

УДК 665.642:66.092-977

ТРАНСФОРМАЦИЯ СМОЛ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА

© 2025 г. А. В. Гончаров^{1,*}, Е. Б. Кривцов^{1,**}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: mad111-2011@mail.ru

**e-mail: john@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 07.12.2024 г.

После доработки 13.12.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Представлены результаты исследования смол, выделенных из жидких продуктов крекинга сернистого гудрона Омского НПЗ. Термическая обработка проведена при 500°C и продолжительности 15, 30, 45 и 60 мин. Установлено, что при увеличении продолжительности крекинга гудрона происходит увеличение выхода кокса вследствие конденсации смол в асфальтены и далее в кокс. С использованием данных ¹Н-ЯМР-спектроскопии, элементного состава и результатов измерения молекулярной массы установлены изменения структурно-групповых параметров смол в процессе крекинга. Усредненные молекулы смол становятся более конденсированными, характеризуются повышенным содержанием ароматических фрагментов, уменьшением количества нафтеновых фрагментов и количества алифатических заместителей. Совокупность данных по изменению состава продуктов крекинга, совместно с анализом распределения серы в составе продуктов, указывает на значительный вклад серосодержащих структурных фрагментов смол в процессы накопления производных тиофена. Показано, что крекинг смол сопровождается образованием широкого набора низкомолекулярных серосодержащих соединений, попадающих в состав масел.

Ключевые слова: крекинг, гудрон, смолы, структурно-групповые параметры, сернистые соединения, тиофен

DOI: 10.31857/S0023117725010103 EDN: KTOAFS

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, ввиду постоянного увеличения спроса на энергию и истощения запасов легких и средних нефтей, тяжелые нефтяные остатки становятся важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в моторном топливе [1]. Кроме того, необходимость увеличения показателей глубины переработки нефтей ставит задачу вовлечения в переработку мазутов и гудронов, в которых сконцентрированы сернистые соединения и высокомолекулярные компоненты (смолы, асфальтены). Смолы и асфальтены снижают эффективность используемых катализаторов, осложняют работу как на этапе добычи, так и на стадиях транспортировки

и переработки нефтей, а также являются предшественниками кокса [2, 3]. Коксоподобный продукт откладывается в змеевиках теплообменного оборудования, колонне фракционирования и для его удаления часто требуется химическая или механическая обработка, что значительно повышает эксплуатационные расходы [4].

Значительное количество работ [5–7] посвящено изучению превращений асфальтенов, исследованию их структуры и свойств. Это связано с тем, что асфальтены являются соединениями с высокой молекулярной массой, а также содержат в своей структуре большую часть гетероатомов. Смолы представляют собой молекулы, схожие по своей структуре с молекулами асфальтенов, но при этом их роли и поведению

в термических процессах уделяется недостаточно внимания [3, 8]. Вследствие высокого содержания в тяжелых нефтях и нефтяных остатках (от 30 до 60 мас. %), которое превышает содержание асфальтенов, смолы определяют свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также влияют на агрегативную устойчивость сырья в условиях термообработки [9]. Более того, смолы являются основным “резервом” для получения легких углеводородов и низкомолекулярных гетероатомных соединений в процессах термической переработки нефтяных остатков. Однако недостаток данных о составе и структуре смол затрудняет полноценное понимание механизмов их трансформации в термических и катализитических процессах. В связи с этим, детальное изучение смол поможет в установлении взаимосвязей между составом, строением молекул и физико-химическими закономерностями их термических преобразований, а также в дальнейшем при разработке катализаторов, способных подавлять образование побочных продуктов.

Целью работы явилось исследование маршрутов трансформации смол в процессе термического крекинга сернистого гудрона Омского НПЗ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являются смолы, выделенные из товарного гудрона Омского нефтеперерабатывающего завода, и смолы, полученные из продуктов его термического крекинга. Гудрон содержит в своем составе значительное количество смол, что в совокупности с высоким содержанием серы и низким отношением H/C характеризует его как неподходящее сырье для получения дистиллятных фракций (бензин, дизельное топливо). Основные физико-химические характеристики гудрона представлены в табл. 1.

