

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/KhUR20190107

Влияние бутилбромида на состав продуктов крекинга мальтенов тяжелой нефти

Г. С. ПЕВНЕВА, Н. Г. ВОРОНЕЦКАЯ, Н. Н. СВИРИДЕНКО, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Изучено влияние бутилбромида на термические превращения мальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения (Республика Коми). Крекинг мальтенов проводили при 450 °С в течение 2 часов в изотермическом режиме в присутствии иницирующей добавки – бутилбромида. Получены данные по материальному балансу процесса, составу жидких продуктов крекинга. Изучены изменения в углеводородном составе продуктов крекинга. Показано, что добавка бутилбромида (0,7 % мас. от массы сырья) приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций с температуры начала кипения до 360 °С в 1,8 раза по сравнению с крекингом без добавки. Установлено, что при крекинге мальтенов с бутилбромидом наряду с глубокой деструкцией смол преобразованию подвергаются и масла за счет реакций деалкилирования и дегидрирования.

Ключевые слова: тяжелая нефть, мальтены, крекинг, бутилбромид, продукты крекинга, углеводороды, состав

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Их мировые ресурсы значительно превышают запасы легких и оцениваются более чем в 810 млрд т. Большими запасами природных битумов располагают Канада и Венесуэла, а также Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай [1]. Одной из основных проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья (ТУС), является высокое содержание в его составе асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [2–5].

Глубокая переработка ТУС основана на разработке способов превращения высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов в ценные продукты (дистиллятные фракции). При термических превращениях ТУС наблюдается высокий выход кокса, обусловленный содержанием большого количества асфальтенов, молекулы которых представляют собой высококонденсированные структуры, содержащие ароматические и нафтеновые циклы.

Поиск путей конверсии высокомолекулярных соединений нефти, отличных от традиционной гидрообработки, требует исследования реакций крекинга как без, так и в присутствии добавок, различающихся по своему воздействию. Для увеличения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов используют

ся иницирующие добавки. В работе [6] показано, что химическая модификация, в частности, галогенирование, нефтяных компонентов приводит к получению более легких продуктов за счет разрыва химических связей. В работе [7] изучен процесс каталитического крекинга модельной смеси с различными соединениями, такими как метанол, *n*-бутилбромид и уксусная кислота. Показано, что в данном процессе *n*-бутилбромид создает сильноокислую среду, которая, как известно, способствует ускорению реакций крекинга. В работах [8–9] исследовано влияние галогенов на формирование кокса в процессе облагораживания тяжелой нефти, а также частичную деметаллизацию сырья.

Цель данного исследования – изучение влияния бутилбромида на направленность термических превращений мальтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

В качестве объекта исследования выбрана нефтяная нефть Усинского месторождения Тимано-Печерского нефтегазоносного бассейна. Нефть является тяжелой (плотность 967 кг/м³), высокосернистой ($S_{\text{общ.}}$ 1.98 % мас.), высокосмолистой (18.0 %) и содержит большое количество асфальтенов (8.1 %). Крекингу подвергали деасфальтенизированную нефть (мальтены), содержащую 80.4 % масел и 19.6 % смол.

Условия крекинга

Крекинг проводили в стационарном режиме в автоклавах объемом 12 см³. Мальтены загружали в реактор без применения растворителей, их масса составляла 7 г. Эксперименты проводили в среде воздуха при температуре 450 °С и продолжительности 120 мин. Добавку бутилбромида (C_4H_9Br) вводили в количестве, определенном в ранее проделанных работах как оптимальное, – 0.7 % мас. от массы сырья.

Материальный баланс процесса оценивали по выходу газообразных, жидких и твердых продуктов. Под “твердыми” подразумеваются коксоподобные продукты уплотнения, нерастворимые в полярных органических растворителях. В данной работе они не исследовались.

Выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора после их выведения. После декантации жидких продуктов реактор промывали хлороформом. Жидкие продукты

термолиза и хлороформный раствор объединяли и пропускали через бумажный фильтр для отделения твердых продуктов. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе, жидкие продукты сушили под вакуумом, после чего определяли их выход.

Определение вещественного состава жидких продуктов

В жидких продуктах крекинга определяли содержание асфальтенов, смол и масел. Для анализа асфальтенов жидкие продукты обрабатывали 40-кратным избытком гексана по методике [10]. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала экстрагировали масла неполярным растворителем (*n*-гексаном), а затем – смолы смесью полярных растворителей бензола и этанола в соотношении 1:1.

