

УДК 665.7.032.57 : 665.775

КРЕКИНГ БИТУМА АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ МИКРОСФЕР ЗОЛ ТЭЦ

Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К.

ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, e-mail: dark_elf26@mail.ru

Проведен анализ продуктов крекинга битума месторождения Ашальчинское (плотность 978 кг/м³, вязкость 1999,8 мм²/с) с содержанием 4,6% мас. фракций до 200°C. Исследовано влияние микросфер энергетической золы на направленность крекинга компонентов битума. Крекинг битума в присутствии 10% микросфер при температуре крекинга 450°C приводит к увеличению выхода фракций нк – 360°C на 10% мас. по сравнению с исходным битумом. Предварительная обработка озono-кислородной смесью битума с последующим крекингом в присутствии микросфер увеличивает содержание фракций нк – 360°C в продуктах крекинга на 21% мас. Результаты структурно-группового анализа смол и асфальтенов свидетельствуют о значительной деструкции молекул высокомолекулярных компонентов битума при крекинге, инициированном озоном и микросферами.

Ключевые слова: природный битум, крекинг, микросферы, смолы, асфальтены

CRACKING BITUMEN FIELD OF ASHALCHINSKOYE IN THE PRESENCE MICROSPHERES OF ENERGY ASH

Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K.

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, e-mail: dark_elf26@mail.ru

The analysis of the cracking products bitumen deposits Ashalchinskoye (density 978 kg/m³, viscosity 1999,8 mm²/s), with a content of 4,6% by weight. fractions to 200°C. Investigated the influence of energy ash microspheres focus on cracking bitumen components. Cracking bitumen in the presence of 10% of the microspheres at a temperature of 450°C cracking increases the yield fractions ibp – 360°C at 10% wt. compared with the initial bitumen. Pretreatment of the ozone- oxygen mixture, followed by cracking the bitumen in the presence of the microspheres increases the fractions ibp – 360°C in the cracking products is 21% by weight. Results of structural-group analysis of the asphaltenes and resins show significant decomposition of high molecular components in the cracking of bitumen initiated ozone and microspheres.

Keywords: natural bitumen, cracking, microspheres, resins, asphaltenes

Проблема переработки нетрадиционных источников углеводородного сырья (природных битумов) состоит в значительном содержании в их составе асфальтенов и смол (до 50% мас.), серы, ванадия и никеля. Природные битумы нуждаются в более глубокой предварительной обработке, прежде чем их можно было перерабатывать на нефтеперерабатывающем заводе по существующим процессам переработки [5].

В молекулах смол и асфальтенов – высокомолекулярных соединениях концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Количество смол и асфальтенов определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость природных битумов в условиях термолиза [8–9]. Эти компоненты битума имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы. Создание способов глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых соединений тяжелых нефтей и природных битумов позволит решить основную про-

блему переработки тяжелого углеводородного сырья и сократит дефицит углеводородного топлива в будущем.

В работах [3, 7] показано, что использование оксидов железа и железоксидных минералов в процессах переработки тяжелого углеводородного сырья увеличивает выход светлых нефтепродуктов.

Целью данной работы являлась разработка способа инициирования процесса крекинга природного битума микросферами зол ТЭЦ для улучшения фракционного состава.

Объект исследования – природный битум Ашальчинского месторождения, основные физико-химические характеристики представлены в таблице 1. Битум высокосернистый ($S_0 = 4,6\%$), характеризуется низким содержанием дистиллятных фракций (фракций, выкипающих до 360°C – 32,5%) и высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (более 30% мас.). Атомное отношение Н/С составляет 1,52, что является достаточно низким значением и свидетельствует о содержании в составе битума значительного количества циклических соединений.

Таблица 1
Физико-химические характеристики
исходного битума

Показатели	Значения
Элементный состав, % мас.	
C	82,1
H	10,4
S	4,6
O	1,9
N	1,0
Вещественный состав, % мас.	
Масла	67,6
Смолы	26,2
Асфальтены	6,2
Фракционный состав, % мас.	
н.к., °C	109,0
нк-200	4,6
200–360	27,9
360–500	41,6

Крекинг битума проводили в автоклаве объемом 12 см³. Масса битума, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Микросферы вводили в количестве 10% мас. от массы битума. Эксперименты проводили при тем-

пературе 450 °C и продолжительности крекинга 60, 100 и 120 минут.

