

УДК 665.642.2665.642.3

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ КАРМАЛЬСКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2020 г. Н. Н. Свириденко<sup>1</sup>, \*, А. В. Восмериков<sup>1</sup>, М. Р. Аглиуллин<sup>2</sup>, Б. И. Кутепов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, 450075 Россия

\*E-mail: dark\_elf26@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 23.10.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Изучено влияние различных аморфных алюмосиликатов на состав продуктов крекинга тяжелой кармальской нефти (республика Татарстан) в реакторе-автоклаве. Показано, что добавки 0.5% алюмосиликатов с размером пор 70 Å и 1.0 мас. % Al–Si с размером пор 50 Å увеличивают деструкцию высокомолекулярных компонентов на 13–14% и выход фракций, выкипающих до 360°C, более чем на 20 мас. %. Выявлено, что масла обогащаются насыщенными и моноароматическими углеводородами (УВ). Установлено, что добавка аморфного алюмосиликата с размером пор 50 Å приводит к образованию асфальтенов коксоподобной структуры с низким атомным отношением Н/С = 0.75, а катализатор полностью закоксовывается. Выявлено, что использование аморфного алюмосиликата с размером пор 70 Å, приводит к образованию асфальтенов с меньшей молекулярной массой и атомным отношением Н/С = 0.96, а катализатор в меньшей степени подвергается отложению продуктов уплотнения.

*Ключевые слова:* тяжелая нефть, смолы, асфальтены, аморфный алюмосиликат, углеводороды, превращения

DOI: 10.31857/S0028242120030211

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. По разным оценкам запасы тяжелых нефтей и природных битумов на территории Российской Федерации составляют от 30 до 75 млрд тонн [1]. Переработка такого углеводородного сырья по классическим схемам является нерентабельной [2–4].

Одной из важнейших проблем, связанной с переработкой тяжелого углеводородного сырья (тяжелых нефтей, природных битумов, вакуумных дистиллятов и остаточных фракций), является высокое содержание в них смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и металлосодержащих компонентов [5, 6]. Разработка методов термокаталитической деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с получением дополнительных количеств светлых фракций без использования водорода позволит существенно повысить эффективность процессов переработки тяжелого углеводородного сырья и, как следствие, получать нефтепродукты с более низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных со-

единений и высоким содержанием дистиллятных фракций [7–11].

Для разработки эффективных термокаталитических способов и дальнейшего использования продуктов конверсии тяжелых видов нефтяного сырья необходимы знания о влиянии температуры, давления и катализаторов на деструкцию молекул смол и асфальтенов. Известно, что существенное влияние на активность и селективность катализаторов оказывают концентрация кислотных центров и текстурные характеристики. Наиболее часто используемыми катализаторами при переработке тяжелого углеводородного сырья являются аморфные алюмосиликаты [12, 13], цеолиты Y [14, 15] и их комбинации [13, 16]. Высокая кислотность цеолитов в процессе крекинга может способствовать увеличению выхода побочных продуктов, в частности “кокса”. Они находят наибольшее применение в промышленности вследствие сочетания их разумной цены и каталитических свойств [17]. Знания о влиянии температуры, давления и катализаторов на деструкцию молекул смол и асфальтенов важны для более глубокого понимания изменений, которые происходят в

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Показатели	Значения
Плотность, $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	956
Вязкость, $\nu^{20}$ , мм <sup>2</sup> /с	1609
Массовая доля S, %	3.7
Отношение Н/С	1.71
Содержание, мас. %	
Масла	70.3
Смола	24.5
Асфальтены	5.2
Фракционный состав, мас. %	
До 200°С	6.7
200–360°С	34.6
>360°С	58.7

**Таблица 2.** Характеристики исходных аморфных алюмосиликатов

Параметры	Al–Si-1	Al–Si-2
$D_{ср}$ , Å	50	70
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	500	600
$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	0.05	0.05
$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г	0.62	0.74
Мольное отношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	40
Слабые кислотные центры, мкмоль/г	110	387
Сильные кислотные центры, мкмоль/г	60	190
Суммарная концентрация кислотных центров, мкмоль/г	170	577

компонентах тяжелого углеводородного сырья в процессах термического и каталитического крекинга, и выбора оптимальных схем модернизации установок и определения режимов нефтеперерабатывающими предприятиями [18–21].

