемых “in situ” в углеводородной среде. Описаны изменения молекулярной структуры асфальтенов гудрона и продуктов гидроконверсии смеси гудрона с вакуумным остатком (рисайклом) в зависимости от времени пребывания асфальтенов в зоне реакции. Установлены основные особенности структурных превращений асфальтенов при проведении гидроконверсии с рециркуляцией. Сопоставлен характер изменения структурных свойств асфальтенов при варьировании различных параметров процесса – времени пребывания и температуры в реакционной среде.

Ключевые слова: гидроконверсия, наногетерогенный катализатор, рециркуляция, структура асфальтенов, элементный анализ, ЯМР-спектроскопия, молекулярная масса, структурно-групповой анализ.

DOI: 10.7868/S0028242115040061

В настоящее время возрастает доля высоковязких тяжелых нефтей в объеме как добываемого, так и перерабатываемого сырья, при этом усиливается необходимость в модернизации действующих предприятий с увеличением глубины и комплексности переработки нефти. В связи с чем, актуальными становятся задачи, связанные с решением проблем рационального использования и переработки тяжелых нефтей, природных битумов и нефтяных остатков.

Высокое содержание асфальтенов в тяжелом нефтяном сырье является одной из главных проблем глубокой переработки данного типа углеводородных ресурсов. Прежде всего, это связано с дезактивацией катализатора. Асфальтены – наиболее высокомолекулярные гетероатомные соединения нефти, которые осаждаются на активных центрах поверхности катализаторов и выступают в качестве предшественников кокса, затрудняя диффузию молекул вглубь пор [1, 2]. Таким образом, важным элементом в регулировании процессов переработки тяжелого нефтяного сырья является изучение структуры и свойств высокомолекулярных компонентов.

Устранение отрицательного эффекта отложений кокса и соединений металлов на поверхности катализатора, приводящих к его дезактивации, наиболее эффективно реализуется в процессе гидроконверсии тяжелых нефтей и нефтяных остатков в присутствии наночастиц катализатора, синтез которых проводят “in situ” в реакционной среде [3, 4]. Для получения каталитически активной фазы – сульфидов металлов, равномерно распределенных в сырье, в качестве прекурсоров катализатора используют водорастворимые соли, которые вводятся в составе обращенной микроэмульсии с последующим превращением в суспензию при термообработке [5–7]. Технология гидроконверсии позволяет обеспечить высокую степень превращения исходного сырья, которая может быть увеличена до значений выше 90% при рециркуляции части высококипящей фракции (рисайкла), полученной при вакуумной дистилляции гидрогенизата, на последующие стадии гидроконверсии в смеси с исходным сырьем [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по гидроконверсии гудрона в присутствии наноразмерных частиц катализатора MoS_2 с рисайклом были выполнены на прочной пилотной установке [9] при температуре 440–445°C, давлении 7.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹ и кратности водорода к сырью до 1000 нл/л. В качестве прекурсора катализатора использовали водный раствор парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА). Содержание катализатора в зоне реакции в расчете на Mo составило 0.05 мас. %.

Исследовались изменения характеристик молекулярной структуры и физико-химических свойств асфальтенов гудрона и продуктов гидроконверсии смеси гудрона с вакуумным остатком, выделенным из гидрогенизата в зависимости от числа циклов превращений компонентов сырья. Повышение времени пребывания асфальтенов в реакционной зоне обеспечивается возвратом (рециркуляцией) вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата – фракции >520°C (рисайкла) в процесс гидроконверсии. После каждого эксперимента продукт гидроконверсии был подвергнут атмосферно-вакуумной дистилляции. Остаток дистилляции – фракцию >520°C смешивали со свежим сырьем в заданном соотношении и проводили гидроконверсию смеси гудрона и рисайкла.

Важно указать, что после гидроконверсии соединения молибдена количественно переходят в остаток вакуумной дистилляции гидрогенизата. При этом наноразмерные частицы MoS_2 , содержащиеся в возвращаемой фракции >520°C, сохраняют свои каталитические свойства, что позволяет снизить количество “свежего” прекурсора катализатора [8], который дополнительно добавляли в каждом эксперименте в количестве, достаточном для обеспечения требуемой концентрации катализатора в реакционной смеси.

В качестве сырья использовали гудрон карбоновой нефти, характеризующийся высокой плотностью – 1027.8 кг/м³ и вязкостью при 100°C 1766 мм²/с. Концентрация асфальтенов в гудроне составила 10.8 мас. %, никеля и ванадия – 125 и 476 ppm соответственно, массовая доля серы – 3.85 мас. %, азота – 0.57 мас. %. Количество фракций, выкипающих до 520°C – 10 мас. %.

Для повышения стабильности и снижения вязкости сырья процесса гидроконверсии использовали тяжелый газойль (модификатор), который добавляли в количестве 3.09 мас. % по отношению к гудрону.

Асфальтены исходного сырья были выделены из смеси – гудрон/модификатор после диспергирования данной смеси с помощью роторно-кавитационного диспергатора в течение 30 мин со

скоростью 15 тыс. оборотов/мин. Асфальтены продуктов гидроконверсии были выделены из соответствующих вакуумных остатков дистилляции гидрогенизата – фракций >520°C. Для осаждения асфальтенов использовали сольвентный метод согласно ГОСТ 11858-66.

