

УДК 665.642: 665.64.097.3

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ *IN-SITU* НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2023 г. Х. Х. Уразов^{1,*}, Н. Н. Свириденко^{1,**}

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

*e-mail: urazovhh@gmail.com

**e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучено влияние количества прекурсоров оксидов кобальта и никеля на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Выявлено, что увеличение количества загружаемого прекурсора приводит к разрушению большего количества смолисто-асфальтеновых компонентов и выхода фракции НК-360°C. Установлено, что никельсодержащие катализаторы способствуют разрушению 66% высокомолекулярных компонентов, а кобальтсодержащие — низкому выходу побочных продуктов. Изучен структурно-групповой анализ асфальтенов исходной нефти и образованных после термического и каталитического крекингов. На основании полученных данных представлен возможный механизм протекающих реакций.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, асфальтены, каталитический крекинг, структурно-групповые характеристики*

DOI: 10.31857/S0023117723020159, EDN: CBLDOK

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые и свертяжелые нефти, общие запасы которых оцениваются в 9–13 трлн баррелей, рассматриваются как потенциальные источники жидкого топлива. Тем не менее преобразование тяжелого углеводородного сырья в ценное топливо — непростая задача, поскольку оно содержит огромное количество смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), выкипающих при температуре выше 500°C [1].

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) являются полярными высокомолекулярными веществами, содержание которых влияет на значение вязкости и плотности. В составе смол и асфальтенов присутствуют гетероатомы (S, N, O) и ряд переходных металлов (V, Ni, Fe, Co, Mo и др.). Атомы азота присутствуют в их молекулах в основных (N-н-пиридин и его бензопроизводные) и нейтральных (пиррол и его бензопроизводные) фрагментах. Кислород представлен в нефтяных смолах и асфальтенах гидроксильными (спиртовыми и фенольными), карбоксильными, карбонильными, эфирными и сложноэфирными функциональными группами. Молекулы САВ содержат атомы серы в своих гетероциклических фрагментах (тиофен, тиацикланы) и тиоловые,

сульфидные и сульфоксигруппы. Среди металлов основными представителями в смолах и асфальтенах являются никель и ванадий, большая часть которых сосредоточена в металлопорфириновых комплексах [2].

Гетероатомные соединения и фрагменты молекул нефти объединяет их способность к адсорбции на активных центрах катализаторов. Адсорбированные молекулы агломерируются и затрудняют дальнейшую конверсию тяжелой нефти в ценные продукты. Следовательно, требуется разработка новых каталитических систем для переработки тяжелых нефтей, способных селективно превращать смолы и асфальтены в ценные продукты.

В качестве перспективных катализаторов переработки тяжелого нефтяного сырья рассматриваются соединения никеля и кобальта [3, 4]. В литературе [5, 6] отмечается эффективность наночастиц кобальта и никеля в процессах каталитического крекинга тяжелой нефти. Однако, нестабильность и способность к агломерации наночастиц, в частности Co и Ni, приводит к снижению каталитической активности [7].

Цель данной работы — изучение влияния прекурсоров катализаторов на основе соединений

Таблица 1. Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Характеристика	Нефть
Вязкость при 20°C, мм ² /с	743
Содержание серы, мас. %	4.53
Отношение Н/С	1.69
Содержание, мас. %	
Масла	68.1
Смолы	21.5
Асфальтены	10.4
Фракционный состав, мас. %	
НК-200°C	13.5
200–360°C	17.3

никеля и кобальта на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Зюсеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1. Данная нефть является высокосернистой, с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и низким содержанием светлых фракций.

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см³ в среде аргона при температуре 450°C в течение 80 мин. Обоснование выбранных параметров процесса приведено в работе [8]. В качестве каталитически активных добавок выбраны соли Ni(NO₃)₂ · 6H₂O и Co(NO₃)₂ · 6H₂O (РЕАХИМ). Количество добавки варьировали от 0.1 до 0.5 мас. %. По окончании крекинга определялся материальный баланс процесса.