Термический крекинг гудрона проводили в реакторе-автоклаве объемом 12 см³, масса навески образца – 7 г. Температура крекинга составляла

500°C, продолжительность варыровалась от 15 до 60 мин [10]. При проведении термической обработки гудрона фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с навеской гудрона, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после дегазации продуктов крекинга. Жидкие продукты крекинга сливали, реактор промывали хлороформом. Полученная разность масс реактора до крекинга и после составляла массу кокса.

Определение вещественного состава гудрона и продуктов его крекинга проводили по стандартной методике. Асфальтены осаждали “холодным” методом Гольде. Содержание смол в полученных мальтинах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт наносили на активированный силикагель АСК и помещали в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1 : 1.

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан SL” согласно ГОСТ Р 51947-2002. Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0.0002 до 5 мас. %.

Определение состава сернистых соединений. Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга гудрона проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе “Кристалл-2000М” (СКБ “Хроматэк”, Россия) с пламенно-фотометрическим детектором, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290°C, скорость нагрева колонки – 4°C/мин. Использовалась капиллярная колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм); неподвижная фаза CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными

Таблица 1. Физико-химические характеристики гудрона Омского НПЗ

Содержание S, мас. %	H/C	Вещественный состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %			Коксуюемость, мас. %
		масла	смолы	асф.	T _{пл.} , °C	200–360	>360	
1.80	1.54	65.8	33.1	1.1	68.3	Отс.	100.0	14.02

серосодержащими соединениями (тиофен, бензотиофен, дibenзотиофен и их гомологи).

Структурно-групповой анализ (СГА) смол, выделенных из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга, проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса. Содержание С, Н, N, S и O устанавливали с помощью элементного анализатора *Vario EL Cube* (Германия). Молекулярную массу смол измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН. Спектры ^1H -ЯМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения термической стабильности компонентов гудрона Омского НПЗ при температуре 500°C представлены в табл. 2. Установлено, что исходный гудрон Омского НПЗ содержит в своем составе значительное количество смол (34 мас. %), вследствие чего их вклад в состав продуктов крекинга будет зависеть от термической стабильности молекул и их химического состава.

Показано, что при термообработке гудрона происходит деструкция преимущественно смол (содержание снижается более чем в 4 раза) с увеличением выходов газообразных и твердых продуктов. Вследствие низкого исходного содержания асфальтенов, на начальном этапе крекинга (15 мин) скорость конденсации смол

с образованием асфальтенов преобладает над скоростью уплотнения асфальтенов в твердый коксоподобный продукт. Содержание асфальтенов в этих условиях максимально. Наличие максимума в содержании смол (30 мин) свидетельствует о том, что данные компоненты являются промежуточными продуктами в процессе термообработки. Известно, что смолы являются термически неустойчивыми соединениями, склонными как к реакциям крекинга, так и конденсации в асфальтены. Вследствие этого в продуктах термического крекинга в большинстве случаев наблюдается увеличение содержания асфальтенов, которое связано с их образованием из компонентов смол и масел.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса крекинга приводит к интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов в составе жидких продуктов, вследствие чего увеличивается газо- и коксообразование. При этом преимущественно протекают процессы конденсации по маршруту масла \rightarrow смолы \rightarrow асфальтены \rightarrow кокс. Следует отметить, что при увеличении продолжительности термообработки гудрона Омского НПЗ (60 мин) количество смолисто-асфальтеновых компонентов снижается. Содержание смол в жидких продуктах снизилось с 34.0 до 8.1% (степень деструкции составляет 76 отн. %), а асфальтенов до 0.7 мас. %. В этих условиях превалируют реакции конденсации смолисто-асфальтеновых веществ.