Дополнительно содержание асфальтенов и групповой углеводородный состав гудрона и фракций >520°C определяли с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением и разделением на лабораторном жидкостном хроматографе “Градиент-М”.

При анализе элементного состава изучаемых образцов асфальтенов использовали автоматизированный элементный CHNS-O микроанализатор Euro EA.

С помощью метода диффузионного ЯМР были изучены молекулярные массы асфальтенов исходной сырьевой смеси и продуктов гидроконверсии. Исследования проводили на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE 400, рабочая частота ¹H 400.11 МГц. Для проведения диффузионных экспериментов использовали последовательность Doneshot, а также полевые градиенты магнитного поля в интервале от 5% до 80% по длительности. Навеску 10 мг образца растворяли в 600 мкл C₆D₆ (99.8 % D) и далее без дальнейшей обработки “as is” помещали в ЯМР-спектрометр для регистрации ¹H и ¹H-DOSY спектров.

Качественная оценка распределения атомов углерода в исследуемых образцах асфальтенов была осуществлена по спектрам ¹³C CP MAS NMR с переносом поляризации от протонов на приборе Varian Unity Inova AS 500 с использованием твердотельного датчика T3 HXY 3.2 мм. Скорость вращения составляла 15 кГц, величина протонного импульса 1.4 мкс, время контакта 2 мс. Химический сдвиг выставлен относительно пика адамантана при 29.5 м.д. По спектрам ¹H MAS NMR были установлены основные параметры распределения протонов в составе молекул асфальтенов – доли ароматических и насыщенных водородных атомов.

Для расчета основных структурных параметров молекул асфальтенов использовали методику структурно-группового анализа, описанную в работах [10, 11], которая основана на совместном использовании результатов элементного анализа, средних молекулярных масс и данных о распределении водородных атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния времени пребывания асфальтенов в зоне реакции на их структурные свойства в ходе экспериментов по гидроконверсии гудрона с рециркуляцией остатка вакуумной дистилляции гидрогенизата (рисайкла) от Р-0 до

Таблица 1. Материальный баланс процесса гидроконверсии гудрона с рециркуляцией остатка дистилляции гидрогенизата (рисайкла). $T = 440\text{--}445^\circ\text{C}$, $P = 7.0$ МПа, объемная скорость подачи сырья 1.5 ч^{-1} , кратность водорода к сырью до 1000 нл/л

Наименование		P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Взято: сырьевая смесь							
	в т.ч.: гудрон	95.01	86.41	77.57	79.05	73.09	72.98
	модификатор	2.94	2.67	4.08	2.44	2.26	2.26
	рисайкл	0.00	8.88	16.33	16.47	22.59	22.73
фр. $>520^\circ\text{C}$ в сырьевой смеси	из гудрона	81.45	74.35	66.74	68.01	62.89	62.79
	из рисайкла	0.00	5.75	10.14	10.17	14.31	13.92
	Итого:	81.45	80.10	76.88	78.18	77.2	76.71
прекурсор		2.05	2.04	2.02	2.04	2.07	2.02
Количество свежего Мо на сырье		0.050	0.044	0.033	0.034	0.028	0.029
Итого:		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Получено:							
Газ		1.17	1.31	0.58	0.73	0.76	1.05
Гидрогенизат (в т.ч. фракции):		98.71	98.62	99.36	99.21	99.20	98.86
	нк -180°C	12.49	9.67	8.66	8.37	9.46	10.72
	$180\text{--}350^\circ\text{C}$	23.13	23.66	23.41	22.92	23.39	24.62
	$350\text{--}520^\circ\text{C}$	28.92	30.71	31.69	32.17	30.69	30.86
	$>520^\circ\text{C}$	34.17	34.58	35.60	35.75	35.66	32.66
Продукты уплотнения		0.12	0.07	0.06	0.06	0.04	0.09
Итого:		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Конверсия фракции $>520^\circ\text{C}$ смеси гудрона и рисайкла, %		58.05	56.83	53.69	54.27	53.81	57.42
Доля фракции $>520^\circ\text{C}$, возвращенной с рисайклом (n)		–	0.17	0.28	0.28	0.40	0.43
Конверсия фракции $>520^\circ\text{C}$ сырья за цикл ¹ , %		–	64.00	66.89	67.26	72.28	75.56

¹Конверсия фракции $>520^\circ\text{C}$ сырья в текущем цикле, рассчитанная по формуле (1).

P-5 было проведено 6 стадий превращений компонентов сырья в т.ч. асфальтенов. Эксперимент P-0 соответствует условиям нулевого цикла превращений при гидроконверсии без рисайкла. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

При заданных температуре и объемной скорости подачи сырья в условиях пилотной установки степень конверсии фракции $>520^\circ\text{C}$ за проход составляет 53–58% при выходе продуктов уплотнения не более 0.12%. Однако, проведение гидроконверсии с рециркуляцией непревращенного остатка позволяет повысить степень конверсии фракции

$>520^\circ\text{C}$ смеси гудрона и рисайкла до 64–76% без увеличения выхода продуктов уплотнения.

