

УДК 665.637:66.09

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОСФЕР ЗОЛ ТЭЦ И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

© 2020 г. М. А. Копытов^{1, *}, С. В. Бояр¹, М. В. Можайская¹

¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск, 634055 Россия

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

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Исследованы термические превращения компонентов нефтяного остатка (температура кипения выше 350°C) тяжелой высоко парафинистой нефти Зуунбаян (Монголия) в присутствии ферросфер зол ТЭЦ и подсолнечного масла. Использование добавок позволило получить дополнительное количества дистиллятных фракций (НК–360°C). Изучены физико-химические характеристики и состав получаемых продуктов. Проведено сравнение структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов исходного нефтяного остатка и продуктов его термической конверсии в присутствии подсолнечного масла и ферросфер зол ТЭЦ. Присутствие подсолнечного масла и ферросфер приводит к снижению молекулярной массы молекул смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза. В молекулах смолисто-асфальтеновых компонентов снижается число нафтеновых и парафиновых атомов углерода, при этом доля ароматических атомов заметно возрастает.

Ключевые слова: нефтяной остаток, растительное масло, ферросферы, термоллиз, каталитический крекинг, смолисто-асфальтеновые компоненты, структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

DOI: 10.31857/S0028242120030107

Постоянный рост потребления углеводородов (УВ), вынуждает к использованию альтернативных источников сырья и поиску способов увеличения глубины переработки нефтяного сырья. Одним из способов решения проблемы является вовлечение в переработку возобновляемого сырья, например растительного масла.

Интерес к использованию масел в качестве альтернативного источника углеводородного сырья неуклонно растет. Однако, большинство работ [1–13] рассматривают проблемы переэтерификации растительных масел в различных условиях для получения метиловых или этиловых эфиров жирных кислот – основного компонента биодизеля.

Актуальным является совместная переработка нефтяных остатков и растительных масел. Авторами [14–17] было показано, что совместная термическая переработка растительных масел и нефтяных остатков позволяет снизить выход коксоподобных продуктов и увеличить выход топливных фракций. В публикациях высказывается предположение, что растительные масла могут влиять на направленность превращения смолисто-асфаль-

теновых компонентов [14, 15]. Однако в данных работах не указывается направленность и особенности термических превращений смолисто-асфальтеновых компонентов, содержание которых может достигать от 20 до 50 мас. % в тяжелом нефтяном сырье. Данные компоненты во многом определяют реакционную способность и физико-химические свойства тяжелого сырья, а так же препятствуют использованию каталитических процессов.

В нашей работе [18] был изучен состав продуктов совместного термоллиза нефтяного остатка и подсолнечного масла. Непредельные соединения подсолнечного масла, например триглицериды олеиновой и линолевой жирных кислот, могут препятствовать реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов, которые образуются при деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов в процессе крекинга тяжелого нефтяного сырья, тем самым замедляя образование коксоподобных продуктов [14, 15, 18].

Ранее нами была показана возможность использования каталитических добавок на основе магнитных ферросфер зол ТЭЦ, которые более

Таблица 1. Физико-химические характеристики нефтяного остатка [18]

Показатели	Значения
Плотность, кг/м ³	895.2
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	Нет свободного истечения
Температура застывания, °C	63.0
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	6.35
Средняя молекулярная масса, а. е. м.	550
Элементный состав, мас. %:	
С	86.91
Н	11.12
S	0.10
N	0.72
О	1.15
Н/С	1.52
Содержание, мас. %	
– <i>n</i> -алканов	26.40
– твердых парафинов	15.71
Компонентный состав, мас. %:	
– масел	74.1
– смол	25.5
– асфальтенов	0.4
Начало кипения, °C	>350

чем на 85 мас. % состоят из оксидов железа, для переработки нефтяных остатков [19–21]. В получаемых продуктах увеличивалось содержание светлых фракций и снижалось содержание смолисто-асфальтеновых компонентов.

Соединения железа могут проявлять активность не только в отношении нефтяного сырья [22–27], но и в отношении растительных масел [24, 28–30].

Цель работы – исследование совместного влияния добавок подсолнечного масла и ферросфер зол ТЭЦ на состав продуктов термоллиза нефтяного остатка и на структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов.

В данной статье впервые представлено исследование совместного влияния добавок подсолнечного масла и ферросфер зол ТЭЦ на выход и структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов продуктов термоллиза нефтяного остатка тяжелой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны: остаток тяжелой нефти месторождения Зуунбаян (Монголия) и подсолнечное масло. Определение их физико-химических характеристик выполнено по стандартным и опубликован-

ным в литературе методикам, данные представлены в табл. 1 и 2.