Цель данной работы – изучение влияния текстурных характеристик аморфных алюмосиликатов на состав продуктов крекинга тяжелой нефти.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила тяжелая кармальная нефть (республика Татарстан), основные физико-химические характеристики которой представлена в табл. 1. Сырье характеризуется высоким содержанием серы ( $S_0 = 3.7$  мас. %), низким содержанием дистиллятных фракций, выкипающих до 360°С (41.3 мас. %) и высоким

содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (более 30 мас. %).

**Катализаторы.** В качестве катализаторов использовались аморфные алюмосиликаты Al–Si-1 и -2, полученные в Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) методом золь-гель синтеза [22]; текстурные характеристики представлены в табл. 2. Выбор данных алюмосиликатов обусловлен предположением, что именно большой размер пор (50 и 70 Å) позволит увеличить глубину деструкции высокомолекулярных компонентов масел, смол и асфальтенов (размер молекул от 14 до 45 Å).

Характеристики пористой структуры катализатора были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматизированном газо-адсорбционном анализаторе ASAP 2020M Micromeritics. Количество рабочих адсорберов – 3, рабочий объем ампулы адсорбера – 3.5 см<sup>3</sup>, предел допускаемой погрешности температур ~10°С. Навеска образца для анализа составляла 0.2–0.3 г. Дегазацию образцов осуществляли в условиях вакуума при температуре 350°С в течение 2–4 ч. Расчет удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) исследуемого образца проводили с использованием одно- и многоточечного метода БЭТ в диапазоне относительных давлений 0.05 до 0.22 МПа. Объем пор ( $V_{микро}$  и  $V_{мезо}$ ) и их размер были определены из изотермы адсорбции-десорбции с использованием модели ВЈН (Barett–Joyner–Halenda) при относительном давлении  $P/P_0 = 0.99$ . Объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t-plot Хэлси.

Кислотные свойства исходных алюмосиликатов определяли методом температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на приборе Autosorb-1-C/TCD (Quantachrome Instruments, США), оборудованного детектором по теплопроводности. Навеску образца алюмосиликата (0.5 г) прокачивали в потоке кислорода при температуре 550°С в течение 3 ч, затем образец охлаждали в потоке инертного газа до 100°С, после чего проводили адсорбцию аммиака в проточном режиме в течение 10 мин. Физически адсорбированный аммиак удаляли вакуумированием при той же температуре в течение 2 ч. Сигналы ТПД записывали в температурном интервале от 100 до 550°С при скорости нагрева 10°С/мин в потоке гелия (36 мл/мин).

**Крекинг.** Крекинг тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса нефти, загружаемой в реактор, составляла 7 г. В ранее проделанных работах мы определили оптимальные условия крекинга – 450°С в течение 100 мин [23]. Нефть с катализатором предварительно смешивали и помещали в реактор, количество Al–Si-1 и -2 варьировали от 0.5 до 5.0% от массы нефти. Оптимальное количество катализа-

тора определяли по выходу светлых фракций и степени деструкции смол и асфальтенов.

При проведении экспериментов фиксировали массу реактора без образца и массу подготовленного к крекингу реактора с образцом. После проведения термической обработки тяжелой нефти выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. После удаления жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после рассматривалась как масса твердых продуктов (“кокс”) на поверхности реактора. Количество кокса на катализаторе определяли методом термогравиметрии. Содержание кокса в жидких продуктах определяли при анализе вещественного состава как продукт, который не смывается хлороформом с фильтра.

**Определение компонентного состава жидких продуктов.** Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета отмывали *n*-гексаном от масел и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянной массы.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизованному образцу, отгоняли растворитель и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 15), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы — смесью этанола и бензола (1 : 1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянной массы определяли соответственно содержание масел и смол.

**Определение фракционного состава жидких продуктов.** Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м × 0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель — гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки — 15°C/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК—200) и дизельную (200—360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси C<sub>8</sub>—C<sub>40</sub> SIGMA Aldrich.

**Определение группового состава масел.** Групповой углеводородный состав масел исходного сырья и продуктов его крекинга устанавливали методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II степени активности по Брокману [24]. Хроматографическую колонку размером 75 × 1.8 см заполняли сорбентом “мокрым” способом в соотношении образец : сорбент = 1 : 80 по массе. Навеску образца смешивали с *n*-гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Фракции насыщенных, моно- и биароматических УВ выделяли *n*-гексаном, триароматические УВ элюировали смесью гексан : бензол (3 : 1 по объему), а полиароматические УВ — смесью спирт : бензол (1 : 1 по объему). Контроль за разделением УВ различных групп осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре UNICO UV-2804.