Глубина конверсии фракции $>520^\circ\text{C}$ в процессе с рециркуляцией ($F_{\text{рецикл.}}$) в текущем цикле была рассчитана по формуле:

$$F_{\text{рецикл.}} = F_{\text{экс.}} + n(100 - F_{\text{экс.}}), \quad (1)$$

где $F_{\text{экс.}}$ – конверсия фракции $>520^\circ\text{C}$ смеси гудрона с рисайклом в эксперименте, %; n – доля фракции $>520^\circ\text{C}$, возвращенной в процесс гидроконверсии.

На основе данных по материальному балансу проведенных экспериментов (табл. 1) и содержанию асфальтенов как в исходной сырьевой смеси,

Таблица 2. Конверсия асфальтенов в смеси сырья – гудрон/модификатор и рисайкла в процессе гидроконверсии с рециркуляцией остатка дистилляции гидрогенизата. $T = 440\text{--}445^\circ\text{C}$, $P = 7.0$ МПа, объемная скорость подачи сырья 1.5 ч^{-1} , кратность водорода к сырью до 1000 нл/л

Наименование	Содержание асфальтенов, %					
	P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Взято:						
Гудрон	10.3	9.3	8.4	8.5	7.9	7.9
Тяжелый газойль (модификатор)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Рисайкл	0.0	1.0	1.7	1.6	2.9	2.4
Итого (сырьевая смесь):	10.4	10.4	10.2	10.3	10.8	10.4
Получено:						
Фракция выше 520°C	5.7	5.8	5.8	6.6	6.2	6.1
Конверсия асфальтенов, %	45.3	44.4	43.5	35.9	41.1	40.9

Таблица 3. Результаты изучения молекулярных масс асфальтенов исходной сырьевой смеси – гудрон/модификатор (P-0) и продуктов гидроконверсии с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата

Параметр	Асфальтены исходного сырья	Асфальтены продуктов гидроконверсии при различном числе циклов превращений					
		P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
$-\lg D$	9.538	9.429	9.378	9.420	9.513	9.337	9.316
ММ _{асф.}	1635	1048	941	960	1163	634	849

так и во фракции $>520^\circ\text{C}$ (по результатам жидкостно-адсорбционной хроматографии) была рассчитана конверсия асфальтенов ($X_{\text{эксп.}}$) смеси сырья – гудрон/модификатор и рисайкла за эксперимент:

$$X_{\text{эксп.}} = \frac{K_{\text{CC}} - K_{520+}}{K_{\text{CC}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где K_{520+} – содержание асфальтенов во фракции $>520^\circ\text{C}$ – остатка дистилляции гидрогенизата, K_{CC} – общее содержание асфальтенов в сырьевой смеси.

Распределение асфальтенов (в пересчете на выход фракций) в сырьевой смеси и в продуктах гидроконверсии, а также конверсия асфальтенов за каждый эксперимент ($X_{\text{эксп.}}$) представлены в табл. 2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с ростом времени пребывания асфальтенов в зоне реакции за счет рециркуляции вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата изменение степени их превращения при заданной температуре и объемной скорости за каждый отдельный эксперимент незначительно. Это объясняется тем, что в каждом последующем эксперименте от P-0 до P-5 в составе сырьевой смеси снижается доля нативных асфальтенов исходного гудрона, которые легче вступают в реакции превращения, чем асфальтены рисайкла. Снижение реакционной активности вторичных асфальтенов обусловлено, по-видимому, тем, что с ростом числа циклов гид-

роконверсии изменения молекулярной структуры асфальтенов приближаются к определенному пороговому состоянию качественной перестройки, которое может быть достигнуто в условиях процесса.

Значения коэффициентов диффузии и рассчитанные с их использованием значения молекулярных масс асфальтенов сырья и продуктов гидроконверсии приведены в табл. 3. Молекулярная масса асфальтенов исходного сырья – смеси гудрон/модификатор, которая представлена в данной таблице, характерна для эксперимента P-0, т.к. в состав сырьевой смеси последующих экспериментов будут входить как асфальтены свежего сырья, так и вторичные асфальтены вакуумного остатка дистилляции продукта гидроконверсии гудрона предыдущего эксперимента (рисайкла). В соответствии с этим, средние молекулярные массы асфальтенов сырьевой смеси – гудрон/рисайкл для экспериментов с P-1 по P-5 оценивали по правилу аддитивности.

Как показано на рис. 1 молекулярные массы (ММ) асфальтенов продуктов гидроконверсии с увеличением числа циклов превращений снижаются в меньшей степени, чем молекулярные массы асфальтенов сырьевой смеси. Это связано с уменьшением конверсии асфальтенов смеси гудрона и рисайкла за каждый эксперимент в отдельности. Однако при увеличении времени пребывания асфальтенов в системе гидроконверсии за счет рециркуляции вакуумного остатка дистилля-