При анализе результатов определения содержания серы в составе исходного объекта и продуктов крекинга (табл. 3) установлено, что исходный гудрон содержит в своем составе 1.80 мас. % серы, в том числе: масла — 1.12%, смолы — 0.63%, асфальтены — 0.05 мас. %. При термообработке объекта исследования продолжительностью 15 минут наблюдается снижение содержания серы в составе жидких продуктов крекинга преимущественно

Таблица 2. Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ

Условие	Содержание, мас. %					
	газ	жидкость	кокс	масла	смолы	асф.
Исходный	0.0	100.0	0.0	64.9	34.0	1.1
15 мин	7.9	87.1	5.0	66.9	14.9	5.3
30 мин	10.9	78.6	10.5	59.4	15.3	3.9
45 мин	11.8	77.1	11.1	59.1	15.1	2.9
60 мин	31.6	49.5	18.9	40.7	8.1	0.7

Таблица 3. Содержание серы в продуктах крекинга гудрона Омского НПЗ

Условие	Содержание, мас. %				
	газ + кокс	жидкий продукт	масла	смолы	асфальтены
Исходный	0.00	1.80	1.12	0.63	0.05
15 мин	0.62	1.18	0.81	0.33	0.04
30 мин	0.71	1.09	0.70	0.30	0.09
45 мин	0.71	1.09	0.71	0.29	0.09
60 мин	1.10	0.70	0.53	0.15	0.02

за счет реакций конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты крекинга, а также накопления низкомолекулярных серосодержащих соединений в составе масел. Дальнейшая термическая обработка (30–45 минут) способствует снижению содержания серы в маслах и смолах, что объясняется образованием больших количеств газа и кокса, в которых накапливаются продукты термических превращений сернистых соединений гудрона.

При увеличении продолжительности термообработки до 60 мин остаточное содержание серы в смолах и асфальтенах не превышает 0.17 мас. %, что может свидетельствовать о низкой термической стабильности данных компонентов и о вовлечении серосодержащих соединений в процессы крекинга и конденсации с образованием побочных продуктов (газа и кокса), что в свою очередь приводит к снижению общего содержания серы в составе жидких продуктов (степень удаления серы составляет 61 отн. %)

На основании хроматографических данных по определению содержания гомологов тиофена (Т), бензо- (БТ) и дibenзотиофена (ДБТ) в маслах продуктов крекинга гудрона был произведен расчет группового состава сернистых соединений (СС, табл. 4). В составе исходного гудрона Омского НПЗ данные компоненты отсутствуют. Известно, что смолы являются одним из источников низкомолекулярных СС в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. Таким образом, содержание различных групп сернистых соединений в маслах также будет зависеть от их термической стабильности. Согласно полученным данным, термообработка гудрона способствует образованию широкого набора производных тиофена, БТ и ДБТ, состав которых не зависит от продолжительности термолиза. Установлено, что среди идентифицированных групп сернистых соединений в маслах жидких продуктов крекинга преобладают гомологи БТ

(на их долю приходится более 90 отн. %). Однако на изменение содержания различных групп СС в зависимости от продолжительности крекинга влияет термическая стабильность смолисто-асфальтеновых компонентов гудрона. Увеличение продолжительности крекинга гудрона до 30 мин приводит к увеличению как абсолютного содержания соединений ряда тиофена в составе масел, так и доли гомологов БТ от общей суммы идентифицированных соединений, вероятно, за счет попадания серосодержащих фрагментов молекул смол в состав масел. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга (30–60 мин) приводит к снижению содержания гомологов Т в 10 раз (относительно состава масел продуктов крекинга в течение 30 мин), вероятно, вследствие их участия в реакциях конденсации с образованием твердых продуктов.