Нефтяной остаток (НО) был получен в процессе атмосферно-вакуумного фракционирования (отобраны фракции, выкипающие до 350°C), он характеризуется высоким содержанием смол (25.5 мас. %), *n*-алканов (26.4 мас. %) и низким содержанием асфальтенов и серы [18]. Данное сырье имеет высокий показатель коксуемости по Конрадсону – 6.35 мас. % (табл. 1), что осложняет его переработку с использованием традиционных каталитических систем. Возможным способом использования подобного сырья может являться его термическая переработка в присутствии “крекинг-добавок” [18].

В качестве “крекинг-добавки”, как и в предыдущей работе [18], использовали подсолнечное масло в количестве до 8.0 мас. % на реакционную смесь. Характеристики подсолнечного масла представлены в табл. 2 [18].

В качестве каталитической добавки использовались ферросферы (ФС), выделенные из летучей золы от пылевидного сжигания бурого угля марки Б2 Канско-Ачинского бассейна, описанные в работах [8–10]: фракция – 0.4 + 0.2 мм, насыпная плотность $\rho = 1.87 \text{ г/см}^3$, химический состав (мас. %) – 85.20 Fe₂O₃, 8.69 CaO, 4.00 SiO₂, 1.90 Al₂O₃, осталь-

Таблица 2. Характеристики подсолнечного масла [18]

Показатели	Значения
Плотность при 20°C, кг/м ³	920.7
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	63.68
Иодное число, г I ₂ /100 г	134.02
Кислотное число, мг КОН/г	0.79
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	0.32
Зольность, мас. %	0.014
Элементный состав, мас. %:	
С	77.56
Н	10.70
N	0.49
О	11.25
S	0.01
Содержание жирных кислот, мас. %*	
пальмитиновая (C16:0)	6.0
стеариновая (C18:0)	4.4
олеиновая (C18:1)	12.3
линолевая (C18:2)	61.5
Общее содержание жирных кислот, мас. %	84.2

* В скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей в молекуле кислоты.

ное MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, SO₃. Удельная поверхность ФС составляет 0.22 м²/г [20].

По данным рентгенофазового анализа (РФА) ферросферы серии S1 в исходном состоянии представлены ферритовой шпинелью (64.7%) с параметром $a = 8.3959(2) \text{ \AA}$ и гематитом (10.1%) с параметрами $a = 5.0340(5) \text{ \AA}$, $c = 13.748(1) \text{ \AA}$, остальное составляют рентгеноаморфный остаток (23.8%) и кварц [31]. Значения параметров решеток железооксидных фаз близки к таковым для стехиометрических магнетита ($a = 8.3960 \text{ \AA}$) [32] и гематита ($a = 5.0356 \text{ \AA}$, $c = 13.7489 \text{ \AA}$) [33]. Перед крекингом ФС прокаливали на воздухе 2 ч при 800°C, как и в наших предыдущих работах, для перевода магнетита в гематит [20, 21, 31, 34]. После прокаливании фаза феррошпинели на ~90% окисляется до гематита [20, 21].

Крекинг образцов проводили в автоклаве объемом 12 см³, оснащенный карманом для термопары, краном высокого давления и манометром. В реактор загружали 6.5 г сырья, герметично закрывали и продували аргоном, эксперимент проводили при температуре 435°C, в течении 1 ч. Описание эксперимента по крекингу и анализу

продуктов подробно приведено в наших предыдущих работах [18, 21, 34].

В работе представлены данные исследования продуктов термолитического разложения исходного нефтяного остатка [18], а также исходного подсолнечного масла [18]. Полученные данные сравнены с характеристиками продуктов термолитического разложения смесей: нефтяного остатка и ФС в соотношении 90.0/10.0 мас. % [35]; нефтяного остатка и подсолнечного масла в соотношении 92.0/8.0 мас. % [18]; подсолнечного масла и ФС в соотношении 90.0/10.0 мас. %; нефтяного остатка, подсолнечного масла и ФС в соотношении 82.8/7.2/10.0 мас. %.

Определение выхода дистиллятных фракций в продуктах термолитического разложения проводили методом термogravиметрического анализа, как в наших предыдущих работах [19, 21, 36, 37].

Для смол и асфальтенов, выделенных из исходного мазута и продуктов термолитического разложения, был проведен структурно-групповой анализ (СГА), в основе которого лежит методика, разработанная в ИХН СО РАН и основанная на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молярных масс и данных ПМР-спектроскопии [38–40].