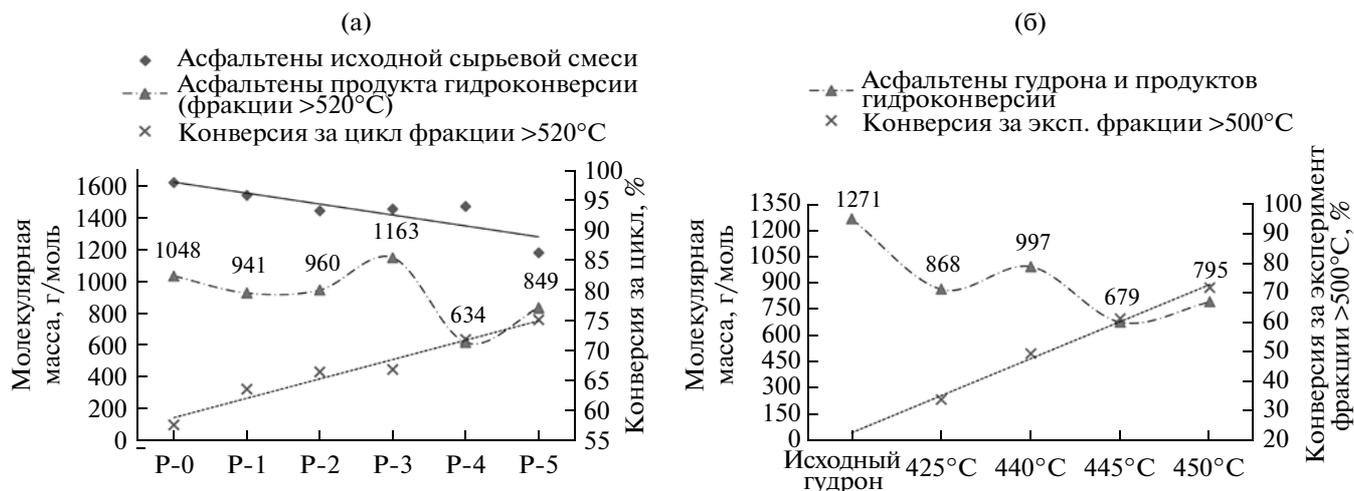


Рис. 1. Зависимость молекулярных масс асфальтенов и конверсии фракции >520°C гудрона и рисайкла за цикл от времени пребывания асфальтенов в зоне реакции при гидроконверсии (а); зависимость молекулярных масс асфальтенов и конверсии фракции >500°C гудрона за эксперимент от температуры гидроконверсии гудрона (б).

ции гидрогенизата с ростом конверсии сырья за цикл наблюдается значительное снижение величины средней ММ асфальтенов продуктов процесса по сравнению с ММ асфальтенов исходного сырья, равной 1635 г/моль.

Изменения ММ асфальтенов в зависимости от числа циклов превращений в реакционной зоне гидроконверсии гудрона носят экстремальный характер. В пределах 3-х циклов (от Р-0 до Р-2) ММ изменяется равномерно, дальнейшее повышение времени пребывания асфальтенов в системе гидроконверсии приводит к повышению ММ и последующему резкому снижению значений ММ в момент достижения значения конверсии за цикл фракции > 520°C смеси гудрона и рисайкла выше 67 %.

Стоит отметить, что при изучении структурных превращений молекул асфальтенов при различных температурах процесса в работе [12] было также указано, что молекулярная структура асфальтенов изменяется дискретно, проходя через стадии переходных состояний, где система наиболее восприимчива к условиям процесса, вследствие чего резко снижается величина ММ асфальтенов за счет качественной перестройки молекулярной структуры. На всем интервале варьирования температуры было выделено два переходных состояния — условия низких температур (до 425 °С) и интервал 440–445°C. При увеличении температуры процесса выше 440°C (в условиях 2-ого переходного состояния) степень конверсии сырья достигает 61%, что способствует резкому снижению ММ асфальтенов за счет значительного роста скорости реакций крекинга и разрыва циклогексановых колец при некотором снижении числа ароматических колец в составе молекул асфальтенов.

Сопоставимый характер изменений ММ асфальтенов при варьировании как температуры процесса, так и времени пребывания асфальтенов в реакционной среде, свидетельствует о том, что изменения молекулярной структуры асфальтенов при проведении экспериментов с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата проходят через стадии переходных состояний — в условиях нулевого цикла гидроконверсии (Р-0) и при прохождении 4-х циклов превращений (на границе от Р-3 до Р-4), где идет качественная перестройка структуры молекул. Таким образом, при различных способах повышения глубины превращения сырья момент, при котором изменения молекулярной структуры асфальтенов проходят через стадии переходных состояний, соответствует достижению определенной степени конверсии гудрона в условиях процесса. При этом величина конверсии зависит от сырья процесса, чем выше ММ асфальтенов исходного гудрона или смеси гудрон/модификатор, тем выше степень конверсии, при достижении которой наблюдается переходное состояние.

На рис. 2 представлены спектры углерода (^{13}C CP MAS NMR) с переносом поляризации от протонов для исследуемых образцов асфальтенов.

Для каждого из исследуемых образцов асфальтенов в полученных спектрах можно выделить две области — алифатическую (от 10 до 35 м.д.) и ароматическую (от 110 до 145 м.д.). Видно, что в условиях процесса для асфальтенов продуктов гидроконверсии по сравнению с исходной сырьевой смесью значительно снижается доля углеродных атомов, входящих в состав насыщенных структур, а доля ароматических атомов углерода увеличива-