Для оценки не только количественного, но и качественного изменения смол в результате термолиза гудрона проведен их структурно-групповой анализ (табл. 5). Для большей наглядности усредненные молекулы будут представлены в виде набора структурных фрагментов (рис. 1). Молекулярная масса усредненной молекулы смол исходного гудрона Омского НПЗ составляет 639 а.е.м. Молекула смол представлена одно–двух блочными структурами ($m_a = 1.52$), содержит 10 циклов – 3 ароматических и 7 нафтеноидных. Атомное отношение Н/С составляет 1.25. Углеродный каркас преимущественно состоит из насыщенных структур ($f_a = 29.81\%$). Значение C_α указывает на то, что одна усредненная молекула смол содержит шесть атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу.

Крекинг гудрона Омского НПЗ в течение 30 мин способствует снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол с 639 до 523 а.е.м. Доля атомов углерода в ароматических структурах (C_a) повышается, в результате ароматичность молекулы (f_a) увеличивается

Таблица 4. Содержание различных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга гудрона

Соединение	Содержание, мас. %				
	исходный гудрон	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
ΣC_2 -тиофен	Отсутствует	0.025	0.059	0.001	0.001
ΣC_3 -тиофен	“	0.178	0.200	0.047	0.022
ΣC_{4-5} -тиофен	“	0.136	0.177	0.086	0.017
Σ тиофенов	“	0.339	0.436	0.134	0.040
Бензотиофен	“	0.007	0.010	0.014	0.026
ΣC_1 -бензотиофен	“	0.183	0.323	0.404	0.727
ΣC_2 -бензотиофен	“	0.588	0.878	1.070	1.027
ΣC_3 -бензотиофен	“	0.630	0.800	0.897	0.358
ΣC_4 -бензотиофен	“	0.313	0.357	0.373	0.119
ΣC_{5-6} -бензотиофен	“	0.269	0.264	0.307	0.066
Σ бензотиофенов	“	1.990	2.632	3.065	2.323
Дибензотиофен	“	0.022	0.026	0.029	0.021
ΣC_1 -дибензотиофен	“	0.082	0.101	0.131	0.093
ΣC_2 -дибензотиофен	“	0.043	0.065	0.101	0.066
ΣC_3 -дибензотиофен	“	отс.	отс.	отс.	0.021
Σ дибензотиофенов	“	0.147	0.192	0.261	0.201

Таблица 5. Структурно-групповые параметры смол гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга

Показатель		Исходное	30 мин	45 мин	60 мин
Молекулярная масса	a.е.м.	639	523	411	366
	C	43.59	36.12	29.15	24.91
	H	53.82	38.34	31.39	25.82
Число атомов в усредненной молекуле:	N	0.51	0.56	0.61	0.50
	S	0.34	0.45	0.41	0.23
	O	2.74	1.79	2.12	1.78
Число блоков в молекуле	m_a	1.52	1.78	1.57	1.49
	K_o	10.39	7.99	8.08	5.84
Кольцевой состав:	K_a	3.06	4.40	3.38	3.05
	$K_{\text{нас}}$	7.33	3.59	4.70	2.79
Фактор ароматичности	f_a	29.81	52.61	51.12	53.69
	C_a	12.99	19.00	14.90	13.37
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле:	C_h	28.03	14.59	13.39	10.79
	C_n	2.56	2.52	0.86	0.74
	C_α	6.35	6.72	5.73	5.12
	C_γ	2.56	2.52	0.86	0.74
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0.62	0.48	0.49	0.49
H/C		1.25	1.06	1.08	1.04

Примечание. Величина C_a – углерод в ароматических циклах. C_h – углерод в нафтеновых кольцах. C_n – углерод в алифатических фрагментах. C_α – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; C_γ – число атомов углерода в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах; количество колец: K_o – общее; K_a – ароматических; $K_{\text{нас}}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