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Методика определения вещественного состава (содержания смол, асфальтенов и масел) в продуктах крекинга описана в работе [9]. Фракционный состав жидких продуктов крекинга опреде-

ляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” [9].

Структурно-групповой анализ средних структурных параметров асфальтенов рассчитывался с помощью эмпирических формул Braun–Ladner с использованием данных ¹H ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс [9]. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисулфоксан). Молекулярные массы (ММ) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлен выход продуктов крекинга в зависимости от количества NiO и Co₃O₄. Процесс термического крекинга сопровождается увеличением выхода масел на 6.6% и снижением содержания САВ на 15 мас. % по сравнению с исходной нефтью. Каталитический крекинг в присутствии 0.1–0.5% NiO позволяет значительно повысить конверсию высокомолекулярных компонентов. Однако это сопровождается увеличением содержания кокса (5.7%) и газа (7.8%), при содержании 75.8 мас. % углеводородов. Использование Со-содержащих катализаторов приводит к низким показателям облагораживания тяжелого нефтяного сырья. Это обусловлено низким адсорбционным сродством кобальтовых катализаторов к асфальтенам по сравнению с Ni-содержащими катализаторами [10]. Основным отличием крекинга в присутствии Co₃O₄ является то, что выход углеводородов проходит через минимум в точке 0.2 мас. % Co₃O₄. Это может быть связано с преобладанием реакций конденсации низкомолекулярных компонентов в САВ. Стоит отметить низкий выход побочных продуктов реакции при крекинге в присутствии 0.1–0.5 мас. % Co₃O₄.

Согласно данным анализа фракционного состава (рис. 1) в ходе термического крекинга наблюдаются увеличение фракций выкипающих в интервале температур 200–360°C с 30.8 до 50.6% и снижение фракций выкипающих выше 360°C с 69.2 до 41.0 мас. %. Каталитический крекинг в присутствии нитрата никеля сопровождается ростом выхода бензиновых и дизельных фракций с увеличением количества используемой добавки. Максимальное содержание фракции НК-360°C составляет 58.9% при крекинге в присутствии 0.5 мас. % NiO, что связано с глубокой степенью деструкции высокомолекулярных компонентов.

Использование кобальт содержащих катализаторов в процессе каталитического крекинга также приводит к увеличению выхода светлых фрак-

Таблица 2. Вещественный состав исходной нефти и после крекинга в присутствии различного количества катализаторов

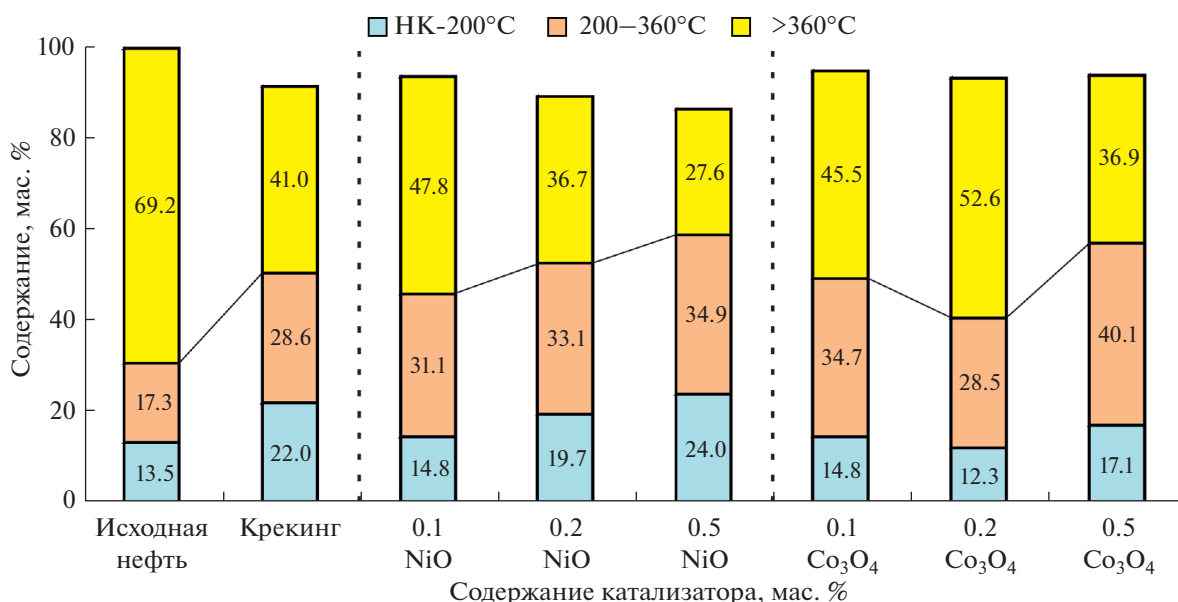
Компонент	Исходная нефть	Крекинг	Содержание NiO, мас. %			Содержание Co ₃ O ₄ , мас. %		
			0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
Газ		5.0	5.8	7.3	7.8	4.4	6.6	4.5
Масла	68.1	74.7	70.2	72.9	75.8	70.2	65.5	73.4
Смоли	21.5	11.0	16.5	11.2	9.4	16.6	21.5	12.2
Асфальтены	10.4	5.9	6.0	5.4	1.3	8.2	6.4	8.4
Кокс		3.4	1.5	3.2	5.7	0.6	0.2	1.4