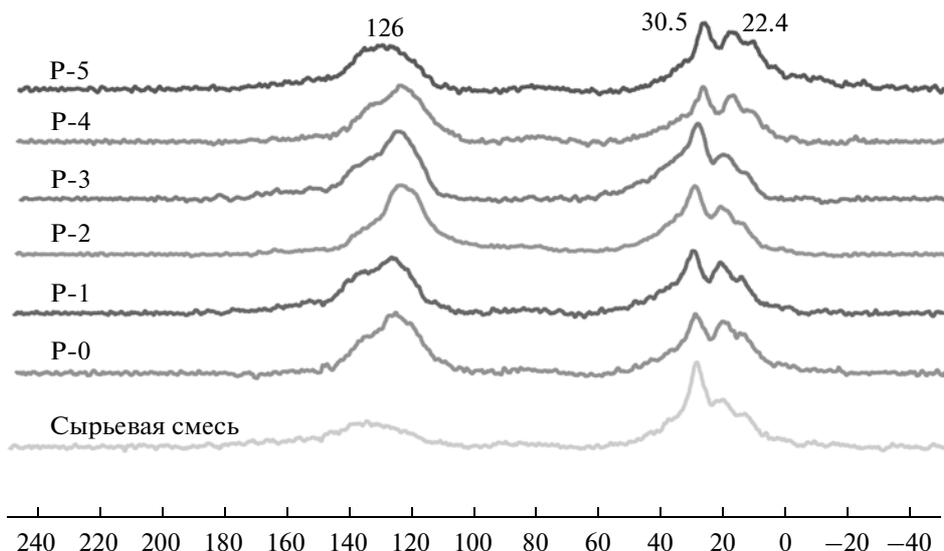


Рис. 2. Спектры углерода (^{13}C CP MAS NMR) с переносом поляризации от протонов для асфальтенов исходной сырьевой смеси – гудрон/модификатор и продуктов гидроконверсии с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата.

ется. Также отмечено, что общий для всех асфальтенов максимум в районе 30 м.д. отвечает метиленовым фрагментам в составе нафтеновых циклов, содержание которых в ходе гидроконверсии снижается. Изменений в сигнале при 22–23 м.д., который соответствует метильным группам в изоалкильных заместителях и при ароматических циклах, не отмечено. Таким образом, в условиях процесса повышается ароматический фактор молекул асфальтенов гидрогенизата по сравнению с асфальтенами исходной сырьевой смеси гудрон/модификатор, в первую очередь, за счет реакций деалкилирования и деструкции циклогексановых колец с разрывом связей углерод – гетероатом (S, N, O), что способствует снижению молекулярных масс асфальтенов.

Важно указать, что для асфальтенов, выделенных из продуктов гидроконверсии P-4 и P-5, наблюдается снижение доли углеродных атомов не только в составе алифатических структур, но и в ароматических фрагментах. Это указывает на повышение скорости реакций крекинга и разрыва циклогексановых колец при снижении числа ароматических колец в составе молекул асфальтенов при прохождении более 4-х циклов превращений в системе гидроконверсии.

При совместном использовании результатов элементного анализа (табл. 4), данных о распределении водородных атомов (табл. 5) и средних ММ с помощью метода структурно-группового анализа (СГА) было рассчитано среднее распределение углеродных атомов между структурными элементами молекул асфальтенов, которое позволило качественно оценить изменения их состава в условиях процесса.

Ниже приведены основные параметры распределения протонов в составе молекул асфальтенов, которые были установлены по спектрам ^1H MAS NMR, – доли ароматических и насыщенных водородных атомов, а также их соотношение.

Методом СГА были определены следующие структурные параметры для молекул асфальтенов: 1) число углеродных атомов разного типа в молекуле – в ароматических C_a и насыщенных $C_{\text{нас}}$ структурах (парафиновых $C_{\text{п}}$ и нафтеновых $C_{\text{н}}$), в циклических структурах $C_{\text{ц}}$; 2) кольцевой состав: K_o – общее число колец, K_a – число ароматических колец, $K_{\text{нас}}$ – количество неароматических циклов; 3) процентное содержание углеродных атомов в ароматических f_a , насыщенных $f_{\text{н}}$ и парафиновых $f_{\text{п}}$ структурных фрагментах.

В табл. 6 приведены характеристики структурно-группового состава молекул асфальтенов исходной сырьевой смеси и продуктов гидроконверсии.

Среднее распределение углеродных атомов разного типа в молекуле показывает, что на всем интервале варьирования времени пребывания асфальтенов в системе гидроконверсии гудрона в структуре молекул асфальтенов гидрогенизата по сравнению с асфальтенами исходной сырьевой смеси уменьшается число атомов углерода, как в циклических $C_{\text{ц}}$ (ароматических C_a и нафтеновых $C_{\text{н}}$), так и в парафиновых фрагментах $C_{\text{п}}$. Это подтверждает протекание ранее отмеченных структурных превращений, связанных с реакциями деалкилирования и деструкции циклогексановых колец за счет разрыва связей углерод – гетероатом (S, N, O). А также указывает на протекание

Таблица 4. Элементный состав асфальтенов исходной сырьевой смеси – гудрон/модификатор (P-0) и продуктов гидроконверсии с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата

Содержание, мас. %	Асфальтены исходного сырья	Асфальтены продуктов гидроконверсии при различном числе циклов превращений					
		P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
C	80.93	83.91	83.14	84.70	85.37	82.62	83.03
H	7.30	5.95	6.23	5.93	6.08	6.13	5.98
N	1.72	2.20	2.04	2.35	2.38	1.83	1.95
S	7.20	5.63	6.05	5.67	6.14	3.80	4.51