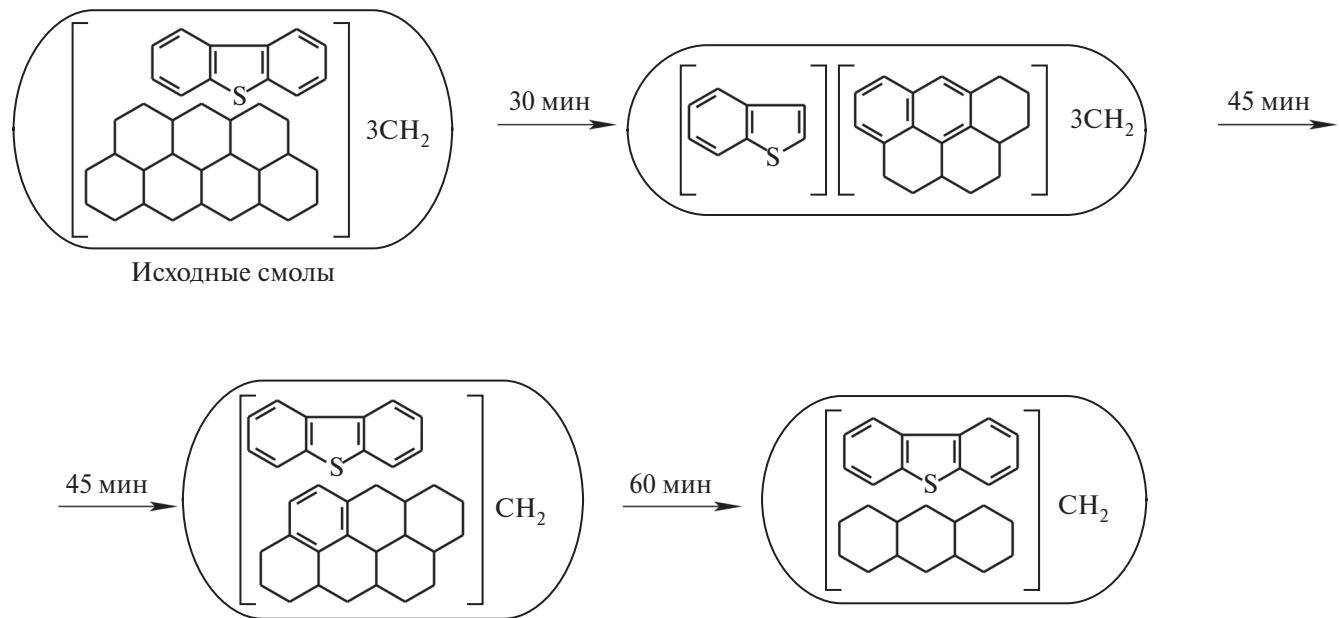


Рис. 1. Гипотетическая схема превращения смол гудрона Омского НПЗ.

до 52.61. Общее количество колец снижается с 10 до 8, вследствие уменьшения числа нафтеновых колец до 3.59. Количество атомов азота и серы в усредненной молекуле изменяется незначительно. Равные значения C_n и C_γ свидетельствуют о том, что алифатические заместители представлены метильными группами. При термообработке гудрона (45 мин) молекулярная масса усредненной молекулы смол снижается практически в 1.5 раза относительно исходной. Число блоков в молекуле не уменьшается, однако общее число колец сокращается до 8.08 (ароматических до 3.38; нафтеновых до 4.70). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 2.56 до 0.86, за счет чего отношение H/C также снижается до 1.08.

Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки гудрона до 60 мин способствует незначительному снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол. Доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличилась практически в 2 раза (по сравнению с исходными смолами), вследствие чего отношение H/C снижается до 1.04, что также указывает на разрушение фрагментов смол с образованием радикалов, которые попадают в состав масел. Наблюдается уменьшение числа ароматических циклов в структуре молекулы, что в совокупности с уменьшением числа атомов серы, может свидетельствовать об отрыве структурных

фрагментов молекулы смол, содержащих тиофеновый фрагмент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термический крекинг гудрона Омского НПЗ при различной продолжительности процесса. Установлено, что в исходном гудроне содержится значительное количество смол (34.0 мас. %). Показано, что термообработка приводит как к частичной деструкции смол, так и протеканию процессов их конденсации с образованием асфальтенов, которые в дальнейшем уплотняются в твердые коксоподобные продукты.