Определение фракционного состава жидких продуктов

Фракционный состав устанавливали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой капиллярной колонке 25 м × 0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Анализ проводили в условиях линейного программирования температуры от 50 до 290 °С со скоростью нагрева термостата колонки 15 °С/мин. Идентификацию углеводородов (УВ) проводили по временам удерживания *n*-алканов, входящих в состав калибровочной смеси. После расшифровки хроматограмм фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли по методике, описанной в ГОСТ Р 56720-2015.

Определение группового углеводородного состава жидких продуктов

Групповой УВ состав масел исходного сырья и продуктов крекинга определяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном Al_2O_3 II степени активности по Брокману. Хроматографическая колонка заполнялась сорбентом “мокрым” способом в соотношении образец/сорбент = 1 : 80 по массе. Навеску образца смешивали с гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Фракции насыщенных, моно- и биароматических УВ выделяли *n*-гексаном, триарома-

тические и полиароматические УВ элюировали смесью гексан/бензол (3 : 1 по объему) и этанол/бензол (1 : 1 по объему), соответственно. Контроль за разделением УВ различных групп осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре Specord UV-vis. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2.5 % мас.

Определение индивидуального состава углеводородов и сернистых соединений жидких продуктов

Хромато-масс-спектральный анализ (ГХ/МС) состава насыщенных и ароматических УВ проведен на квадрупольной системе GSMS-QP5050A Shimadzu с компьютерной регистрацией и обработкой информации. Для деления использована капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм. Газ-носитель – гелий. Деление потока 1 : 12. Анализ проводили в режиме работы детектора SCAN (полное сканирование ионов в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.) при программировании температуры, начиная с 80 до 290 °С со скоростью 2 °С/мин, конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 мин. Ионизирующее напряжение – 70 эВ, температуры инжектора и интерфейса 290 °С. Сбор и обработка данных в режиме SCAN производилась с помощью программы GCMSsolution. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST11, NIST02 и Willey229 при анализе масс-фрагментограмм по характеристичным ионам для алканов – m/z 57, 183; алкенов – m/z 55; цикланов – m/z 69, 83, 191, 217; алкилбензолов – m/z 91, 105, 119, 133; алкилнафталинов – m/z 128, 142, 156, 170, 184; алкилфенантронов – m/z 178, 192, 206, 220, 234; бензотиофенов – m/z 147, 161, 175; дибензотиофенов – m/z 184, 198, 212, 226. Оценку относительного со-

держания каждого типа соединений рассчитывали как соотношение его суммарной интенсивности к сумме площадей всех идентифицированных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Материальный баланс процесса крекинга мальтенов в присутствии иницирующей добавки – бутилбромид и без нее – приведен в табл. 1. Крекинг мальтенов в присутствии бутилбромида (C_4H_9Br) приводит к образованию значительно большего количества твердых продуктов по сравнению с крекингом без добавки (см. табл. 1). Эти продукты, представляющие собой коксоподобные вещества, в работе не анализировались.

Данные анализа вещественного состава жидких продуктов свидетельствуют о том, что при крекинге мальтенов без добавки C_4H_9Br образуются асфальтены, которые отсутствовали в составе мальтенов, не подвергавшихся крекингу, и дополнительное количество смол (см. табл. 1). Содержание последних увеличивается на 5.8 % по сравнению с их количеством в исходной смеси (19.2 %). Кроме того, крекинг в присутствии бутилбромида приводит к снижению количества смол до 10.0 %, что на 9.2 % ниже, чем в исходных мальтенах и на 15.0 % – чем в продуктах крекинга без добавки. Полученные данные позволяют предположить, что в этом процессе бутилбромид инициирует реакции деструкции смол. При крекинге мальтенов в присутствии бутилбромида также образуются асфальтены. Их содержание в 2.3 раза выше по сравнению с образующимися при крекинге без добавки.