**Структурно-групповой анализ молекул смол и асфальтенов.** Смолы и асфальтены, выделенные из тяжелой нефти и продуктов крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии (протонный магнитный резонанс) [25].

Элементный анализ смол и асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли криоскопией в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе “Крион”. Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1%-ной концентрации смол и асфальтенов с использованием в качестве растворителя дейтерохлороформа, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов крекинга тяжелой нефти представлен в табл. 3. Показано, что крекинг нефти без каталитических добавок способствует образованию газа (1.8%) и продуктов уплотнения — “кокса” (2.0%). Жидкие продукты крекинга содержат на 10.8 мас. % больше фракций, выкипающих до 360°C, по сравнению с исходным сырьем. Содержание серы снижается на 0.31 мас. % за счет образования побочных продуктов.

Установлено, что зависимость состава продуктов крекинга нефти от варьирования количества аморфных алюмосиликатов в интервале от 0.1 до 5.0 мас. % носит нелинейный характер. Оптимальное количество катализатора оценивали по выходу светлых фракций и деструкции смол и асфальтенов.

Так при 0.1 мас. % Al—Si-1 наблюдается увеличение суммарного выхода побочных продуктов (газа и кокса) на 3.9 мас. % и деструкции смол и

Таблица 3. Состав продуктов крекинга тяжелой нефти\*

Образцы	Содержание, мас. %								
	НК–200°C	200–360°C	360–500°C	S	M	C	A	Г	ПУ
Исходная нефть	6.7	34.6	34.6	3.7	70.3	24.5	5.2	0.0	0.0
Крекинг без катализатора	12.7	39.4	19.1	3.3	72.9	17.9	5.4	1.8	2.0
Количество добавки катализатора мас. %	Al–Si-1								
0.1	14.2	35.9	28.7	2.6	79.0	9.5	3.8	5.5	2.2
0.5	19.8	36.9	24.1	2.9	80.1	9.6	4.4	4.9	1.0
<b>1.0</b>	<b>12.4</b>	<b>48.9</b>	<b>20.2</b>	<b>3.1</b>	<b>80.5</b>	<b>12.2</b>	<b>3.5</b>	<b>2.6</b>	<b>1.2</b>
3.0	14.7	45.5	22.7	2.8	77.2	12.8	4.3	4.5	4.2
5.0	19.2	36.4	29.9	2.6	74.1	14.1	4.2	4.8	4.5
	Al–Si-2								
0.1	10.2	35.3	32.2	2.7	73.7	16.0	4.7	5.0	0.6
<b>0.5</b>	<b>15.5</b>	<b>49.6</b>	<b>19.4</b>	<b>2.6</b>	<b>78.2</b>	<b>12.8</b>	<b>4.0</b>	<b>4.1</b>	<b>0.9</b>
1.0	15.2	38.1	27.2	2.6	80.3	11.4	3.6	3.6	1.1
3.0	15.3	37.3	26.5	2.5	81.1	10.1	3.5	4.1	1.2
5.0	19.8	46.0	17.8	2.5	81.6	7.1	3.2	5.7	1.3

\*М – масла; С – смолы; А – асфальтены; Г – газ; ПУ – продукты уплотнения; S – сера.

асфальтенов на 8.4 и 1.6 мас. % соответственно по сравнению с крекингом без катализатора. Однако при этом выход целевых продуктов – фракций выкипающих до 360°C – меньше на 2 мас. %, чем при крекинге без катализатора.

При увеличении количества Al–Si-1 от 0.1 до 1.0 мас. % наблюдается снижение выхода газообразных и твердых продуктов и их суммарное содержание не превышает 4 мас. %. Выход светлых фракций (НК–360°C) составил 61.3 мас. %, что на 20.0% больше, чем в исходной нефти. Суммарное количество смол и асфальтенов составило 15.7 мас. %, что на 7.6 мас. % меньше, чем при крекинге без катализатора, но на 2.4 мас. % больше, чем при крекинге нефти с использованием 0.1 мас. % Al–Si-1. Исходя из сравнительных данных по крекингу нефти с 1.0 мас. % Al–Si-1 и исходной нефтью, видно, что суммарное содержание смол и асфальтенов уменьшилось на 14.0 мас. %, а выход светлых фракций увеличился на 20.0 мас. %, можно сделать заключение, что высокомолекулярные компоненты масел, тоже разрушают с образованием фракций НК–360°C.