Установлено, что термический крекинг гудрона приводит к уменьшению ММ смол в результате снижения количества алифатических заместителей и нафтеновых колец в усредненной молекуле. В результате увеличивается доля атомов углерода в ароматических фрагментах. Снижение содержания атомов серы, в совокупности с уменьшением числа ароматических колец в усредненной молекуле смол свидетельствует о том, что происходит отрыв фрагментов, содержащих бензо- и дibenзотиофеновые структуры. Эти фрагменты не накапливаются в составе жидких продуктов крекинга, а далее конденсируются в кокс, в результате чего снижается содержание серы в целевых продуктах (степень удаления серы из жидких продуктов составляет 61 отн. %).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sawarkar A.N. // Petroleum Science and Technology. 2019. V. 37. №. 9. P. 1090. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1575875>.
2. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K., Garg M.O. // Fuel. 2017. V. 203. P. 514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.126>.
3. Felix G., Tirado A., Varfolomeev M.A., Al-muntaser A., Suwaid M., Yuan Ch., Ancheyata J. // Geoenergy Science and Engineering. 2023. V. 230. P.212242. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212242>.
4. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Гончаров А.В., Корнинев Д.С. // XTT. 2024. № 2. С. 31. <https://doi.org/10.31857/S0023117724020068>.
5. Kheirolahi S., BinDanbag M., Bagherzadeh H., Abassi Z. // Fuel. 2024. V. 371. P. 131884. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131884>.
6. Pagan Pagan N.M., Zhang Z., Nguyen T.V., Marciel A.B., Biswal S.B. // Chemical Reviews. 2022. V. 122. P.7205. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00897>.
7. Fakher S., Ahdaya M., Elturki., Imqam A. // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2020. V. 10. P. 1183.
8. Головко А.К., Гринько А.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 391. <https://doi.org/10.1134/S002824211804008X>. [Petroleum Chemistry, 2019, vol. 58, no. 8, p. 599]. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080078>.
9. Primerano K., Mirwald J., Hofko B. // Fuel. 2024. V. 368. P. 131616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131616>.
10. Goncharov A.V., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. 2019. P. 012022. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012022>.

Resins Transformation in the Cracking of High Sulfur Vacuum Residue

A. V. Goncharov^{1,*}, E. B. Krivtsov^{1,**}

¹Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPC SB RAS), Tomsk

*e-mail: mad111-2011@mail.ru

**e-mail: john@ipc.tsc.ru

The results of the study of resins isolated from liquid cracking products of sulfuric vacuum residue from Omsk refinery are presented. Thermal treatment was carried out at 500 °C and duration of 15, 30, 45 and 60 minutes. It was found that with increasing duration of vacuum residue cracking there is an increase in coke yield due to condensation of resins into asphaltenes and further into coke. Using the data of ¹H-NMR spectroscopy, elemental composition and results of molecular weight measurement the changes of structural-group parameters of resins in the process of cracking were established. The averaged resin molecules become more condensed, characterized by an increased content of aromatic fragments, a decrease in the number of naphthenic fragments and the number of aliphatic substituents. The totality of data on changes in the composition of cracking products, together with the analysis of sulfur distribution in the composition of products, indicates a significant contribution of sulfur-containing structural fragments of resins to the accumulation of thiophene derivatives. It is shown that cracking of resins is accompanied by formation of a wide range of low-molecular-weight sulfur-containing compounds that are incorporated into oils.

Keywords: cracking, vacuum residue, resins, structural-group parameters, sulfur compounds, thiophene