Увеличение глубины деструкции смол оказывает влияние на фракционный состав продуктов крекинга. Так, при крекинге мальтенов в присутствии бутилбромида наблюдается увеличение выхода светлых фракций по сравнению с крекингом без добавки. Количество дистиллят-

ТАБЛИЦА 1

Состав продуктов крекинга мальтенов

Продукты	Содержание в продуктах крекинга, % мас.	
	Без добавки C_4H_9Br	С добавкой C_4H_9Br
Твердые	0.3	2.3
Газообразные	2.7	2.7
Жидкие:	97.0	95.0
смолы	25.0	10
асфальтены	1.1	2.6
масла	70.9	82.4

ТАБЛИЦА 2

Фракционный состав жидких продуктов крекинга мальтенов

Температура кипения фракций, °С	Содержание в продуктах крекинга, % мас.	
	Без добавки C_4H_9Br	С добавкой C_4H_9Br
н.к.–200	5.1	17.5
200–360	33.5	44.0
>360	58.4	33.5

ТАБЛИЦА 3

Групповой углеводородный состав жидких продуктов крекинга мальтенов

Углеводороды	Содержание, % мас.		
	Исходные мальтены	В жидких продуктах крекинга	
		Без добавки C_4H_9Br	С добавкой C_4H_9Br
Насыщенные	27.6	23.8	26.4
Моноароматические	12.3	15.2	15.5
Биароматические	9.8	7.0	9.6
Триароматические	8.1	9.7	7.5
Полиароматические	22.7	15.2	23.4

ных фракций достигает 61.5 % (в интервале температур: начало кипения (н.к.) – 200 °С – 17.5 %; 200–360 °С – 44.0 %). Выход остатка, выкипающего выше 360 °С, снижается в ~2 раза (табл. 2).

Изменения в групповом УВ составе продуктов крекинга мальтенов (увеличение и/или уменьшение содержания отдельных классов УВ) по сравнению с составом в исходных мальтенах происходят в результате деструкции молекул смол, либо за счет реакций конденсации, приводящих к образованию асфальтенов (табл. 3).

Индивидуальный состав УВ продуктов крекинга мальтенов проанализирован методом ГХ/МС. На рис. 1 приведены масс-фрагментограммы по полному ионному току мальтенов и продуктов их крекинга. Видно, что на хроматограммах мальтенов и продуктов их крекинга без добавки на фоне нефтяных горбов прослеживаются слабые пики нормальных (*n*-алканов) и *изо*-алканов, а в высокомолекулярной области наблюдаются четко выраженные пики пентацикланов (рис. 1, а и б). На хроматограмме продуктов крекинга с бутилбромидом хорошо проявляются пики *n*-алканов, которые образуют гомологический ряд (см. рис. 1, в), в то же время отсутствуют пики пентацикланов. Увеличение содержания *n*-алканов, вероятно, обусловлено деструкцией молекул смол за счет отрыва алифатических заместителей и/или деструкцией аренов и цикланов, содержащих длинные алкильные цепочки.

Насыщенные УВ продуктов крекинга без добавки C_4H_9Br представлены алифатическими и

циклическими соединениями: *n*-алканами, алкенами, моно-, тетра- и пентацикланами. Гомологический ряд *n*-алканов составляют соединения с 12–35 атомами углерода в молекуле, максимум в распределении приходится на низкомолекулярные (нм) гомологи C_{15} – C_{17} (рис. 2). Значение отношения суммарного содержания низкомолекулярных *n*-алканов C_{12} – C_{19} к содержанию высокомолекулярных (вм) гомологов C_{20} – C_{31} равно 0.97. В составе *n*-алканов идентифицированы четные гомологи C_{16} – C_{28} .

Алкилбензолы в этих продуктах, так же как в мальтенах, представлены гомологическим рядом триметилалкилзамещенных бензолов C_{13} – C_{21} (*m/z* 133) (рис. 3, а, б). Алкилнафталины в мальтенах и продуктах их крекинга без добавки по концентрациям располагаются в ряд: триметил- > диметил- > тетраметил- > метилнафталины > голоядерный нафталин. Триарены представлены фенантренами и антраценами, среди которых преобладают диметилфенантрены.

В продуктах крекинга с добавкой C_4H_9Br увеличивается содержание *n*-алканов (см. табл. 3), причем в большей степени возрастает содержание низкомолекулярных *n*-алканов C_{11} – C_{19} (см. рис. 2). Значение соотношения нм/вм равно 2.8, тогда как без добавки оно составляет 0.97. В продуктах крекинга с добавкой C_4H_9Br не идентифицированы алкены, тетра- и пентациклические насыщенные УВ, а также триметилалкилбензолы C_{13} – C_{21} , которые присутствуют в мальтенах и продуктах их крекинга без добавок. В то же время алкилбензолы представлены преимущест-