Таблица 5. Доля ароматических и насыщенных протонов, входящих в состав молекул асфальтенов исходной сырьевой смеси – гудрон/модификатор (P-0) и продуктов гидроконверсии с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата

Параметр	Асфальтены исходного сырья	Асфальтены продуктов гидроконверсии при различном числе циклов превращений					
		P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
H_a	0.34	0.50	0.48	0.52	0.48	0.44	0.45
$H_{нас}$	0.66	0.50	0.52	0.48	0.52	0.56	0.55
$H_a/H_{нас}$	0.52	1.00	0.92	1.08	0.92	0.79	0.82

реакций гидрирования ароматических фрагментов с последующим крекингом образующихся насыщенных структур. Однако, скорость этих реакций не значительна, так как степень ароматичности (f_a) молекул асфальтенов гидрогенизата выше, чем молекул асфальтенов исходной сырьевой смеси гудрон/модификатор.

Следует отметить, что число колец в составе молекул в пределах первых четырех циклов превращений компонентов в условиях процесса (от P-0 до P-3) изменяется в узком диапазоне, при этом скорость реакций dealкилирования остается постоянной. Для асфальтенов гидрогенизата P-3 характерно большее число ароматических и насыщенных колец, более высокое значение ММ при минимальной конверсии асфальтенов за эксперимент. Однако величина этих структурных параметров не выходит за пределы отмеченного диапазона изменений кольцевого состава в экспериментах от P-0 до P-3, и величина ароматического фактора молекул изменяется незначительно. Соответственно, в указанном диапазоне от P-0 до P-3 конденсированный нафтено-ароматический блок в структуре молекул асфальтенов характеризуется относительной устойчивостью.

Дальнейшее повышение числа пройденных циклов превращений в системе гидроконверсии гудрона (от P-4 до P-5) оказывает влияние на рост скорости реакций dealкилирования, способствует резкому снижению числа ароматических структур в составе молекул асфальтенов, а также концентрации в них азота и серы. Известно, что в асфальтенах более 70% общего содержания серы

находится в составе циклических фрагментов (тиациклановых и ароматических) [13], азот в основном присутствует в виде ароматических, гидроароматических и нейтральных соединений, включенных в общую полициклическую систему молекул [14]. Таким образом, проведение более четырех циклов превращений асфальтенов в реакционной среде способствует значительному росту скорости реакций крекинга циклических структур, в том числе и гетероатомных ароматических фрагментов. Данная закономерность подтверждает наличие переходного состояния при достижении значений конверсии за цикл фракции $>520^\circ\text{C}$ смеси гудрона и рисайкла выше 65–67% (при проведении более 4-х циклов превращений компонентов гудрона), которое обуславливает резкое снижение ММ асфальтенов, в первую очередь, вследствие деструкции циклических структур и высокой степени удаления гетероатомов.

На рис. 3 представлена зависимость изменения числа гетероатомов в составе молекул асфальтенов от числа углеродных атомов в ароматических структурах (C_a). Видно, что при значениях числа C_a выше 45 с ростом числа циклов гидроконверсии за счет крекинга ароматических фрагментов молекул удаление атомов серы легче, чем азота. При дальнейшей деструкции ароматических структур, при которой величина C_a принимает значения ниже 45, что соответствует условиям проведения экспериментов P-4 и P-5, удаление атомов серы и азота идет в равной степени. Данная тенденция связана с разной относительной химической активностью фрагментов молекул, содер-

Таблица 6. Средние структурные параметры для молекул асфальтенов исходной сырьевой смеси – гудрон/модификатор (P-0) и продуктов гидроконверсии с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата

Параметр	Асфальтены исходного сырья	Асфальтены продуктов гидроконверсии при различном числе циклов превращений					
		P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
ММ, г/моль	1635.00	1048.00	941.00	960.00	1163.00	634.00	849.00
Среднее число атомов в молекуле							
C	110.2	73.2	65.1	67.7	82.7	43.6	58.7
H	118.2	61.7	58.0	56.4	70.0	38.5	50.3
N	2.0	1.7	1.4	1.6	2.0	0.8	1.2
S	3.7	1.8	1.8	1.7	2.2	0.8	1.2
O	2.9	1.5	1.5	0.8	0.1	2.2	2.4
Кольцевой состав							
K _a	16.3	13.8	11.6	13.1	15.3	7.3	10.2
K _{нас}	4.6	2.8	2.9	2.2	4.3	3.2	4.0
K _o	20.9	16.6	14.5	15.3	19.6	10.5	14.2
Среднее число углеродных атомов разного типа в молекуле							
C _a	61.4	53.4	45.0	50.9	59.2	28.7	39.6
C _{нас}	48.8	19.8	20.1	16.8	23.5	14.9	19.1
C _ц	80.3	65.4	56.9	60.2	77.2	41.9	56.6
C _н	18.9	12.0	11.9	9.3	18.0	13.2	17.0
C _п	29.9	7.8	8.2	7.5	5.5	1.7	2.1
Доли углеродных атомов в структурных фрагментах, %							
f _a	55.7	72.9	69.1	75.2	71.6	65.8	67.5
f _н	17.2	16.4	18.3	13.7	21.8	30.3	29.0
f _п	27.1	10.7	12.6	11.1	6.7	3.9	3.6

жащих атомы серы и азота в составе различных типов соединений. По мере роста числа стадий рециркуляции компонентов гудрона в системе гидроконверсии снижается число наиболее активных соединений серы и в структуре молекул остаются более устойчивые серусодержащие фрагменты. Реакции деазотирования протекают в меньшей степени, чем десульфуризации молекул асфальтенов, поскольку соединения азота химически менее активны, чем соединения серы. Это обусловлено тем, что удаление атомов азота затруднено вследствие стерических эффектов, так как практически весь азот расположен внутри молекул асфальтенов, а также тем, что при гидродеазотировании гидрирование гетероароматического кольца должно протекать прежде возможного гидрогенолиза связи C-N, а гидродеазотирование может происходить с гидрированием или без гидрирования гетероциклических ароматических фрагментов молекул [15].