Использованы микросферы размером 0,2–0,4 мм, характеристика которых приведена в табл. 2. Микросферы выделены из золы уноса от сжигания угля комплексом процессов сепарации, гидродинамической и гранулометрической классификации [6]. Основу химического состава микросфер составляют оксиды железа [6]. Исходные микросферы в процессе крекинга компонентов битума не активны, поэтому микросферы предварительно прокаливали при температуре 800 °C в течение 120 минут.

Групповой состав исходного битума и жидких продуктов крекинга устанавливали по традиционной схеме: вначале определяли содержание асфальтенов «холодным» методом Гольде – осаждением 40-кратным избытком н-гептана. Затем деасфальтенизированный образец – мальтены наносили на активированный силикагель АСК, помещали смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1 (методика СТП СЖШИ 1217-2005, ИХН СО РАН).

Характеристика микросфер

Таблица 2

Химический состав, % мас.										S _{уд} , м ² /г
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	FeO	
3,45	1,64	73,39	7,49	0,86	0,22	0,22	0,06	0,16	12,53	0,33

Содержание дистиллятных фракций в исходном битуме и продуктах крекинга оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы MOM (Венгрия), позволяющем фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 360 °C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Смолы и асфальтены, выделенные из природного битума и продуктов крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, молекулярных масс и данных ПМР-спектromетрии [1].

Элементный анализ смол и асфальтенов исходного битума и продуктов крекинга устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли криоскопией в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе «Крион». Спек-

тры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтеро-хлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1%-й концентрации смол и асфальтенов.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга битума Ашальчинского месторождения представлен в табл. 3. Установлено, что в продуктах крекинга битума (продолжительность 120 минут) содержание фракций, выкипающих до 360 °C, увеличилось на 5,4% мас., температура начала кипения снизилась на 6 °C. Лучший результат с добавкой микросфер (10% мас.) получен при продолжительности крекинга 100 минут. Температура начала кипения жидких продуктов крекинга снизилась на 26 °C, содержание бензиновых фракций увеличилось на 7,1%, а дизельных – на 3,9% мас. Увеличение продолжительности крекинга с добавкой микросфер до 120 минут приводит к большему выходу фракций нк-200, чем при 100 минут (на 2% мас.), однако содержание фракций 200–360 снижается на 4% мас.

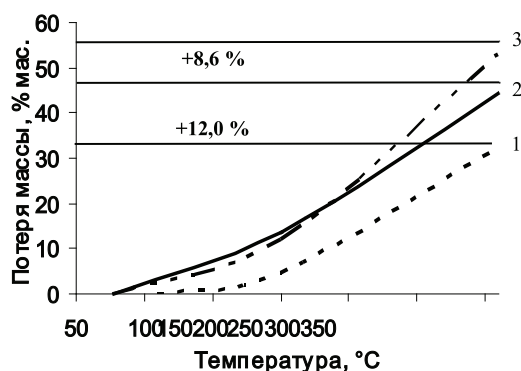
Таблица 3

Фракционный состав исходного битума и продуктов крекинга

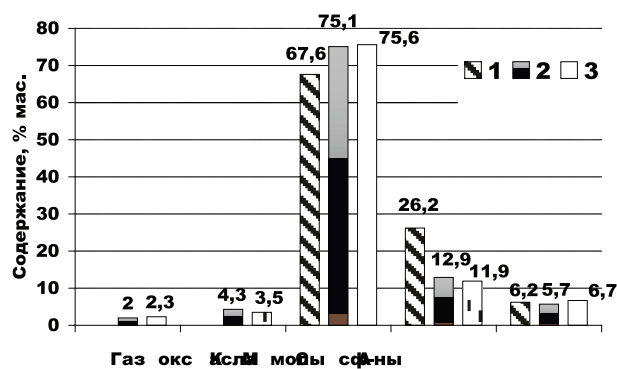
Образец	T _{н.к.} , °C	Содержание фракций, % мас		
		нк-200	200–360	> 360
Исходный битум	109	4,6	27,9	67,5
Продукты крекинга без МС: 60 минут	113	7,2	30,8	60,5
100 минут	106	7,7	30,1	59,4
120 минут	103	8,3	29,6	56,1
Продукты крекинга с МС: 60 минут	97	9,5	31,8	54,7
100 минут	83	11,7	31,8	51,7
120 минут	77	13,8	27,9	49,2