ций по сравнению с исходной нефтью (рис. 1). Однако стоит отметить, что в точке 0.2 мас. % Co₃O₄ фракционный состав коррелирует с данными вещественного состава. Наибольший выход светлых фракций для серии с Co₃O₄ наблюдается в точке 0.5% и равен 57.2 мас. %. При сопоставимом выходе светлых фракций при крекинге в присутствии 0.5% NiO и 0.5 мас. % Co₃O₄ можно сделать вывод о том, что кобальтсодержащие катализаторы проявляют селективность по отношению к дизельной фракции.

Процесс облагораживания тяжелой нефти сопровождается удалением серы в виде серосодержащих газов и твердых продуктов. Согласно данным газовой хроматографии и РФЛА, при термическом крекинге конверсия сернистых соединений достигает 17%, при этом соотношение серы в газе и нефтяном коксе равно 4.6 (рис. 2). Крекинг в присутствии никель содержащих катализаторов приводит к постепенному снижению содержания серы в жидких продуктах с 4.53 до

3.10% при переходе от 0.1 к 0.5 мас. % NiO. Данная тенденция связана в первую очередь с увеличением выхода побочных продуктов ряду 0.1; 0.2 и 0.5 мас. % NiO. Катализаторы на основе соединений кобальта характеризуются более низкой активностью в процессе обессеривания тяжелой нефти по сравнению с Ni-содержащими [7]. При этом стоит отметить, что катализаторы сульфидируются с образованием различных нестехиометрических сульфидов, описанных в работе [9].

Асфальтены, выделенные из исходной нефти, преимущественно состоят из четырех блоков со средним составом C₁₂₈H_{146.5}N_{2.5}S_{3.3}O₆ и молекулярной массой 1920 а.е.м. (табл. 3). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 33–34 атомов углерода, объединенных в 6 нафтоароматических циклов. Показано, что почти половина атомов углерода находится в ароматических структурах (48.5%). Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах (C_n) составляет 33.6 при средней длине (n) 3.56. Также