Важно указать, что изменения структурных параметров молекул асфальтенов при прохожде-

нии через стадии переходных состояний (ПС) связаны с преобладанием характерных реакций. И для каждого ПС эти реакции подобны как при варьировании времени пребывания компонентов гудрона в системе гидроконверсии, так и при изменении температуры процесса – в 1-ом ПС отмечена высокая скорость реакций деалкилирования, во 2-ом ПС наблюдается значительный рост реакций крекинга циклических структур.

Однако при изучении влияния температуры процесса на изменения структурных параметров молекул асфальтенов была отмечена устойчивость конденсированного ароматического блока – сохранение числа ароматических колец в его составе на всем интервале варьирования данного параметра. В то время как, проведение нескольких стадий превращений асфальтенов в реакционной среде позволяет изменять ММ и структурные параметры, главным образом, за счет преобладания реакций деструкции циклических структур, в т.ч. и гетероатомных ароматических фрагментов, при сохранении высокой скорости реакций деалки-

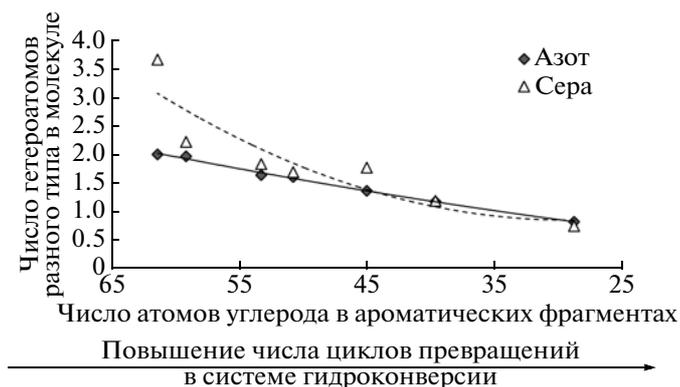


Рис. 3. Изменение числа гетероатомов (азота и серы) в молекуле асфальтенов в зависимости от числа атомов углерода в ароматических фрагментах.

лирования. Об этом свидетельствует высокая степень корреляции между значениями ММ асфальтенов при различном времени пребывания в системе гидроконверсии и числом атомов углерода в составе циклических структур $C_{ц}$ (рис. 4).

Указанная зависимость изменения числа гетероатомных ароматических структур молекул при различных способах повышения глубины конверсии сырья проявляется в различном характере изменения ароматического фактора f_a молекул асфальтенов (рис. 5а). При повышении температуры гидроконверсии наблюдается равномерный и непрерывный рост ароматичности молекул от 53.5 до 73.2%, связанный с повышением количества голаядерных ароматических фрагментов в структуре молекул асфальтенов вследствие разрушения насыщенных фрагментов при незначительном изменении числа ароматических колец. А при варьировании числа циклов превращений в системе гидроконверсии величина фактора f_a изменяется в более узком диапазоне от 65.8 до 75.2% и чем выше число стадий рециркуляции компонентов гудрона, тем ниже ароматичность молекул. Данная особенность объясняет, возможность повышения степени превращения фракции $>520^{\circ}C$ смеси гудрона и рисайкла без увеличения выхода продуктов уплотнения при проведении экспериментов с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата (рисайкла) и резкий рост коксообразования в реакционной среде при увеличении жесткости процесса за счет повышения температуры выше $440^{\circ}C$ (рис. 5б).

Таким образом, молекулярная структура асфальтенов в зависимости от числа стадий превращений асфальтенов в реакционной среде при гидроконверсии, как и при различных температурах процесса, изменяется дискретно и проходит через стадии переходных состояний (ПС). Первое ПС соответствует условиям нулевого цикла пре-

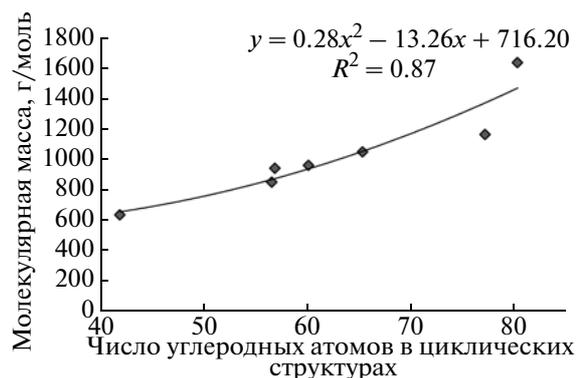


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы (ММ) асфальтенов от содержания углеродных атомов в составе циклических структур молекул $C_{ц}$ (ароматических C_a и нафтеновых C_n).