Дальнейшее увеличение количества катализатора до 3.0 и 5.0 мас. % приводит к:

- повышению выхода газообразных и твердых продуктов;
- увеличению деструкции фракций, выкипающих в интервале 200–360°C, с образованием фракций НК–200°C;
- конденсации масел по пути реакции: масла > смолы > асфальтены > продукты уплотнения.

Содержание серы снижается в серии экспериментов с использованием Al–Si-1 по сравнению с крекингом без катализатора. В процессе крекинга сера из жидких продуктов переходит в газ и в продукты уплотнения. Минимальное содержание серы в жидких продуктах крекинга наблюдается при использовании катализатора в количествах 0.1 и 5.0 мас. %. При использовании оптимального количества Al–Si-1 1.0 мас. % удаление серы происходит всего на 0.6 мас. %, что обусловлено снижением выхода побочных продуктов в этом эксперименте.

Таким образом, исходя из полученных данных, оптимальным количеством катализатора Al–Si-1 является 1.0 мас. %.

Использование катализатора Al–Si-2, обладающего большим размером и объемом пор, приводит к другому составу продуктов крекинга по сравнению с Al–Si-1. Это обусловлено большей поверхностью катализатора и доступностью для крупных молекул смол и асфальтенов, которые не могли попасть в объем катализатора Al–Si-1. При сравнительном анализе состава продуктов крекинга с катализаторами 1 и 2 с одинаковыми количествами (0.1 мас. %) установлено, что крекинг с Al–Si-2 приводит к снижению выхода масел, бензиновых фракций, замедлению деструкции смол и асфальтенов, образованию продуктов уплотнения.

При крекинге нефти с 0.5 мас. % Al–Si-2 снижается суммарный выход побочных продуктов на 0.6 мас. % за счет газообразования. Деструкция

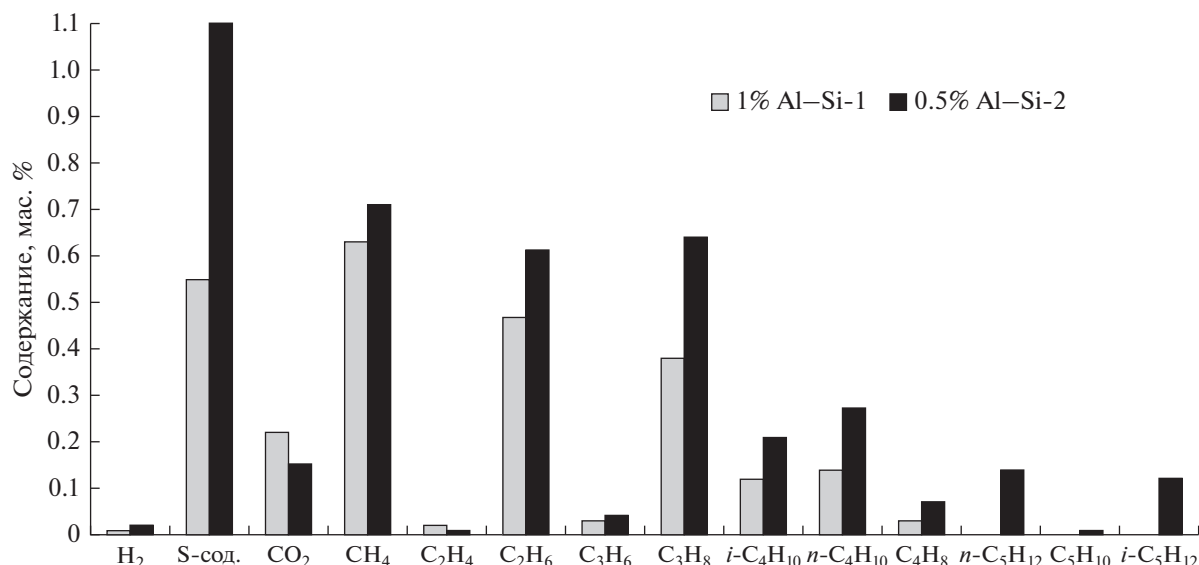


Рис. 1. Состав газообразных продуктов крекинга с оптимальными количествами Al-Si-1 и Al-Si-2.