Ашальчинский битум характеризуется высоким содержанием смол – 26% мас., содержащих в своем составе значительное количество гетероатомов и ароматических соединений. Известно, что озон активно взаимодействует с ароматическими и серосодержащими соединениями, образуя озониды. Озониды, как и другие органические пероксиды, легко разрушаются при температурах выше 120 °С. Озониды способны играть роль инициаторов радикально-цепных реакций, в том числе процессов крекинга высококипящих компонентов битумов [2].

Поэтому нами проведены эксперименты по термическому крекингу битума, предварительно обработанного озоном. Расход озона составил 6 г/кг, который является оптимальным, что ранее было установлено в работе [4]. Предварительная обработка битума озоном с последующим крекингом в присутствии микросфер (450 °С, 100 минут) приводит к увеличению выхода легкокипящих фракций (рисунок, а) на 20,6% в основном за счет деструкции смол (рисунок, б) – 14,3% мас. Выход газа в этих условиях составляет всего 2,3%, в том числе 1,9% это углеводородные газы (из которых 1,1% мас. метан).



а



б

Содержание фракций в исходном битуме и жидких продуктах крекинга (а) и материальный баланс крекинга битума (б):

1 – исходный битум; 2 – жидкие продукты крекинга битума в присутствии микросфер; 3 – продукты крекинга предварительно обработанного озоном битума в присутствии микросфер

Результаты вещественного анализа исходного битума и жидких продуктов крекинга в различных условиях представлены в табл. 4. Использование микросфер в качестве иницирующей добавки термического крекинга приводит к увеличению выхода масел и снижению смолисто-асфальтеновых веществ (табл. 4). Содержание смол во всех продуктах крекинга существенно ниже, чем в исходном битуме. Предварительная обработка озоном с последующим крекингом в присутствии микросфер позволила увеличить на 14,3% мас. деструкцию смолистых

компонентов с образованием продуктов меньшей молекулярной массы (рисунок, а).

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов, выделенных из исходного битума и продуктов крекинга в различных условиях, представлен в табл. 5.

Молекула исходных смол битума месторождения Ашальчинское (молекулярная масса 640 г/моль) состоит преимущественно из алифатических фрагментов и нафтеновых колец – число ароматических атомов углерода (C_{ар}) составляет всего треть от общего количества, фактор ароматич-

ности, соответственно, невысок. Молекула одноблочная, средний структурный блок содержит 8 колец, в т.ч. 3 ароматических и 5 нафтеновых. Низкое атомное отношение Н/С – 1,3 является следствием высо-

кой цикличности молекул и значительной замещенности колец. Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе средней молекулы: 2 атома кислорода, по одному атому серы и азота.

Таблица 4

Состав исходного битума и продуктов крекинга

Образец	Содержание, % мас.:				
	масла	смолы	асфальтены	газ	кокс
Исходный битум	67,6	26,2	6,2	0	0
Продукты крекинга без МС: 60 минут	70,4	20,7	7,4	0,4	1,1
100 минут	70,2	19,7	7,3	1,0	1,8
120 минут	68,9	18,0	7,1	2,6	3,4
Продукты крекинга с МС: 60 минут	74,1	14,3	7,6	1,6	2,4
100 минут	74,8	14,0	6,4	1,7	3,1
120 минут	75,1	12,9	5,7	2,0	4,3

Таблица 5

Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов Ашальчинского битума и продуктов крекинга при разных условиях термообработки