**Рис. 1.** Фракционный состав продуктов крекинга тяжелой нефти.

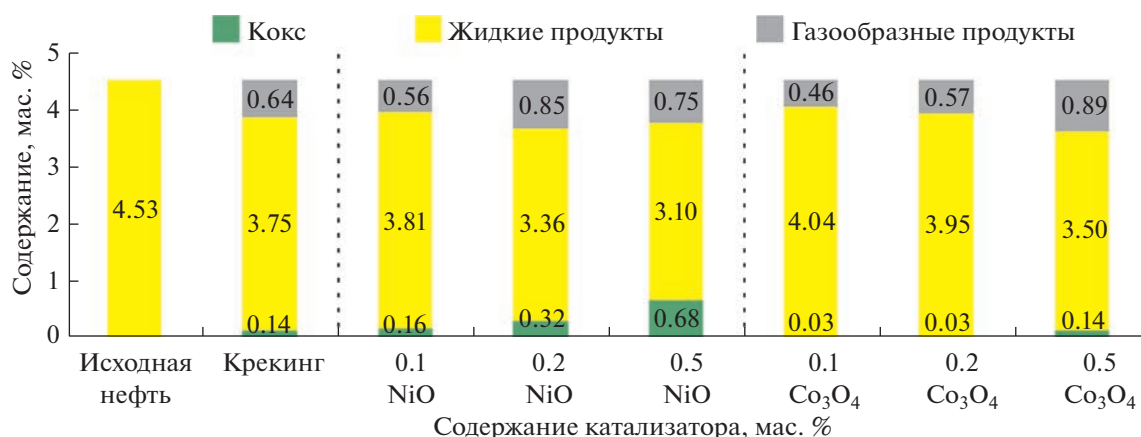


Рис. 2. Содержание серы в продуктах каталитического крекинга тяжелой нефти.

исходные асфальтены содержат от 2 до 3 атомов азота, по 3 – серы и до 6 – кислорода. Предположительно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп карбоновых

Таблица 3. Структурно-групповые характеристики асфальтенов

Параметр	Исходная нефть	Крекинг	Содержание, мас. %	
			0.5 NiO	0.5 Co ₃ O ₄
ММ, а.е.м.	1920	782	895	943
Количество атомов в средней молекуле				
C	128.0	51.8	59.8	62.9
H	146.5	45.2	51.9	57.1
N	2.5	1.3	1.5	1.5
S	3.3	1.3	2.1	2.4
O	6.0	3.4	2.3	2.2
Количество колец				
K_0	24.8	13.1	14.9	15.8
$K_{ар}$	15.5	9.6	10.9	11.6
K_n	9.3	3.5	4.0	4.2
m_a	3.81	1.89	1.62	1.30
σ_a	0.56	0.41	0.42	0.47
Количество атомов углерода разных типов в средней молекуле				
$C_{ар}$	62.0	34.3	39.9	39.1
C_n	32.4	12.4	14.0	12.5
$C_{п}$	33.6	5.2	5.9	11.3
n	3.56	2.49	2.48	2.85
f_a	48.5	66.1	66.7	62.2

кислот и сложноэфирных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

Существенно отличаются по своим характеристикам асфальтены, полученные после термического крекинга нефти. Усредненные молекулы асфальтенов, выделенных из продуктов термического крекинга нефти, состоят из двух блоков со средним составом $C_{51.8}H_{45.2}N_{1.3}S_{1.3}O_{3.4}$. При этом на один структурный блок приходится около 27 атомов углерода (т.е. на 6–7 меньше, чем для асфальтенов исходной нефти). За счет реакций ароматизации, протекающих при термическом крекинге, среднее количество K_0 в одном блоке увеличивается с 6.5 до 6.9 (количество $K_{ар}$ возрастает, а K_n снижается). Это приводит к увеличению фактора ароматичности до 66.1%. За счет активно протекающих реакций деалкилирования и циклизации $C_{п}$ и n снижается с 33.6 до 5.2 и с 3.56 до 2.49 соответственно.

После каталитического крекинга нефти с никелевым катализатором структуры асфальтены становятся преимущественно двухблочными, имеют средний состав $C_{59.8}H_{51.9}N_{1.5}S_{2.1}O_{2.3}$ и характеризуются ММ 895 а.е.м. Их структурные блоки укрупняются за счет реакций конденсации и ароматизации: при $K_0 = 14.9$, $K_{ар} = 11.3$. Значения $C_{п}$ и n сопоставимы с термокрекингом происходящих на средний структурный блок молекулы данных асфальтенов. Количество азота и серы в средней структурном блоке увеличивается в среднем в 1.5 раза по сравнению с исходными асфальтенами.