вращений асфальтенов исходного гудрона в условиях процесса без рисайкла (P-0), второе – при проведении более 4-х циклов превращений компонентов сырья (на границе от P-3 до P-4).

При различных способах повышения глубины превращения сырья момент, при котором изменения молекулярной структуры асфальтенов проходят через стадии ПС, связан с достижением определенной степени превращения гудрона в условиях процесса. Изменения структурных параметров молекул асфальтенов на каждой стадии ПС обусловлены преобладанием характерных реакций, которые подобны как при варьировании времени пребывания компонентов гудрона в системе гидроконверсии, так и при изменении температуры процесса – в 1-ом ПС отмечена высокая скорость реакций деалкилирования, во 2-ом ПС наблюдается значительный рост реакций крекинга циклических структур.

Вместе с тем наблюдаются существенные различия структурных превращений асфальтенов в ходе гидроконверсии с рециркуляцией вакуумного остатка дистилляции гидрогенизата и в ходе изменения температуры гидроконверсии. Так, проведение нескольких стадий превращений компонентов гудрона в реакционной среде позволяет изменять молекулярную массу и структурные параметры асфальтенов, главным образом, за счет преобладания реакций деструкции циклических структур с разрывом связей углерод – гетероатом (S, N, O), в т.ч. и наиболее устойчивых, низкоактивных гетероатомных ароматических фрагментов, при сохранении высокой скорости реакций деалкилирования. В то же время при различных температурах процесса отмечена устойчивость конденсированного ароматического блока – сохранение числа ароматических колец в его составе на всем интервале варьирования данного параметра.

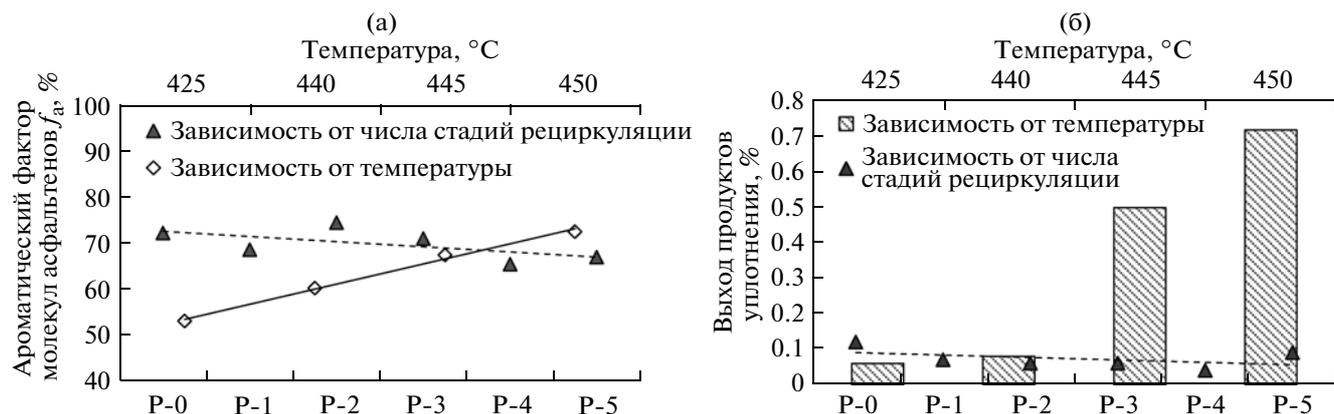


Рис. 5. Зависимость величины ароматического фактора молекул асфальтенов (а) и выхода продуктов уплотнения (б) от температуры процесса и от числа циклов превращений (стадий рециркуляции) компонентов гудрона в системе гидроконверсии.

Аналогично при варьировании числа циклов превращений в системе гидроконверсии величина ароматического фактора f_a молекул асфальтенов изменяется в узком диапазоне и чем выше число стадий рециркуляции компонентов гудрона, тем ниже ароматичность молекул, в то время как при повышении температуры гидроконверсии наблюдается равномерный и непрерывный рост ароматичности молекул при незначительном изменении числа ароматических колец.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки, уникальный идентификатор: RFMEFI60714X0052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Absi-Halabi M., Stanislaus A., Trimm D.L. // Applied Catalyst A: General. 1991. V. 72. № 2. P. 193.
2. Furimsky E., Massoth F. E. // Catalysis Today. 1999. V. 52. № 4. P. 381.
3. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 1.
4. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // Химический журнал. Сентябрь 2009. С. 34.
5. Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Яковенко Т.В. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 17. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 16.
6. Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Яковенко Т.В. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 435. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 426.
7. Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.Kh. // Advances in Colloid and Interface Science. 2013. V. 197–198. P. 132.
8. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. М.: Наука. 2012. 222 с.
9. Магомадов Э.Э. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Москва. 2014. 24 с. ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН).
10. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 450. // Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 450.
11. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 460. // Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 460.
12. Зайцева О.В., Магомадов Э.Э., Кадиев Х.М., Чернышева Е.А., Капустин В.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 349. // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 309.
13. Гринько А.А. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Томск. 2011. 26 с. Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН).
14. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Из-во ЛГУ 1980. 172 с.
15. Ali S.A. // Petrol. Science and Technology. 2007. V. 25. № 7. P. 841.