Параметры		Асфальтены				Смолы			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Содержание в битуме, % мас.		6,2	7,3	6,4	6,7	26,2	19,7	14,0	11,9
Молекулярная масса, г/моль		1285	1390	1137	1421	640	678	746	830
Элементный состав:	C	75,0	77,6	82,3	82,0	78,9	78,9	80,8	80,4
	H	6,2	6,2	6,5	6,2	8,6	9,4	9,1	8,6
	N	1,6	1,6	1,5	1,4	1,5	1,5	1,0	1,2
	S	9,3	6,9	6,5	6,5	5,4	5,6	5,4	4,5
	O	7,8	7,8	3,2	3,9	5,6	4,6	3,7	5,3
Отношение Н/С		1,00	0,96	0,95	0,91	1,31	1,43	1,35	1,28
Число атомов в средней молекуле:	C	80,4	89,8	78,0	97,1	42,1	44,6	50,2	55,6
	H	78,9	85,4	72,9	88,0	54,9	63,4	67,0	70,8
	N	1,5	1,6	1,2	1,5	0,7	0,7	0,5	0,7
	S	3,7	3,0	2,3	2,9	1,1	1,2	1,3	1,2
	O	6,3	6,8	2,3	3,4	2,2	1,9	1,7	2,7
Кольцевой состав:	K _o	22,9	24,7	23,0	28,8	8,6	5,3	7,0	9,9
	K _a	9,4	11,3	9,5	12,3	3,3	4,0	4,9	5,2
	K _{нас}	13,5	13,4	13,5	16,5	5,3	1,3	2,1	4,7
Доля пятичленных колец, q		0,24	0,21	0,16	0,16	0,23	0,28	0,21	0,21
Число блоков в молекуле, та		2,0	3,2	2,8	3,4	1,0	1,7	1,9	2,0
Степень замещенности ароматических ядер, σ _a		0,57	0,51	0,51	0,50	0,63	0,54	0,49	0,57
Распределение атомов С, %:	f ^a	43,1	48,1	48,9	50,6	30,9	36,3	40,9	38,3
	f ^н	52,5	48,3	47,4	46,4	51,4	11,6	16,0	33,7
	f _п	4,4	3,6	3,7	3,0	17,7	52,1	43,1	28,0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C	34,6	43,2	38,1	49,1	13,0	16,2	20,5	21,3
	C ^a	42,2	43,4	37,0	45,1	21,6	5,2	8,1	18,8
	C ^н	3,6	3,2	2,9	2,9	7,5	23,2	21,6	15,6
	C ^п	12,5	14,1	12,9	15,8	6,3	6,4	7,2	8,7
	C _γ	3,6	3,2	2,9	2,9	3,1	4,3	3,7	3,9

Примечания :

1 – исходный битум; битум после крекинга; 2 – без микросфер; 3 – в присутствии микросфер; 4 – предварительно обработанный озоном с микросферами.

C_a – углерод в ароматических циклах; C_н – углерод в нафтеновых кольцах; C_п – углерод в алифатических фрагментах; C_α – число атомов углерода в α-положении к ароматическому кольцу; C_γ – число атомов углерода в положениях β и далее от ароматического кольца; количество колец: K_o – общее, K_a – ароматических, K_{нас} – насыщенных; доля атомов углерода: f_a – в ароматических фрагментах, f_н – в нафтеновых фрагментах, f_п – доля атомов углерода в парафиновых фрагментах.

Согласно данным структурно-группового анализа (табл. 5), средняя молекула асфальтенов исходного Ашальчинского битума имеет молекулярную массу 1285 г/моль и состоит из двух блоков. Средний структурный блок состоит из 23 колец, в т.ч. 9 ароматических и 13 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет всего 1,0. Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе средней молекулы: 6 атомов кислорода, 4 – серы и 2 – азота.

В жидких продуктах крекинга предварительно обработанного озоном битума в присутствии микросфер структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов существенно отличаются от исходного битума (табл. 5). Молекулярная масса смол и асфальтенов увеличивается с 640 и 1285 до 830 и 1421 г/моль соответственно, число структурных блоков в молекулах смол и асфальтенов возрастает в 2 раза. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) и доля пятичленных колец в молекулах смол и асфальтенов снижается, а фактор ароматичности f_a увеличивается на 7,5%. Общее количество колец в молекулах смол увеличивается с 8 до 10 за счет увеличения числа ароматических циклов. Общее число алкильных заместителей, соответствующее числу атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу (C_a), незначительно увеличивается.