смолисто-асфальтеновых компонентов на 3.9 мас. % выше, чем при крекинге с 0.1 мас. %-ным катализатором. Содержание светлых фракций (НК-360°C) в жидких продуктах крекинга увеличивается на 23.8 мас. % по сравнению с исходным сырьем и на 13.0 мас. % по сравнению с крекингом нефти без катализатора.

Если сравнить деструкцию смол и асфальтенов (12.9 мас. %) и дополнительный выход светлых фракций (23.8 мас. %) при крекинге с 0.5 мас. % Al-Si-2 с исходной нефтью, то видно, что прирост фракций, выкипающих до 360°C, обеспечивается не только деструкцией смолисто-асфальтеновых компонентов, но и высокомолекулярными компонентами масел.

Увеличение количества добавки катализатора Al-Si-2 от 1.0 до 5.0 мас. % приводит к увеличению выхода газообразных и твердых продуктов крекинга, повышению деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и увеличению выхода фракций, выкипающих до 360°C.

Следует отметить, что выход светлых фракций при крекинге нефти с 5.0% Al-Si-2 составил 65.8 мас. %, что больше, чем при 0.5 мас. %-ном Al-Si-2. При этом содержание смол и асфальтенов ниже на 6.5 мас. %, чем при использовании 0.5 мас. %-ного Al-Si-2. Поскольку различия в выходах светлых фракций незначительны, оптимальным количеством катализатора Al-Si-2 было принято считать 0.5 мас. %.

Данные по составу газообразных продуктов крекинга представлены на рис. 1. Видно, что катализатор Al-Si-2, у которого концентрация кислотных центров выше, чем у Al-Si-1, приводит к увеличению выхода серосодержащих газов и оле-

финов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Кроме того, в составе газообразных продуктов идентифицированы *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> и *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. Следует отметить, что при использовании Al-Si-1 отношение суммарного содержания газообразных *n*-алканов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> к сумме C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> равно 2, тогда как при использовании Al-Si-2 оно равно 1.3.

В табл. 4 представлены характеристики аморфных алюмосиликатов до и после процесса крекинга с тяжелой нефтью, из которой видно, что воздействие компонентов нефти на пористую структуру Al-Si протекало интенсивно. При крекинге с Al-Si-1 поверхность катализатора практически полностью покрывается продуктами уплотнения, снижается удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) катализатора в 15.5 раз, размер ( $D_{cp}$ ) и объем пор ( $V_{мезо}$ ) в 25 и 21 раз соответственно. При использовании Al-Si-2 также происходит деградация катализатора, но в меньшей степени, о чем свидетельствуют снижения  $S_{уд}$  (в 3.5 раза),  $D_{cp}$  (в 2.7 раза) и  $V_{мезо}$  (в 3.9 раза).

Отличия в характеристиках ( $S_{уд}$ ,  $D_{cp}$  и  $V_{мезо}$ ) аморфных алюмосиликатов после процесса, вероятно, обусловлены тем, что активные центры катализатора, которые сосредоточены в объеме, становятся более доступными для крупных молекул смол и асфальтенов с увеличением размера пор исходного катализатора от 50 до 70 Å.

Для оценки влияния аморфных алюмосиликатов на процесс крекинга тяжелой нефти проанализирован групповой состав масел (рис. 2). При крекинге нефти Al-Si-1 и 2 наблюдаются схожие закономерности:

**Таблица 4.** Характеристики Al–Si до и после крекинга тяжелой нефти

Катализатор		$D_{\text{ср}}, \text{Å}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$
Al–Si-1	До крекинга	50	500	0.05	0.62
	После крекинга	2	32	0.01	0.03
Al–Si-2	До крекинга	70	600	0.05	0.74
	После крекинга	26	175	0.04	0.19

– увеличивается содержание насыщенных, моно-, би- и полиаренов по сравнению с исходной нефтью;

– уменьшается количество триароматических углеводородов.