Использование катализатора на основе кобальта, как описывалось выше (табл. 2), не способствует значительному снижению содержания асфальтенов в жидких продуктах. При этом, исходя из данных структурно-группового анализа, средние молекулы асфальтенов претерпевают значительные изменения. Данные асфальтены

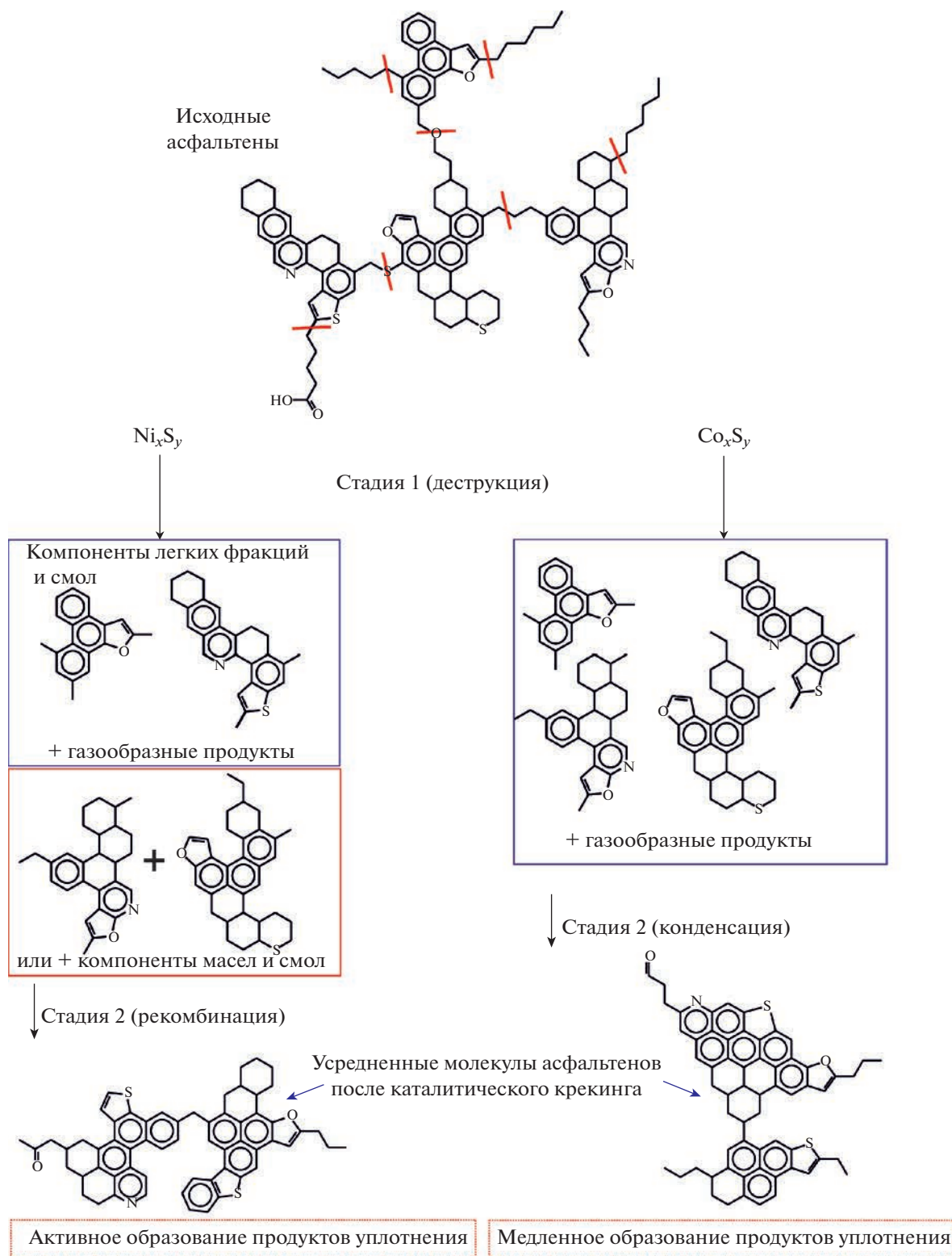


Рис. 3. Предположительный механизм превращения асфальтенов при каталитическом крекинге тяжелой нефти.