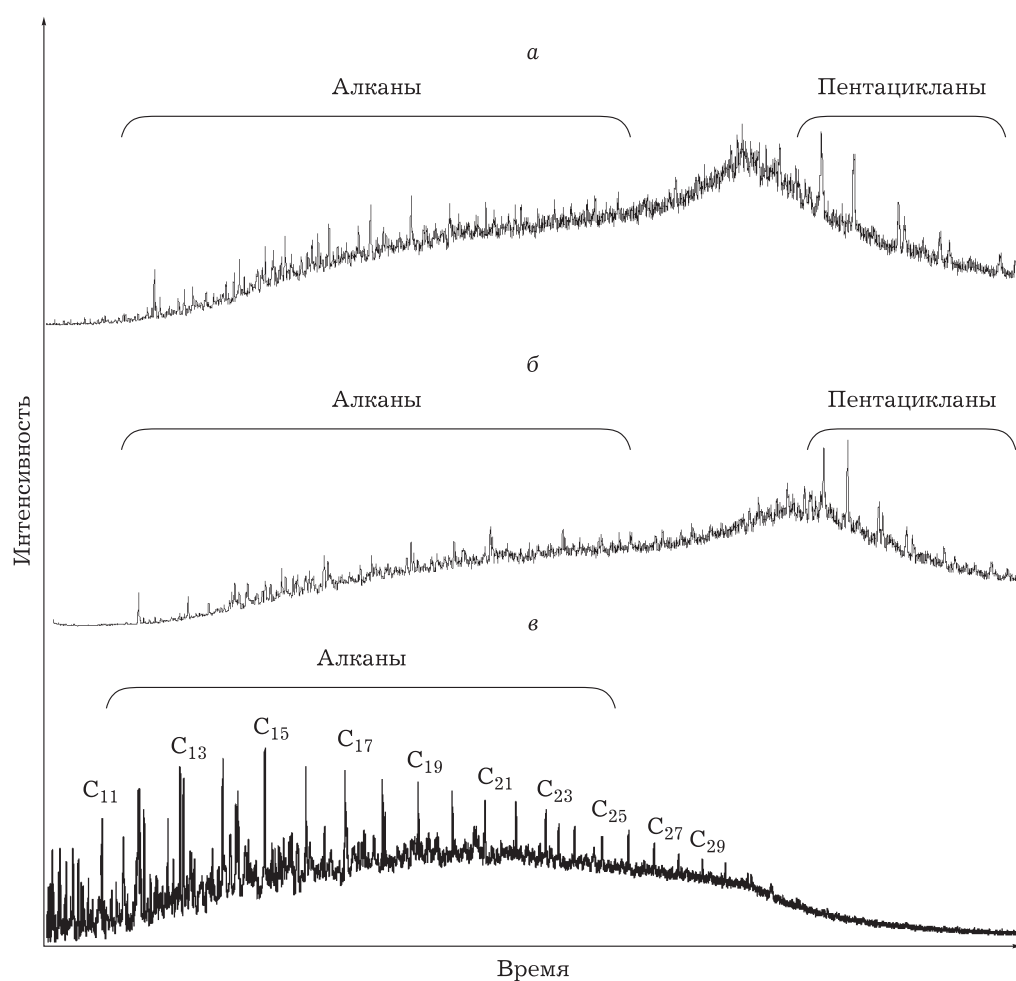


Рис. 1. Масс-фрагментограммы по полному ионному току мальтенов (а) и продуктов их крекинга без добавки (б) и в присутствии бутилбромид (в).