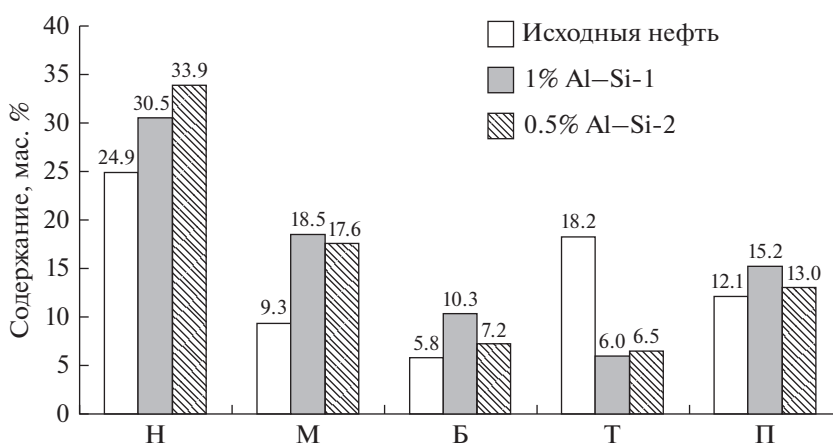
Для установления основных направлений деструкции высокомолекулярных компонентов был проведен структурно-групповой анализ смол и асфальтенов, выделенных из исходной нефти и продуктов ее крекинга (табл. 5). Согласно данным структурно-группового анализа усредненная молекула асфальтенов исходной нефти имеет молекулярную массу 1921 а. е. м. и состоит из четырех блоков; содержит 24 кольца – 15 ароматических и 9 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет всего 1.22. В составе средней молекулы асфальтенов содержится 2 атома кислорода, 4 серы и 3 азота.

При крекинге нефти без катализатора молекулярная масса асфальтенов снижается с 1921 до 1668 а. е. м. Увеличивается число блоков с 4.0 до 6.6. Размеры блоков уменьшаются по сравнению с исходными асфальтенами. В средней молекуле асфальтенов снижается общее количество колец на 3.1 за счет снижения количества ароматических циклов. Количество атомов углерода в али-

фатических фрагментах снижается с 35 до 23 атомов.

При крекинге нефти в присутствии 1.0 мас. %-ного Al–Si-1 снижается молекулярная масса асфальтенов с 1921 до 1220 а. е. м. и количество блоков с 4.0 до 3.0. Общее количество колец увеличивается на 6.3 (нафтеновые циклы увеличиваются на 10.6, а ароматические снижаются на 4.3). В средних молекулах асфальтенов снижается атомное отношение Н/С с 1.22 до 0.75 и количество атомов углерода в алифатических фрагментах с 35.0 до 1.8. Эти данные указывают, что при крекинге нефти с 1.0 мас. %-ного Al–Si-1 средние структуры молекул асфальтенов подвергаются деструкции за счет реакций dealкилирования и циклизации.

Крекинг нефти с 0.5 мас. %-ным Al–Si-2 приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов с 1921 до 1039 а. е. м. и количества блоков с 4.0 до 2.8. В средних молекулах асфальтенов снижается атомное отношение Н/С с 1.22 до 0.96, общее количество колец на 7.7, количество атомов углерода в алифатических фрагментах с 35.0 до 2.4. Из этих данных можно сделать вывод, что средняя молекула асфальтенов состоит из ароматических колец в центре и нафтеновых по периферии.



**Рис. 2.** Углеродный состав масел исходной нефти и продуктов крекинга с оптимальными количествами Al–Si-1 и Al–Si-2: Н – насыщенные УВ; М – моноароматические УВ; Б – биароматические УВ; Т – триароматические УВ; П – полиароматические УВ.

**Таблица 5.** Структурно-групповые параметры молекул асфальтенов и смол тяжелой нефти и продуктов ее термо- и каталитического крекинга