характеризуются $MM = 943$ а.е.м. и средним составом $C_{62.9}H_{57.1}N_{1.5}S_{2.4}O_{2.2}$. Реакции конденсации протекают значительно быстрее, молекула преимущественно одноблочная. Общее количество

колец (K_0) составляет 15.8, из которых более 70% это ароматические. Однако при таком преобладании ароматических колец в молекуле фактор ароматичности меньше на 4.5%, это указывает на то,

что ароматические кольца образуют сконденсированное ароматическое ядро. Большие значения C_p и n в средней молекуле предположительно указывают на участие в образовании асфальтенов фрагментов смол и масел.

На основании структурно-группового анализа асфальтенов и вещественного состава был предложен механизм протекающих реакций в присутствии никель и кобальт содержащих катализаторов (рис. 3). На первой стадии на поверхности катализаторов протекают реакции деструкции связей C—C, C—O и C—S в алифатических заместителях и мостиках, связывающих структурные блоки. На второй стадии в присутствии никеля, вероятно, часть образующихся фрагментов попадает в состав масел и смол, а часть фрагментов рекомбинирует с образованием вторичных асфальтенов и далее продуктов уплотнения. В то же время в присутствии кобальта на второй стадии, вероятно, протекают реакции конденсации образовавшихся фрагментов с образованием одноблочных молекул с высокоароматизированным ядром. При этом образование продуктов уплотнения из них замедляется при данной температуре и продолжительности крекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что никельсодержащие катализаторы способствуют деструкции асфальтеновых компонентов, в то время как кобальтсодержащие замедляют процессы коксообразования. Определены оптимальные количества вводимых прекурсоров оксидов металлов, равные 0.5 мас. %. Согласно данным структурно-группового анализа никелевые катализаторы ускоряют процессы деалкилирования в молекулах асфальтенов. В присутствии кобальтовых катализаторов деструкция асфальтенов замедляется, а молекулы становятся одноблочными с большим количеством алкильных заместителей по сравнению с термическим крекингом. На основании вещественного и структурно-группового анализов предложен гипотетический механизм превращений асфальте-

нов в присутствии катализаторов на основе оксидов никеля и кобальта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИ-ОКТР 121031200185-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo K., Li H., Yu Z. // Fuel. 2016. V. 185. P. 886. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.047>
2. Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A. // Pet. Chem. 2020. V. 60. P. 637. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060109>
3. Zhao F., Liu Y., Lu N., Xu T., Zhu G., Wang K. // Energy Report. 2021. V. 7. P. 4249. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.06.094>
4. Kadkin O.N., Mikhailova A.N., Khafizov N.R., Yuan C., Varfolomeev M.A. // Fuel. 2022. V. 313. P. 123056. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123056>
5. Lakhova A., Petrov S., Ibragimova D., Kayukova G., Safiulina A., Shinkarev A. Okekwe R. // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 153. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.02.015>
6. Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. P. 106239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239>
7. Guo K., Hansen V.F., Li H., Yu Z. // Fuel. 2018. V. 211. P. 697. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.097>
8. Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н. // ХТТ. 2022. № 2. С. 46. [Urazov K.K., Sviridenko N.N. // Solid Fuel Chem. 2022. V. 56. P. 128. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020100> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020104>
9. Urazov K.K., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1154. <https://doi.org/10.3390/catal12101154>
10. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 1017. <https://doi.org/10.1021/ef101230g>