

УДК 665.642.2

DOI: 10.15372/KhUR20180410

## Крекинг гудрона в присутствии наноразмерного порошка карбида вольфрама и нихрома

Н. Н. СВИРИДЕНКО, Е. Б. КРИВЦОВ, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
Томск (Россия)**E-mail: dark\_elf26@mail.ru*

(Поступила 16.04.18; после доработки 17.07.18)

### Аннотация

Исследован крекинг гудрона Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода. Определены выходы газовых, жидких и твердых продуктов при температуре 500 °С и продолжительности процесса 10–30 мин. Изучен состав масел продуктов крекинга гудрона. Показано, что добавка наноразмерного порошка (НРП) WC/Ni-Cr способствует увеличению на 66.4 мас. % выхода фракций с температурой кипения до 360 °С по сравнению с исходным гудроном и на 40.4 мас. % по сравнению с крекингом без НРП. Исследовано влияние НРП WC/Ni-Cr на изменение молекулярных структур высокомолекулярных гетероатомных соединений (смола, асфальтенов).

**Ключевые слова:** гудрон, крекинг, углеводороды, смолы, асфальтены, структура молекул

### ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Их мировые ресурсы значительно превышают запасы легких нефтей и оцениваются в более чем 810 млрд т [1]. Значительными запасами природных битумов располагают Канада и Венесуэла, а также Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. По разным оценкам на территории Российской Федерации сосредоточено от 30 до 75 млрд т тяжелой нефти и природных битумов [1]. Выработка месторождений легких и средних нефтей предопределяет все большее вовлечение в переработку тяжелого нефтяного сырья [2]. Не менее актуально и увеличение глубины переработки нефти за счет повышения эффективности процессов переработки вторич-

ного нефтяного сырья (мазут, гудрон, крекинг-остатки и т. д.) [3].

В настоящее время переработка тяжелых нефтяных остатков (ТНО) на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) основана на гидропроцессах и процессах коксования. В дальнейшем, при большем вовлечении в процесс сверхтяжелых нефтей и природных битумов и повышении доли ТНО, стоимость его неизбежно возрастет за счет ужесточения условий (давление, температура, новые катализаторы и большое количество водорода) [4–8].

Так, переработка вакуумных дистиллятов и остаточных фракций осложняется высоким содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и металлсодержащих компонентов [9, 10]. Разработка методов термодеструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с получением дополнительных количеств светлых фракций без ис-

пользования водорода позволит существенно повысить эффективность термических процессов переработки тяжелого углеводородного сырья и, как следствие, получать нефтепродукты с более низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием дистиллятных фракций [11–15].

Для разработки эффективных способов переработки и дальнейшего использования продуктов конверсии ТНО необходима информация о влиянии температуры и природы катализаторов на различные функциональные группы в структуре молекул смол и асфальтенов и их деструкцию. Они важны для более глубокого понимания изменений, которые происходят в смолах и асфальтенах в процессах термического и каталитического крекинга, для выбора оптимальных схем модернизации установок и определения режимов переработки тяжелого углеводородного сырья на нефтеперерабатывающих предприятиях [16–19].

Цель работы – увеличение выхода светлых фракций за счет деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов в процессе крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии наноразмерного порошка WC/Ni-Cr без применения водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объект исследования

Объектом исследования служил гудрон Новокуйбышевского НПЗ. Изучены превращения высокомолекулярных компонентов гудрона в процессе высокотемпературного крекинга при 500 °С и продолжительности 10–30 мин.

Исходный гудрон характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, мас. %: смолы 33.6, асфальтены 5.7, масла 60.7. Сырье высокосернистое (3.04 мас. % серы), плотность гудрона при 20 °С составляет 0.9870 г/см<sup>3</sup>. Низкое атомное отношение Н/С (1.56) свидетельствует о высокой цикличности компонентов, содержащихся в гудроне. Температура начала кипения (НК) высокая (343 °С), содержание фракций с НК 360 °С – 1.4, 200–360 °С – 98.6 мас. %. Элементный со-

став, мас. %: С 82.28, Н 10.73, S 3.04, N 0.19, O 1.14. Таким образом, гудрон, полученный разгонкой товарной нефти на Новокуйбышевском НПЗ, представляет собой тяжелое углеводородное сырье с высокой термической стабильностью, поскольку уже подвергался термической обработке.