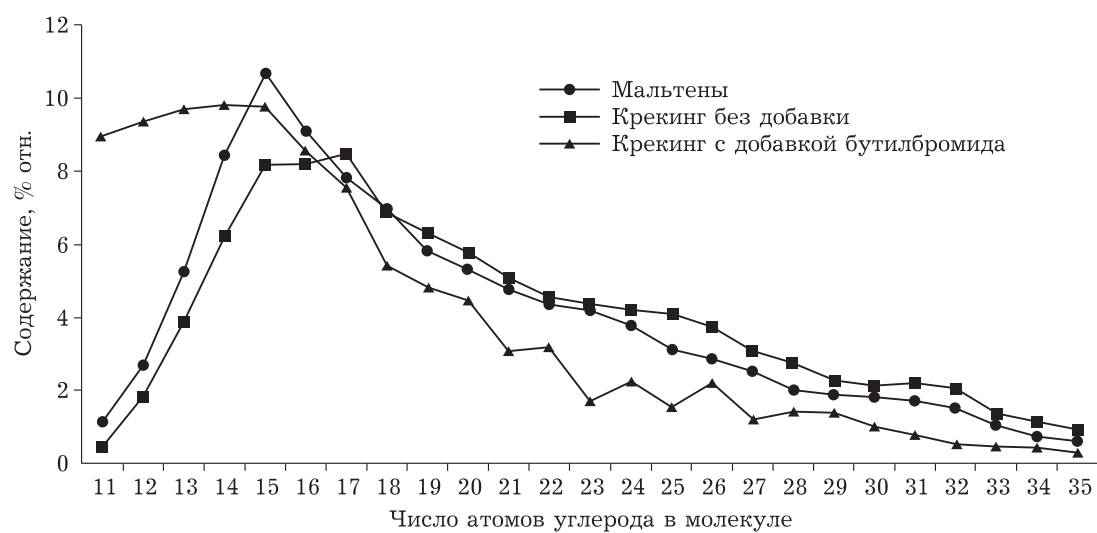


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов мальтенов и продуктов их крекинга.

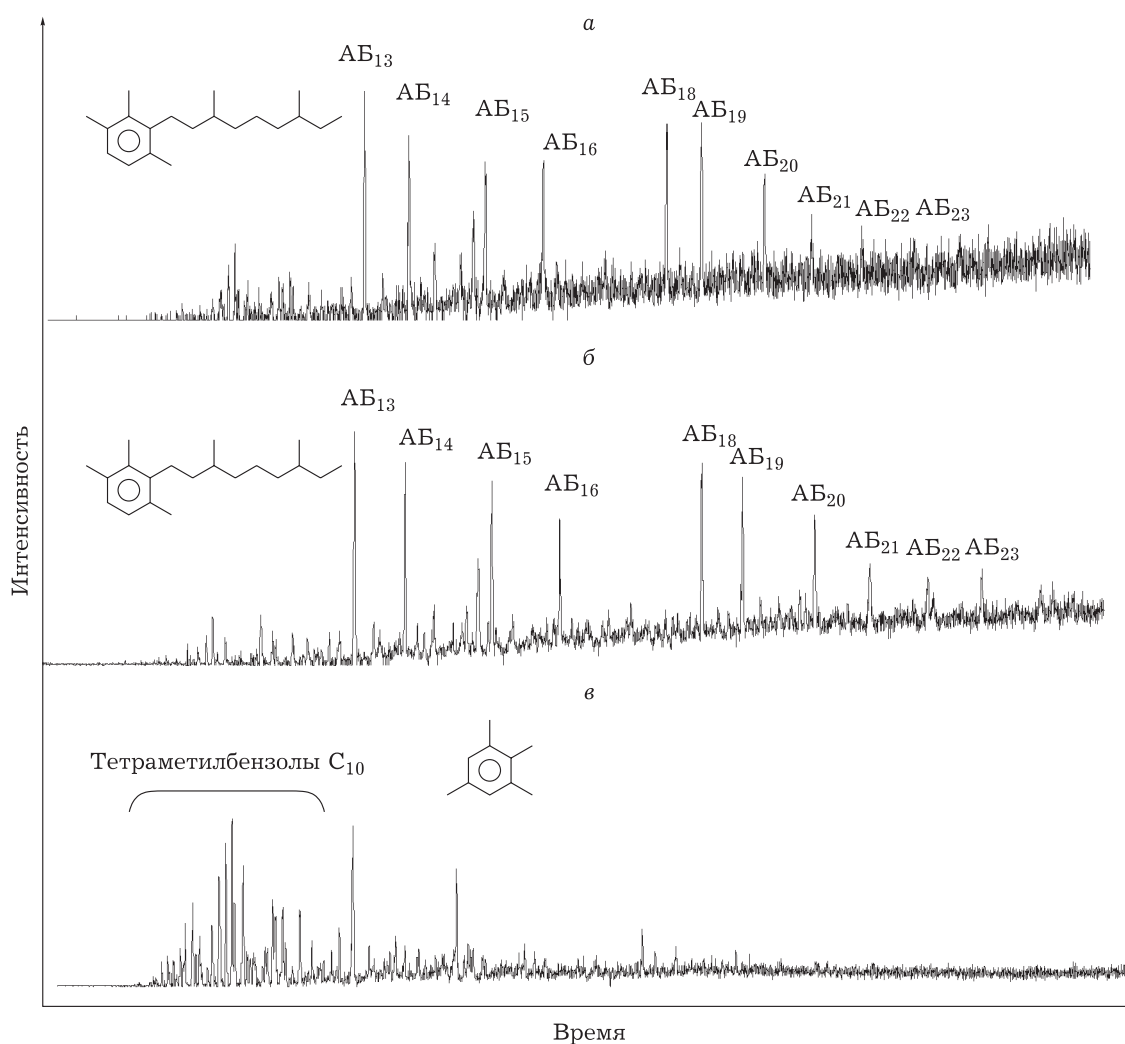


Рис. 3. Масс-фрагментогаммы алкилбензолов по m/z 133 мальтенов (а) и продуктов их крекинга без добавки (б) и в присутствии бутилбромид (в).