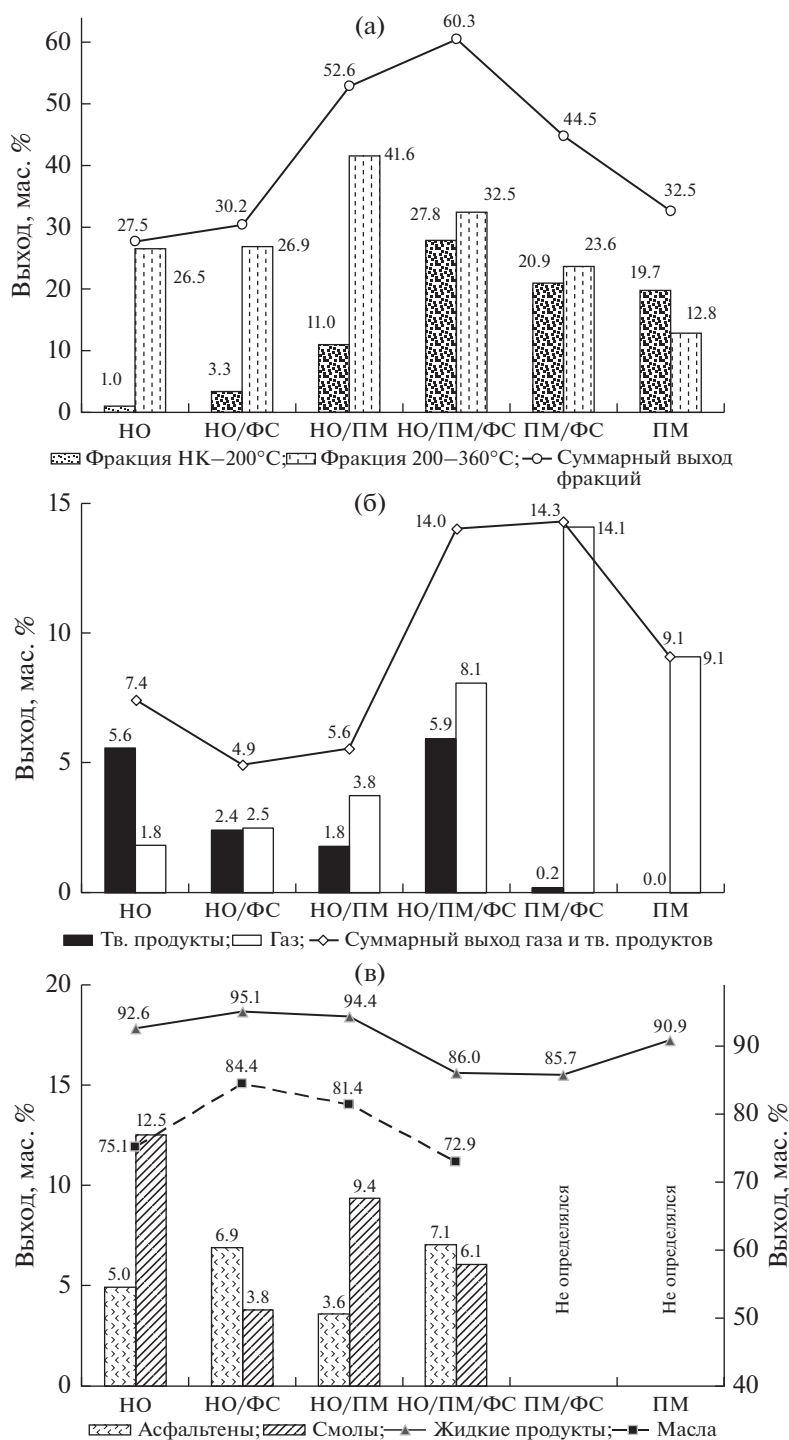


Рис. 1. Состав продуктов термолиты в зависимости от состава сырьевой смеси: а – выход топливных фракций; б – выход твердых и газообразных продуктов; в – выход и состав жидких продуктов. НО – нефтяной остаток; ПМ – подсолнечное масло; ФС – ферросферы зол ТЭЦ; Состав смеси: НО/ФС = 90.0 : 10.0 мас. %; НО/ПМ = 92.0/8.0 мас. %; ПМ/ФС = 90.0/10.0 мас. %; НО/ПМ/ФС = 82.8/7.2/10.0 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход фракций НК–360°C в продуктах термолиты в расчете на исходное сырье представлен на рис. 1а. Сравниваются данные состава продуктов

термолиты исходного нефтяного остатка [18, 35], подсолнечного масла [18], и смесь нефтяного остатка с подсолнечным маслом [18] без ФС и в присутствии ФС.

Использование ФС при термоллизе исходного подсолнечного масла приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций с 32.5 до 44.5 мас. %. Выход увеличивается за счет фракций с температурами кипения 200–360°C, их доля возрастает в 1.8 раза по сравнению с крекингом без добавок ФС. Возможно, состав дизельных фракций пополняется продуктами декарбоксилирования олеиновой и линоленовой кислоты с длиной цепи C₁₇.