### Каталитическая добавка

Для увеличения глубины крекинга взят наноразмерный порошок (НПП) карбида вольфрама и никрома (получен механообработкой порошков в соотношении 1 : 3) WC/Ni-Cr. Он обладает высокой механической прочностью и устойчивостью к отравлению серой, в наноразмерном состоянии перспективен для применения в качестве катализаторов широкого круга реакций, в том числе риформинга углеводородов и дегидрирования [12]. Никель и хром используют для реакций дегидрирования (если нет водорода в системе) и разрыва связей С–С. По данным рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, НПП содержит 26.1 мас. % WC и 73.9 мас. % Ni-Cr. Количество вводимой добавки определено ранее в экспериментах [20] и составляет 0.10 мас. %.

### Условия крекинга

Крекинг гудрона проводили в автоклаве объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса гудрона, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Эксперименты проводили при температуре 500 °С и продолжительности 10, 20 и 30 мин.

В ходе экспериментов фиксировалась масса подготовленного к крекингу реактора без образца и с образцом. По окончании термической обработки гудрона выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора после удаления из газовых продуктов. Затем отбирались жидкие продукты крекинга, далее реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разность между массой реактора до эксперимента и после определялась как твердые продукты (“кокс”).

### Определение вещественного состава жидких продуктов

Содержание асфальтенов определяли следующим образом: пробу образца разбавляли *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40, выдерживали раствор в течение 1 сут, выпавший осадок отфильтровывали, помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали гексаном от масел и смол. Затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянной массы.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному образцу, отгоняли растворитель, 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, смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителя из спирто-бензольного элюата устанавливали содержание в битуме силикагелевых смол (СТО 1246–2011).

### Определение фракционного состава жидких продуктов

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газожидкостной хроматографии с помощью хроматографа “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), на кварцевой капиллярной колонке 25 м × 0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Хроматографирование проводили в условиях линейного программирования температуры от 80 до 290 °С со скоростью нагрева термостата колонки 15 °С/мин. Углеводороды на хроматограммах идентифицировали по временам удерживания *n*-алканов – гексана и гексадекана (внутреннего стандарта), а также по характерному времени выхода пристана и фитана. После расшифровки хроматограмм определяли фракционный состав жидких продуктов крекинга согласно ГОСТ Р 56720–2015.

### Определение группового состава масел

Групповой углеводородный состав масел исходного сырья и продуктов его крекинга устанавливали с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном  $Al_2O_3$  II степени активности по Брокману. Хроматографическую колонку размером 75 × 1.8 см заполняли 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 углеводородов (УВ) выделяли *n*-гексаном, триароматические УВ элюировали смесью гексан/бензол (3 : 1 по объему), полиароматические УВ – смесью спирт/бензол (1 : 1 по объему). 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. %.

### Структурно-групповой анализ молекул смол и асфальтенов

Смолы и асфальтены, выделенные из гудрона и продуктов крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СТГА) по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии (протонный магнитный резонанс) [21].

Элементный анализ смол и асфальтенов определяли с помощью CHNS-анализатора Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли криоскопией в нафталине с использованием прибора “Крион” (ИХН СО РАН, Томск). Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1 % концентрации смол и асфальтенов с использованием в качестве растворителя дейтерохлороформа, внутренний стандарт – гексаметилдисиоксан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Крекинг гудрона

В табл. 1, 2 представлены данные о фракционном составе и материальном балансе со-

ТАБЛИЦА 1

Фракционный состав исходного гудрона и продуктов его термо- и каталитического крекинга при 500 °С

Время крекинга, мин	$T_{НК}$ , °С	Фракционный состав, мас. %		
		$T_{НК}$ , °С		
		200	200–360	>360
0	343	0	1.4	98.6
<b>Крекинг без НРП</b>				
10	154	2.9	12.3	78.3
20	133	7.2	15.8	62.8
30	110	9.3	18.1	53.9
<b>Крекинг в присутствии 0.1 мас. % НРП</b>				
10	112	5.5	17.9	75.0
20	94	15.5	19.2	58.6
30	42	34.6	33.2	19.3

става жидких продуктов крекинга гудрона в присутствии НРП и без него. Крекинг в течение 10 мин приводит к деструкции 11.9 мас. % смол с образованием дополнительного количества масел (4.2 мас. %). Реакции конденсации протекают медленно: количество образовавшихся асфальтенов и продуктов уплотнения невысокое – 1.2 и 2.8 мас. % соответственно. Прирост светлых фракций в жидком продукте составляет 13.8 мас. %. Увеличение продолжительности крекинга до 20 мин ускоряет реакции конденсации: содержание асфальтенов и кокса возрастает на 1.8 и 6.6 мас. % соответственно по сравнению с исходным гудроном, а масел снижается на 0.8 мас. % по сравнению с исход-

ным сырьем и на 4.0 мас. % по сравнению с крекингом в течение 10 мин. Выход бензиновой и дизельной фракций повысился и составил 7.2 и 15.8 % мас. соответственно.