Параметры	Асфальтены				Смолы			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Средняя ММ, а. е. м.	1921	1668	1220	1039	743	768	557	622
Атомное отношение Н/С	1.22	1.29	0.75	0.96	1.28	1.19	1.09	1.07
Число атомов в средней молекуле								
С	130.1	111.7	81.9	68.9	49.7	51.7	36.9	41.0
Н	157.4	143.6	60.9	65.6	63.1	60.8	39.8	43.6
Н	3.1	2.5	1.6	1.5	0.6	0.9	0.6	0.7
S	3.9	2.5	1.9	1.4	1.2	1.1	0.6	0.8
O	2.2	4.2	5.8	4.9	2.2	2.4	2.8	3.1
Число колец								
K <sub>o</sub>	24.3	21.2	30.6	16.6	10.8	11.6	9.8	10.7
K <sub>a</sub>	14.7	10.8	10.4	9.7	3.8	5.0	3.6	4.2
K <sub>нас</sub>	9.6	10.4	20.2	6.9	7.0	6.6	6.2	6.5
m <sub>a</sub>	4.0	6.6	3.0	2.8	1.7	1.9	1.6	1.8
σ <sub>a</sub>	0.54	0.36	0.56	0.47	0.63	0.57	0.59	0.57
Распределение атомов углерода, %								
f <sub>a</sub>	43.1	54.0	49.7	55.7	31.1	39.3	40.3	42.1
f <sub>н</sub>	29.9	25.5	48.1	40.8	58.1	51.9	54.5	52.7
f <sub>п</sub>	27.0	20.5	2.2	3.5	10.8	8.8	5.2	5.3
Число атомов углерода разного типа в средней молекуле								
C <sub>a</sub>	56.1	60.3	40.7	38.4	15.4	20.3	14.9	17.3
C <sub>н</sub>	39.0	28.4	39.5	28.1	28.9	26.8	20.1	21.6
C <sub>п</sub>	35.0	23.0	1.8	2.4	5.4	4.6	1.9	2.2
C <sub>α</sub>	19.4	16.8	14.9	11.9	7.3	8.3	6.6	7.2
C <sub>γ</sub>	7.8	5.3	1.8	1.9	3.8	3.3	1.9	2.2

Примечания. (а) 1 – исходная нефть; 2 – продукты крекинга нефти без катализатора; 3 – продукты крекинга нефти в присутствии 1.0 мас. %-ного Al–Si-1; 4 – продукты крекинга нефти в присутствии 0.5 мас. %-ного Al–Si-2; (б) число атомов углерода в средней молекуле: ММ – молекулярная масса, C<sub>a</sub> – в ароматических и C<sub>н</sub> – в нафтеновых кольцах, C<sub>п</sub> – в алифатических фрагментах, C<sub>α</sub> – в α-положении к ароматическому кольцу, C<sub>γ</sub> – в положениях β- и далее от ароматического кольца; (в) число колец: K<sub>o</sub> – общее, K<sub>a</sub> – ароматических, K<sub>нас</sub> – насыщенных; (г) доля атомов углерода: f<sub>a</sub> – ароматических, f<sub>н</sub> – нафтеновых и f<sub>п</sub> – парафиновых фрагментах. (д) σ<sub>a</sub> – степень замещенности ароматических ядер, m<sub>a</sub> – число блоков в молекуле.

Средняя молекула смол исходной нефти имеет молекулярную массу 743 и состоит преимущественно из нафтеновых и ароматических колец. Содержание ароматических атомов углерода C<sub>a</sub> составляет всего 1/3 от общего числа атомов углерода. Средняя молекула смол преимущественно двухблочная, общее число колец 10.8, из которых 3.8 – ароматических и 7.0 – нафтеновых. Низкое отношение Н/С (1.28) является следствием сконденсированности ароматических колец и значительной их замещенности σ<sub>a</sub>. В средней молекуле

смол содержится 2 атома кислорода, по одному атому серы и азота.

Крекинг нефти без катализатора приводит к увеличению молекулярной массы смол с 743 до 768 а. е. м.; содержание атомов С увеличивается на 2.0, а Н уменьшается на 2.3. Количество колец в средней молекуле смол увеличивается до 11.6, а доля атомов углерода в ароматических циклах (f<sub>a</sub>) возрастает на 8.2%. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C<sub>п</sub>) снижается, отношение Н/С также снижается с 1.28 до 1.19. Все это

свидетельствует о протекании реакций деалкилирования и ароматизации. Количество кислорода и азота в составе средней молекулы незначительно увеличивается.

Смолы, выделенные из продуктов крекинга нефти в присутствии 1.0 мас. %-ного Al–Si-1 и 0.5 мас. %-ного Al–Si-2 претерпевают одинаковые изменения по сравнению с исходными смолами: снижается молекулярная масса, число атомов углерода в алифатических фрагментах ( $C_n$ ) и их длина ( $C_\gamma$ ), увеличивается доля атомов углерода в ароматических фрагментах ( $f_a$ ). Исходя из данных структурно-группового анализа асфальтенов, выделенных из продуктов крекинга нефти с катализаторами, можно сделать вывод, что Al–Si-1 способствует образованию более конденсированных молекул асфальтенов, приводящих к образованию продуктов уплотнения, тогда, как Al–Si-2 способствует образованию ароматического ядра в асфальтенах, которые сопряжены с нафтеновыми кольцами по периферии молекулы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен крекинг тяжелой нефти в присутствии различного количества аморфных алюмосиликатов с размером пор 50 и 70 Å. Установлены оптимальные количества Al–Si-1 (1.0 мас. %) и Al–Si-2 (0.5 мас. %), которые позволяют увеличить выход светлых фракций на 22–24% и деструкцию смол, асфальтенов и высокомолекулярных компонентов масел. Исходя из данных группового состава масел показано, что аморфные алюмосиликаты способствуют значительной деструкции триароматических углеводородов, а основной прирост количества масел происходит за счет увеличения содержания насыщенных и моноароматических УВ.