Добавка ФС при термоллизе нефтяного остатка приводит к увеличению выхода бензиновых фракций с 1.0 до 3.3 мас. %, доля дизельных фракций остается фактически неизменной. Введение ФС при термоллизе смеси ПМ и нефтяного остатка (рис. 1а), позволяет увеличить выход дистиллятных фракций с 52.6 до 60.3 мас. %, при этом более чем в 2.5 раза возрастает доля бензиновых фракций с 11.0 до 27.8 мас. %, но несколько снижается доля дизельных фракций с 41.6 до 32.5 мас. %. Увеличение выхода дистиллятных фракций указывает на то, что, присутствие ФС приводит к изменению направленности термических превращений, как компонентов ПМ, так и нефтяного остатка. Введение ФС сказывается на фракционном составе продуктов термоллиза исходного ПМ и его смеси с нефтяным остатком.

Наиболее заметно выход дистиллятных фракций коррелирует с выходом газообразных продуктов. Выход газообразных и твердых продуктов термоллиза в присутствии ФС представлен на рис. 1б. При термоллизе подсолнечного масла с ФС увеличивается выход газообразных продуктов с 9.1 до 14.3 мас. %, выход твердых продуктов составляет менее 0.2 мас. %.

Выход газообразных продуктов при термоллизе в присутствии ФС смеси нефтяного остатка и подсолнечного масла возрастает с 3.8 до 8.1 мас. % (рис. 1б). Это объясняется как активным разрушением компонентов подсолнечного масла в присутствии ФС (в том числе реакции декарбонилирования и декарбоксилирования кислот), так и деструкцией компонентов нефтяного остатка. Содержание твердых продуктов возрастает с 1.8 до 5.9 мас. %.

При термоллизе исходного нефтяного остатка введение ФС, приводит к увеличению выхода газообразных продуктов в 1.4 раза, а выход твердых продуктов снижается в 2.3 раза. Снижение выхода твердых продуктов, объясняется сорбцией смолисто-асфальтеновых компонентов оксидами железа (основные компоненты ФС), что замедляет коксообразование.

Анализ состава продуктов крекинга (рис. 1в) показывает, что при термоллизе нефтяного остатка в присутствии ФС выход смол снижается почти в 3.3 раза (с 12.5 до 3.8 мас. %), а выход асфальтенов возрастает в 1.4 раза. Введение ФС в смесь нефтяного остатка и подсолнечного масла также влияет на выход смол, их содержание со-

кращается более чем в 1.5 раза (с 9.4 до 6.1 мас. %) и почти в 2 раза увеличивает выход асфальтенов (с 3.6 до 7.1 мас. %). Уменьшение выхода смол объясняется тем, что ФС инициируют их деструкцию, в том числе с образованием асфальтенов и затем твердых продуктов (“кокс”) [21].

Меньший эффект в снижении доли смол в продуктах каталитического крекинга смеси НО и подсолнечного масла может быть связан с адсорбционной компонентами масел, например, триглицеридов жирных кислот или самих жирных кислот, которые образуются при разрушении триглицеридов на ФС. Известно, что оксиды переходных металлов и в частности оксиды железа могут адсорбировать на себе смолы и асфальтены [41–44] и другие полярные соединения. Адсорбированные компоненты ПМ способны частично блокировать активные центры ФС, а затем сами могут подвергаться термокatalитическим превращениям.

Анализ газообразных продуктов крекинга представлен в табл. 3. В газообразных продуктах крекинга подсолнечного масла преобладает монооксид углерода и углекислый газ, что подтверждает протекание реакции декарбоксилирования и декарбонилирования. При этом отмечается более высокое содержание водорода (в сравнении с газообразными продуктами термоллиза нефтяного остатка) и в 4 раз – более низкое содержание метана.

Крекинг подсолнечного масла в присутствии ФС приводит к заметному увеличению выхода метана, углекислого газа и этилена. Увеличение доли оксидов углерода объясняется как окислительной [25], так и их каталитической активностью оксидов железа [45].

При совместном крекинге нефтяного остатка и ПМ в газообразных продуктах увеличивается выход СО и СО₂, алканов и алкенов C₁–C₄. На качественный и количественный состав газообразных продуктов при совместном термоллизе нефтяного остатка и подсолнечного масла так же влияют добавки ФС, в присутствии которых существенно увеличивается выход метана.

Бензиновые фракции продуктов термоллиза исходного ПМ главным образом представлены *n*-алканами и *изо*-алканами. Также стоит отметить высокое содержание ароматических УВ и олефинов. Из литературных данных [15, 46] известно, что растительные масла при высоких температурах способны образовывать ароматические соединения. При термоллизе подсолнечного масла в присутствии ФС заметно увеличивается выход *n*-алканов и нафтен (в пересчете на исходное сырье), но снижается выход *изо*-алканов.