Предварительное озонирование битума с последующим крекингом в присутствии микросфер приводит к увеличению в усредненной молекуле асфальтенов общего количества колец (с 23 до 29), число ароматических циклов увеличивается с 9,4 до 12,3, нафтеновых – возрастает с 13,5 до 16,5. Общее число алкильных заместителей (C_a) возрастает на 3,3, а длина алкильных заместителей (C_n) уменьшается в среднем на 1 атом углерода. Атомное отношение Н/С снижается и составляет всего 0,91, что также указывает на увеличение ароматичности молекул асфальтенов, при этом степень замещенности в ароматических ядрах σ_a снижается на 14% отн.

Таким образом, установлены условия иницированного крекинга битума Ашальчинского месторождения, при которых наблюдается максимально высокий выход фракций НК – 360°C: температура 450°C, продолжительность 100 минут. Предварительная обработка битума озоном (6 г/кг битума) с последующим крекингом в присутствии микросфер зол ТЭЦ (10% мас.) приводит к получению жидких продуктов с меньшим содержанием смол (11,9%) и асфальтенов (6,7%), увеличению выхода бензиновых – (11,9%) и дизельных (41,2%) фракций, снижению выхода вакуумного газойля – 15,2%, при низких выходах газа (2,3%) и кокса (3,5% мас.).

Список литературы

1. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – № 4. – С. 450–459.
2. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивиритов П.П. Озонлиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско», 1997. – С. 256.
3. Копытов М.А., Головкин А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т.315. – № 3. – С. 83–86.
4. Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головкин А.К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т.323. – № 3. – С. 37–41.
5. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – С. 456.
6. Фоменко Е.В., Низов В.А., Аншиц А.Г. и др. Выделение магнитных микросфер постоянного состава из энергетических зол и изучение их физико-химических свойств. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 105–118.
7. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 3. – С. 287–291.
8. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // Energy and Fuels. – 2009. – Vol. 23. – № 9. – P. 4486–4495.
9. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes // Energy and Fuels. – 2008. – Vol. 22. – № 1. – P. 449–454.

References

1. Kam'janov V.F., Bol'shakov G.F. Opredelenie strukturnykh parametrov pri strukturno-gruppovom analize komponentov nefti // Neftehimija. 1984. no. 4. pp. 450–459.
2. Kam'janov V.F., Lebedev A.K., Sivirilov P.P. Ozonoliz nefljanogo syr'ja. Tomsk MGP «Rasko», 1997. pp. 256.
3. Kopytov M.A., Golovko A.K. Termicheskiy krekning mazuza v prisutstvii magnitnykh frakcij mikrosfer jenergeticheskikh zol. // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2009. T.315. no. 3. pp. 83–86.
4. Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K. Iniciirovannyj krekning prirodno bituma dlja uvelichenija vyhoda distilljnatnykh frakcij // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2013. T.323. no. 3. pp. 37–41.
5. Manovjan A.K. Tehnologija pererabotki prirodnykh jenergonositeljev. M.: Himija, KolosS, 2004. pp. 456.
6. Fomenko E.V., Nizov V.A., Anshic A.G. i dr. Vydelenie magnitnykh mikrosfer postojannogo sostava iz jenergeticheskikh zol i izuchenie ih fiziko-himicheskikh svojstv. // Himija v interesah ustojchivogo razvitiija. 1999. no. 7. pp. 105–118.
7. Sharypov V.I., Beregovcova N.G., Baryshnikov S.V., Kuznecov B.N. Piroлиз nefljanogo ostatka i nekotorykh organicheskikh soedinenij v srede vodjanogo para v prisutstvii gematita. // Himija v interesah ustojchivogo razvitiija. 1997. no. 3. pp. 287–291.
8. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // Energy and Fuels. 2009. Vol. 23. no. 9. pp. 4486–4495.
9. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22. no. 1. pp. 449–454.

Рецензенты:

Восмериков А.В., д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе, зав. лабораторией, ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск;

Антипенко В.Р., д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 04.06.2014.