При продолжительности крекинга 30 мин реакции конденсации по маршруту: масла → смолы → асфальтены → кокс преобладают над реакциями деструкции (асфальтены → смолы → масла → газ). На это указывает значительное увеличение выхода асфальтенов и кокса – на 3.0 и 3.8 мас. % соответственно по сравнению с крекингом гудрона при 20 мин и на 4.8 и 10.4 % по сравнению с исходным сырьем. При этом содержание смол в жидких продуктах крекинга равно 16.1 мас. %, что на 2.3 и на 5.6 мас. % меньше, чем при крекинге гудрона в течение 20 и 10 мин соответственно. Количество масел уменьшилось на 6.0 и 5.2 мас. % по сравнению с исходным гудроном и продуктами его крекинга при продолжительности 20 мин, частично за счет реакций газообразования (8.3 мас. %) и частично за счет укрупнения молекул и образования из масел смолистых компонентов. При этом выход светлых фракций (НК 360 °С) в жидких продуктах крекинга максимальный и составляет 27.4 мас. %.

Крекинг гудрона в присутствии НРП в течение 10 мин сопровождается замедлением реакций конденсации и деструкции по сравнению с процессом без добавки НРП. Образуется 0.2 мас. % кокса и 1.4 мас. % газообразных продуктов, что на 2.6 и 2.5 мас. % меньше, чем при термокрекинге. На замедление

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс исходного гудрона и продуктов его термо- и каталитического крекинга при 500 °С

Время крекинга, мин	Содержание, мас. %				
	Масла	Смолы	Асфальтены	Кокс	Газ
0	60.7	33.6	5.7	0.0	0.0
<b>Крекинг без НРП</b>					
10	64.9	21.7	6.9	2.8	3.7
20	59.9	18.4	7.5	6.6	7.6
30	54.7	16.1	10.5	10.4	8.3
<b>Крекинг в присутствии 0.1 мас. % НРП</b>					
10	65.2	27.3	5.9	0.2	1.4
20	68.2	17.7	7.4	1.6	5.1
30	76.8	8.1	2.2	6.2	6.7

реакций крекинга также указывает снижение содержания смол в составе жидких продуктов всего на 6.3 мас. % и прирост масел на 4.5 мас. %, тогда как при крекинге без НРП оно составило 11.9 мас. %. Однако при этом выход светлых фракций равен 23.4 мас. %, что на 8.2 мас. % больше, чем при крекинге без НРП. Вероятно, добавка НРП при продолжительности 10 мин способствует крекингу тяжелой части масел и образованию компонентов с меньшей молекулярной массой, которые входят в состав бензиновой и дизельной фракций.

При крекинге гудрона с НРП в течение 20 мин ускоряются реакции деструкции (образование масел из смол и газа из масел) и конденсации (образование асфальтенов из смол и кокса из асфальтенов). Выходы масел и газа возрастают на 3.0 и 3.7 мас. % соответственно, смол – снижаются на 9.6 мас. % по сравнению с крекингом с НРП в течение 10 мин, выход асфальтенов и кокса возрастает на 1.5 и 1.4 мас. % соответственно. Более глубокая деструкция высокомолекулярных компонентов приводит к увеличению выхода бензиновых и дизельных фракций на 10.0 и 1.3 мас. % по сравнению с крекингом с НРП в течение 10 мин. Результаты крекинга гудрона при 20 мин с добавкой НРП и без показывают, что НРП способствует замедлению образования кокса и асфальтенов из смол, т. е. ускоряет деструкцию смол с образованием дополнительных количеств масел.

Крекинг в течение 30 мин с добавкой НРП характеризуется максимальной деструкцией компонентов гудрона. Содержание смол снижается на 25.5 мас. % по сравнению с исходным гудроном и на 8.0 мас. % по сравнению с крекингом без добавки. Количество масел в

жидких продуктах повышается на 18.1 мас. % по сравнению с исходным гудроном и на 22.1 мас. % по сравнению с крекингом без добавки. Содержание асфальтенов минимальное – 2.2 мас. %. Выходы побочных продуктов (газа и кокса) ниже, чем при крекинге без добавок, на 1.6 и 4.2 мас. % соответственно. Содержание фракций, выкипающих до 360 °С, максимально и составляет 67.8 мас. %.