При термоллизе смеси подсолнечного масла и нефтяного остатка в присутствии ФС выход бензиновых фракций увеличивается главным образом за счет *изо*-алканов и *n*-алканов, содержание

Таблица 3. Состав бензиновой фракции НК–200°С и газообразных продуктов*

Компоненты	Состава исходной сырьевой смеси					
	НО	НО/ФС	НО/ПМ	НО/ПМ/ФС	ПМ/ФС	ПМ
Состав бензиновой фракции НК–200°С, мас. %						
<i>n</i> -Алканы	0.36	1.30	4.11	12.09	10.72	7.60
<i>изо</i> -Алканы	0.20	0.49	1.54	5.00	1.59	4.00
Арены	0.12	0.46	1.39	3.14	2.28	2.68
Нафтены	0.16	0.49	1.99	3.00	2.68	1.26
Олефины	0.10	0.42	1.11	2.53	2.76	2.66
Не определено	0.07	0.14	0.85	2.03	0.88	1.50
Общий выход бензиновых фракций в расчете на исходное сырье, мас. %	1.00	3.30	11.00	27.80	20.90	19.70
Содержание газообразных компонентов, мас. %						
H ₂	0.01	0.01	0.02	0.03	0.06	0.04
СО	0.01	0.02	0.21	0.27	2.68	2.14
СО ₂	0.08	0.11	0.32	0.71	7.61	3.34
СН ₄	1.07	0.88	1.52	4.62	0.69	0.37
С ₂ Н ₄	0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.01
С ₂ Н ₆	0.22	0.43	0.46	0.69	1.03	0.65
С ₃ Н ₈	0.19	0.57	0.65	0.84	0.82	0.77
С ₃ Н ₆	0.04	0.05	0.09	0.25	0.21	0.25
Алканы С ₄	0.10	0.28	0.25	0.08	0.53	0.65
Алкены С ₄	0.02	0.03	0.07	0.07	0.09	0.06
С ₅ –С ₅₊	0.05	0.10	0.17	0.49	0.33	0.82
Общий выход газообразных продуктов в расчете на исходное сырье, мас. %	1.80	2.50	3.79	8.10	14.10	9.10

*НО – нефтяной остаток; ПМ – подсолнечное масло; ФС – ферросферы зол ТЭЦ. Состав смеси: НО/ФС = 90.0 : 10.0 мас. %; НО/ПМ = 92.0/8.0 мас. %; ПМ/ФС = 90.0/10.0 мас. %; НО/ПМ/ФС = 82.8/7.2/10.0 мас. %.

которых увеличивается почти в 3 раза. И более чем в 2 раза увеличивается выход олефинов. Высокое содержание олефинов в бензиновых фракциях будет требовать их дальнейшей каталитической переработки для получения конечных товарных продуктов.

Представляло интерес исследовать структурно-групповые характеристики смолисто-асфальтеновых компонентов продуктов термоллиза нефтяного остатка в присутствии ФС и подсолнечного масла. Структурно-групповые характеристики асфальтенов и смол НО и продуктов крекинга представлены в табл. 4 и 5 соответственно.

Асфальтены исходного нефтяного остатка имеют молекулярную массу ММ = 1800 а. е. м., среднее число структурных блоков в молекуле $m_a = 3.3$ (табл. 4) [47]. В усредненной молекуле содержится 129 атомов С, 47 из которых принадлежат ароматическим циклам (С_а), 26 – насыщен-

ным циклам (С_н) и 56 – алифатическим фрагментам (С_п) [47]. Количество ароматических колец (К_а) в молекуле – 11, насыщенных (К_н) ~ 6. Большая часть атомов С представлена алифатическими фрагментами ($f_p = 43.2$), нежели кольцевыми ($f_a = 36.1$ и $f_n = 20.7$). В среднем структурном блоке имеется пять колец (К_о^{*}), два из которых являются насыщенными (К_н), а три ароматическими (К_а^{*}), в алкильных фрагментах (С_п^{*}) около 17 атомов углерода [47].

В результате термоллиза НО значительно уменьшается молекулярная масса получаемых асфальтенов с 1800 до 545 а. е. м.; количества атомов углерода снижается с 129.45 до 39.40, атомов водорода – с 178.39 до 45.42. Общее число колец (К_о) сокращается с 17.8 до 11.6 в средней молекуле. Почти в 25 раз сокращается число атомов в алкильных фрагментах (С_п) с 55.9 до 2.2. Также умень-