венно низкомолекулярными тетраметилбензолами состава C_8-C_{10} (см. рис. 3), что свидетельствует о деструкции алкилбензолов, протекающей, главным образом, по β -связи $C-C$ в алифатическом заместителе, и приводящей к образованию насыщенных УВ и метилированных бензолов. Отсутствие тетра- и пентацикланов в продуктах крекинга с бутилбромидом, вероятно, связано с их участием в реакциях дегидрирования с образованием соединений, которые в дальнейшем могут являться структурными фрагментами молекул асфальтенов.

Содержание алкилнафталинов в продуктах крекинга без добавки и в ее присутствии увеличивается с 13.5 до 24.3 % отн. Вероятно, их образование происходит в результате деструкции смол или за счет рекомбинации радикалов, образующихся при деструкции алифатических заместителей алкилбензолов. В составе алкилнафталинов продуктов крекинга с бутилбромидом уве-

личивается содержание голоядерного нафталина (с 0.3 до 3.0 % отн.) и метилнафталинов (с 0.9 до 4.0 % отн.) по сравнению с продуктами крекинга без добавки, что может свидетельствовать о деметилировании полиметилнафталинов. Вовлечение алкилфенантронов в формирование кокса и асфальтенов приводит к снижению их количества в продуктах крекинга с бутилбромидом по сравнению с крекингом без добавки с 11.4 до 9.9 % отн.

Сернистые соединения в мальтенах и продуктах крекинга представлены гомологами бензо- и дибензотиофенов. В продуктах крекинга без добавки и с бутилбромидом увеличивается содержание бензотиофенов до 3.7 и 7.0 % отн. и дибензотиофенов до 8.5 и 7.0 % отн. соответственно по сравнению с их содержанием в мальтенах. Вероятно, увеличение их содержания в продуктах крекинга связано с деструкцией смолистых компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние инициирующей добавки (бутилбромид) в процессе крекинга мальтенов тяжелой нефти Усинского месторождения на выход и фракционный состав образующихся продуктов. Показано, что при крекинге мальтенов в присутствии 0.7 % мас. бутилбромида выход дистиллятных фракций н.к. – 360 °С увеличивается в 1.8 раза по сравнению с таковым при крекинге без добавки.

Установлено, что при крекинге мальтенов, помимо глубокой деструкции смол, преобразованию подвергаются и масла за счет реакций деалкилирования и дегидрирования. В продуктах крекинга с добавкой бутилбромида не идентифицированы алкены, тетра- и пентациклические насыщенные УВ. Триметилалкилбензолы состава C_{13} – C_{21} полностью трансформируются в метилбензолы состава C_8 – C_{10} , полиметилнафталины деметилируются с образованием голаядерного нафталина и его метилзамещенных гомологов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Муслимов Р. Х., Романов Г. В., Каюкова Г. П., Юсупова Т. Н., Петров С. М. // ЭКО. 2012. № 1. С. 35–40.
- 2 Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. // Успехи химии. 2015. № 9. С. 987–999.
- 3 Shahandeh H., Li Z. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 5202–5213.
- 4 Styles Y., de Klerk A. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 5214–5222.
- 5 Sodero A. C. R., Silva H. S., Level P. G., Bouyssiere B., Korb J-P., Carrie H., Alfarrar A., Bégué D., Baraille I. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 4758–4766.
- 6 Prado Glaucia H.C., de Klerk A. // Energy Fuels. 2014. Vol. 28. P. 4458–4468.
- 7 Men X., Shi B., Yu D., Que G. // Chem. Reaction Eng. Technol. 2010. V. 26, № 2. P. 136–140
- 8 Prado G. H. C., Hyrve R., de Klerk A. // Fuel. 2018. V. 211. P. 775–782
- 9 Prado G. H. C., de Klerk A. // Fuel. 2015. V. 161. P. 43–48
- 10 Богомолов А. И., Темяко М. Б., Хотынцева Л. И. Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра. 1984. с. 432.