Установлено, что использование аморфного алюмосиликата с размером пор 50 Å приводит к практически полному покрытию Al–Si-1 продуктами уплотнения. Выявлено, что средняя молекула асфальтенов при крекинге тяжелой нефти в присутствии Al–Si-1 становится более сконденсированной (коксоподобной).

Изучено, что Al–Si-2 (с размером пор 70 Å) при крекинге тяжелой нефти, в меньшей степени подвергается отложению продуктов уплотнения. Показано, что средние молекулы асфальтенов становятся меньше, состоят из ароматического ядра окруженного нафтеновыми кольцами. Установлено, что различные текстурные характеристики Al–Si-1 и Al–Si-2 не оказывают изменения в структуре средних молекул смол.

## 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

Свириденко Никита Николаевич, к. х. н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5700-8474>

Восмериков Александр Владимирович, д. х. н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7569-0902>

Кутепов Борис Иванович, д. х. н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0745-5510>

Аглиуллин Марат Радикович, к. х. н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2210-9520>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parunin P.D., Semeikina V.S., Parmon V.N. // Russ. Chem. Rev. 2015. № 9. P. 987.
2. Angeles M.J., Leyva C., Ancheyta J., Ramírez S. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 274.
3. Shahandeh H., Li Z. // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 5202.
4. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 1566.
5. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Ivanov V.T. Sinyashin K.O. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 16.
6. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva E.G. // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 2. P. 177.
7. Sodero A.C.R., Silva H.S., Level P.G., Bouyssiere B., Korb J.-P., Carrie H., Alfarrá A., Bégué D., Baraille I. // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 4758.
8. Ortega García F.J., Juárez E.J. // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 7995.
9. Hauser A., Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M.A. // Energy & Fuels. 2014. V. 28. P. 4321.
10. Zhang J.X., Zhou Y., Xu Y., Tian H.P. // China Petroleum Processing & Petrochemical Technology. 2014. V. 6. P. 7.
11. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. // Chemistry for sustainable development. 2017. V. 25. № 1. P. 79.
12. Leyva C., Ancheyta J., Travert A., Maugé F., Mariey L., Ramírez J., Rana M.S. // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 425–426. P. 1.
13. Ahmed S., Ali S.A., Hamid H., Honna K. // Science and Technology in Catalysis. 2002. V. 145. P. 295.
14. Hassan A., Ahmed S., Ali M.A., Hamid H., Inui T. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 220. P. 59.
15. Ishihara A., Itoh T., Nasu H., Hashimoto T., Doi T. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 116. P. 222.



16. *Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T.* // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 233. P. 77.
17. *Minderhoud J.K., Veen J.A.R., Hagan A.P.* // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. V.127. P. 3.
18. *Bagheri S.R., Gray M.R., Shaw J.M., McCaffrey W.C.* // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 6. P. 3167.
19. *Palermo A., Solovyov A., Ertler D., Okrut A., Gates B.C., Katz A.* // *Chem. Sci*. 2017. V. 8. № 7. P. 4951.
20. *Martinez-Grimaldo H., Ortiz-Moreno H., Sanchez-Minero F., Ramirez J., Cuevas-Garcia R., Ancheyta-Juarez J.* // *Catal. Today* 2014. V. 220–222. P. 295.
21. *Luo H., Deng W., Gao J., Fan W., Que G.* // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. P. 1161.
22. *Agliullin M.R., Grigor'eva N.G., Danilova I.G., Magaev O.V., Vodyankina O.V.* // *Kinetics and Catalysis*. 2015. V. 56. № 4. P. 501.
23. *Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. № 2. С. 193.
24. *Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Корнеев Д.С., Головкин А.К.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 479.
25. *Головкин А.К., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф.* // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 3. С. 364.