Таблица 4. Структурно-групповые характеристики асфальтенов

	Асфальтены				
	исходный НО	продукты термоллиза			
		НО	НО/ФС	НО/ПМ	НО/ПМ/ФС
Средняя молекулярная масса, а. е. м.					
ММ	1800	545	1400	502	339
Число атомов в средней молекуле					
С	129.45	39.40	100.68	35.90	24.50
Н	178.39	45.42	114.44	32.70	28.10
N	2.46	0.43	0.83	0.70	0.30
S	0.06	0.04	0.06	0.10	0.20
O	1.91	1.20	3.93	1.50	0.40
Н/С	1.38	1.15	1.14	0.91	1.15
Кольцевой состав					
К _о	17.8	11.6	21.0	11.4	6.85
К _а	11.4	2.5	10.4	4.0	1.87
К _н	6.4	9.1	10.6	7.4	4.98
Распределение атомов С, %					
f _а	36.1	29.2	44.4	48.9	36.9
f _н	20.7	65.2	43.6	48.6	58.1
f _п	43.2	5.6	12.0	2.6	5.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
С _а	46.8	11.5	44.7	17.5	9.0
С _н	26.7	25.7	43.9	17.4	14.2
С _п	55.9	2.2	12.1	0.9	1.2
С _α	13.8	5.4	12.8	6.0	3.2
С _γ	8.3	2.2	4.0	0.9	1.2
Среднее число блоков в молекуле					
m _а	3.3	1.4	3.0	1.7	1.2
Параметры средних структурных блоков					
К _о *	5.4	8.4	6.9	6.7	5.6
К _а *	3.5	1.8	3.4	2.4	1.5
К _н *	1.9	6.6	3.5	4.3	4.1
С*	39.1	28.5	33.1	21.1	20.0
С _а *	14.1	8.3	14.7	10.3	7.4
С _н *	8.1	18.6	14.4	10.2	11.6
С _п *	16.9	1.6	4.0	0.5	1.0
С _α *	4.2	3.9	4.2	3.5	2.6
С _γ *	2.5	1.6	1.3	0.5	1.0

Таблица 5. Структурно-групповые характеристики смол

	Смолы				
	исходный НО	продукты термоллиза			
		НО	НО/ФС	НО/ПМ	НО/ПМ/ФС
Средняя молекулярная масса, а. е. м.					
ММ	850	790	640	699	402
Число атомов в средней молекуле:					
С	55.67	55.20	44.20	46.70	28.10
Н	80.87	73.70	53.30	46.00	29.70
N	0.82	0.60	0.50	0.80	0.60
S	0.12	0.05	0.04	0.10	0.03
O	5.33	2.60	3.00	5.00	1.60
Н/С	1.45	1.34	1.21	0.99	1.06
Кольцевой состав					
К _о	7.5	12.8	13.4	11.2	7.8
К _а	3.6	2.8	2.0	5.8	2.8
К _н	3.9	10.0	11.3	5.4	5.0
Распределение атомов С, %					
f _а	25.6	21.4	19.6	51.5	43.3
f _н	29.1	72.7	75.1	43.1	52.7
f _п	45.3	6.0	5.4	5.4	4.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле					
С _а	14.2	11.8	8.6	24.1	12.2
С _н	16.2	40.1	33.2	20.1	14.8
С _п	25.2	3.3	2.4	2.5	1.1
С _α	6.2	5.6	4.6	6.9	5.3
С _γ	4.3	3.3	2.4	2.5	1.1
Среднее число блоков в молекуле					
m _а	1.6	1.4	1.3	2.0	1.4
Параметры средних структурных блоков					
К _о [*]	4.6	8.8	10.5	5.5	5.4
К _а [*]	2.2	1.9	1.6	2.9	1.9
К _н [*]	2.4	6.9	8.9	2.6	3.4
С [*]	33.9	38.2	34.9	23.0	19.4
С _а [*]	8.7	8.2	6.8	11.8	8.4
С _н [*]	9.9	27.7	26.2	9.9	10.2
С _п [*]	15.4	2.3	1.9	1.2	0.8
С _α [*]	3.8	3.9	3.6	3.4	3.7
С _γ [*]	2.6	2.3	1.9	1.2	0.8

шилось число структурных блоков m_a с 3.3 до 1.4, при этом несколько увеличивается содержание насыщенных колец (K_n^*) с 1.9 до 6.6.

При совместном термоллизе нефтяного остатка и ПМ молекулярная масса получаемых асфальтенов снижается с 545 (при термоллизе без добавок ПМ) до 502 а. е. м., количество атомов углерода – с 39.40 до 35.9, атомов водорода – с 45.42 до 32.7, число насыщенных колец (K_n) – с 9.1 до 7.4. При этом возрастает доля ароматических атомов С (f_a : с 29.19 до 48.87) и среднее число блоков (m_a) с 1.38 до 1.70.

Добавление ФС в процессе термоллиза смеси нефтяного остатка и ПМ приводит к образованию асфальтенов с молекулярной массой около 339 а. е. м. Число атомов углерода в средней молекуле асфальтенов сокращается с 35.9 до 24.5, атомов водорода – с 32.7 до 28.1, общего количества колец (K_o) – с 11.4 до 6.85, ароматических (K_a) – с 4.0 до 1.9, насыщенных (K_n) – с 7.4 до 5.0. Меняется и распределение атомов углерода: снижается доля ароматических (C_a) с 17.5 до 9.0 и насыщенных (C_n) с 17.4 до 14.2, но повышается доля алифатических фрагментов (C_n) с 0.9 до 1.2.

Смоли исходного нефтяного остатка имеют молекулярную массу $MM = 850$ а. е. м., среднее число структурных блоков в молекуле $m_a = 1.6$ [47]. В усредненной молекуле содержится 56 атомов С, 14 из которых принадлежат ароматическим кольцам (C_a), 16 – насыщенным кольцам (C_n) и 25 – алифатическим фрагментам (C_n) [47]. Количество ароматических (K_a) и насыщенных (K_n) колец в молекуле по 4 [47]. Большая часть атомов углерода представлена алифатическими фрагментами ($f_n = 45.3$). В среднем структурном блоке имеется большое количество алкильных фрагментов (C_n^*) с общим числом атомов углерода около 15 [47].

В смолах, выделенных из продуктов термоллиза (без добавок ФС и подсолнечного масла), уменьшается молекулярная масса (с 850 до 790 а. е. м.), число атомов в средней молекуле снижается с 55.6 до 55.2, водорода с 80.9 до 73.7, среднее число блоков в молекуле (m_a) с 1.64 до 1.45. При этом образуется большое количество насыщенных колец (K_n), число которых повышается с 3.9 до 10.0 и немного снижается число ароматических (K_a) с 3.6 до 2.8.

Добавление ПМ в процессе термоллиза способствует деструкции молекул смол, их молекулярная масса уменьшается с 790 до 699 а. е. м. Уменьшается число атомов углерода в средней молекуле с 55.2 до 46.7, водорода – с 73.7 до 46.0, количество колец (K_o) – с 12.8 до 11.2, (K_n) – с 10.0 до 5.4. Совместный термоллиз нефтяного остатка, под-

солнечного масла и ФС наиболее сильно влияет на структуру смол. Молекулярная масса снижается с 699 до 402 а. е. м., число атомов углерода в средней молекуле сокращается с 46.7 до 28.1, водорода – с 46.0 до 29.7, среднее число блоков в молекуле (m_a) – с 2.03 до 1.44.

ВЫВОДЫ

Введение ФС зол ТЭЦ в смесь нефтяного остатка и подсолнечного масла позволяет более чем в 2.5 раза увеличить выход бензиновых фракций, но несколько сокращается выход фракций с $T_{кип} > 200^\circ\text{C}$. При этом в продуктах термоллиза снижается доля смол и возрастает содержание асфальтенов, твердых и газообразных продуктов (в сравнении с термоллизом без феррофер). Это возможно объяснить тем, что ферратит, содержащийся в ФС, может инициировать термическую деструкцию углеводородных компонентов и смол нефтяного остатка, а также компонентов растительного масла.

Присутствие подсолнечного масла и ФС в процессе термоллиза нефтяного остатка приводит к снижению молекулярной массы молекул смол и асфальтенов, выделенных из продуктов термоллиза. В молекулах смолисто-асфальтеновых компонентов снижается число нафтеновых и парафиновых атомов углерода, при этом доля ароматических атомов заметно возрастает. Это объясняется тем, что подсолнечное масло и его компоненты, образующиеся при термоллизе, могут влиять на направленность превращений смолисто-асфальтеновых компонентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Копытов Михаил Александрович <https://orcid.org/0000-0002-8912-9251>

Бояр Станислав Витальевич <https://orcid.org/0000-0001-9845-6281>

Можайская Марина Владимировна <https://orcid.org/0000-0002-8598-1746>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tangu A., Pulidindi I.N., Perkas N., Gedanken A.* // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 224. P. 333.
2. *Rahman M.T., Hainin M.R., Bakar W.A.W.A.* // *Constr. Build. Mater.* 2017. V. 150. P. 95.
3. *Muciño G.G., Romero R., Ramírez A., Martínez S.L., Baeza-Jiménez R., Natividad R.* // *Fuel.* 2014. V. 138. P. 143.
4. *Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П., Булучевская Л.А.* // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 6. С. 422.
5. *Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П.* // *Катализ в промышленности.* 2013. № 6. С. 61.
6. *Attia A.M.A., Hassaneen A.E.* // *Fuel.* 2016. V. 167. P. 316.
7. *Hong I.K., Jeon H., Kim H., Lee S.B.* // *J. Industrial and Engineering Chemistry.* 2016. V. 42. P. 107.
8. *Tran T.T.V., Kaiprommarat S., Kongprarakul S., Reubroycharoen P., Guan G., Nguyen M.H., Samart C.* // *Waste Management.* 2016. V. 52. P. 367.
9. *Maneering T., Kawi S., Dai Y., Wang C.H.* // *Energy Conversion and Management.* 2016. V. 123. P. 487.
10. *Tan Y.H., Abdullah M.O., Nolasco-Hipolito C., Taufiq-Yap Y.H.* // *Applied Energy.* 2015. V. 160. P. 58.
11. *Gupta A.R., Yadav S.V., Rathod V.K.* // *Fuel.* 2015. V. 158. P. 800.
12. *Mahesh S.E., Ramanathan A., Begum K.M.S., Narayanan A.* // *Energy Conversion and Management.* 2015. V. 91. P. 442.
13. *Pukale D.D., Maddikeri G.L., Gogate P.R., Pandit A.B., Pratap A.P.* // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2015. V. 22. P. 278.
14. *Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И.* // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 3. С. 241.
15. *Тимошкина М.А., Юсевич А.И., Михаленок С.Г., Прокопчук Н.Р.* // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 2. С. 113.
16. *Тимошкина М.А., Юсевич А.И.* // *Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология.* 2012. № 1. № 4. С. 234.
17. *Юсевич А.И., Тимошкина М.А.* // *Химия и технология топлив и масел.* 2013. № 3. С. 3.
18. *Копытов М.А., Boyar S.V., Golovko A.K.* // *AIP Conference Proceedings – AIP Publ.* 2018. V. 2051. № 1. P. 020131.
19. *Копытов М.А., Dmitriev D.E., Golovko A.K.* // *ACS National Meeting Book of Abstracts.* 2009. P. 1155.
20. *Копытов М.А., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G.* // *Petroleum Chemistry.* 2013. V. 53. № 1. P. 14.
21. *Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G.* // *Catalysis in Industry.* 2015. V. 7. № 4. P. 293.
22. *Wang D., Jin L., Li Y., Yao D., Wang J., Hu H.* // *Energy.* 2018. V. 162. P. 542.
23. *Wang D., Jin L., Li Y., Wei B., Yao D., Hu H.* // *Fuel.* 2019. V. 239. P. 764.
24. *Ma Y., Wang Q., Sun X., Wu C., Gao Z.* // *Renewable Energy.* 2017. V. 107. P. 522.
25. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.* // *Fuel.* 2015. V. 159. P. 538.
26. *Wang D., Jin L., Li Y., Hu H.* // *Fuel.* 2017. V. 210. P. 803.
27. *Теляшев Э.Г., Журкин О.П., Везиров Р.Р., Ларионов С.Л., Имашев У.Б.* // *Химия твердого топлива.* 1991. Т. 33. № 5. С. 57.
28. *Gan S., Ng H.K., Ooi C.W., Motala N.O., Ismail M.A.F.* // *Bioresource Technology.* 2010. V. 101. № 19. P. 7338.
29. *Mengyu G.A.N., Deng P.A.N., Li M.A., En Y.U.E., Jianbing H.O.N.G.* // *Chinese J. Chemical Engineering.* 2009. V. 17. № 1. P. 83.
30. *Patil P., Deng S., Rhodes J.I., Lammers P.J.* // *Fuel.* 2010. V. 89. № 2. P. 360.
31. *Sharonova O.M., Anshits N.N., Solovyov L.A., Salanov A.N., Anshits A.G.* // *Fuel.* 2013. V. 111. p. 332.
32. International Center for Diffraction Data. ICDD PDF 19–629. www.icdd.com (accessed May 13, 2012).
33. International Center for Diffraction Data. ICDD PDF 33–664. www.icdd.com (accessed May 13, 2012).
34. *Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G.* // *Solid Fuel Chemistry.* 2013. V. 47. № 2. P. 114.
35. *Копытов М.А., Головки А.К.* // *Известия Томского политехнического университета.* 2009. Т. 315. № 3. С. 83.
36. *Копытов М.А., Головки А.К.* // *Russian J. Physical Chemistry B.* 2010. V. 4. № 8. P. 1228.
37. *Копытов М.А., Головки А.К.* // *Solid Fuel Chemistry.* 2013. V. 47. № 6. P. 370.
38. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия.* 1984. Т. 24. № 4. С. 450.
39. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия.* 1984. Т. 24. № 4. С. 443.
40. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия.* 1984. Т. 24. № 4. С. 460.
41. *Ko S., Huh C.* // *J. Petroleum Science and Engineering.* 2019. V. 172. P. 97.
42. *Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F., Pereira-Almao P.* // *Fuel.* 2012. V. 95. P. 257.
43. *Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A.* // *J. Dispersion Science and Technology.* 2018. V. 39. № 5. P. 711.
44. *Abu Tarboush B.J., Husein M.M.* // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 133. P. 120.
45. *Kalishyn Y.Y., Bychko I.B., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E.* // *Theoretical and Experimental Chemistry.* 2017. V. 53. № 3. P. 199.
46. *Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A.* // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2007. V. 72. № 1–2. P. 44.
47. *Kopytov M.A., Golovko A.K.* // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 1. P. 39.