Таким образом, добавка НРП замедляет реакции конденсации смол с получением асфальтенов и кокса, образование газообразных продуктов крекинга, способствует более глубокой деструкции смол и образованию дополнительных количеств компонентов с меньшей молекулярной массой, входящих в состав светлых фракций.

Проведен групповой хроматографический анализ масел и определены УВ-состав и содержание *n*-алканов в маслах исходного гудрона и продуктах крекинга при 500 °С и продолжительности 30 мин в присутствии НРП и без него (табл. 3). Видно, что в маслах исходного гудрона преобладают насыщенные углеводороды.

При крекинге гудрона на 6.0 мас. % уменьшается содержание масел, что, вероятно, обусловлено конденсацией компонентов масел и газообразованием (содержание *n*-алканов снизилось на 3.7 мас. %). Содержание насыщенных и моноароматических соединений снижается на 11.3 и 3.4 мас. % соответственно, по-видимому, вследствие их частичной конденсации и образования более конденсированных компонентов (три- и полиароматических и смол). На это указывает увеличение содержания би- и суммы три- и полиароматических углеводородов на 1.5 и 7.2 мас. % соответственно.

ТАБЛИЦА 3

Углеводородный состав масел продуктов крекинга исходного гудрона и продуктов его термо- и каталитического крекинга при 500 °С

Образец	Выход масел, мас. %	Углеводородный состав масел, мас. %			
		Насыщенные ( <i>n</i> -алканы)	Ароматические		
			Моно-	Би-	Три- + поли-
Исходный	60.7	35.1 (11.1)	14.7	5.2	5.7
После 30 мин крекинга при 500 °С без НРП	54.7	23.8 (7.4)	11.3	6.7	12.9
То же, в присутствии НРП	76.8	43.0 (23.0)	9.5	2.8	20.7

Добавка НРП приводит к увеличению выхода масел на 16.1 мас. % (см. табл. 2) за счет значительного прироста насыщенных и суммы три- и полиароматических групп УВ (на 7.9 и 15.0 мас. % соответственно). Содержание *n*-алканов в насыщенных УВ возрастает с 11.1 до 23.0 мас. % за счет глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, в структуре молекул которых содержатся фрагменты *n*-алканов. Вероятно, при крекинге с НРП они отрываются и переходят в состав насыщенных углеводородов. Содержание

моно- и биароматических углеводородов снижается на 5.2 и 2.4 мас. %, вероятно, за счет реакций конденсации с образованием три- и полиароматических УВ.

#### Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Для установления основных направлений деструкции высокомолекулярных компонентов проведен структурно-групповой анализ смол и асфальтенов, выделенных из исходного гуд-

ТАБЛИЦА 4

Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов исходного гудрона и продуктов его термо- и каталитического крекинга при 500 °С

Параметр	Асфальтены			Смолы		
	1	2	3	1	2	3
Средняя молекулярная масса	718	702	411	600	472	329
Элементный состав, мас. %:						
С	82.91	82.00	83.24	81.66	78.46	81.12
Н	7.14	5.75	4.56	9.64	8.18	6.63
N	1.74	1.57	1.21	1.29	1.48	2.31
S	4.93	4.57	2.97	4.07	3.75	3.42
O	3.28	11.86	8.02	3.34	8.31	6.5
Атомное отношение Н/С	1.03	0.84	0.66	1.42	1.25	0.98
Число колец:						
$K_o$	13.4	12.6	11.4	6.4	4.2	6.7
$K_a$	5.6	7.4	3.7	3.1	3.7	2.5
$K_{нас}$	7.8	5.2	7.7	3.3	0.5	4.2
$m_a$	2.0	2.2	1.6	1.5	1.6	1.3
$\sigma_a$	0.48	0.39	0.54	0.55	0.43	0.23
Распределение атомов углерода, %:						
$\gamma_a$	46.4	62.0	57.7	31.9	50.8	49.0
$\gamma_n$	49.8	35.9	40.6	32.6	6.3	48.0
$\gamma_p$	3.8	2.1	1.7	35.5	42.9	3.0
Число атомов углерода разного типа в средней молекуле:						
$C_a$	23.0	29.7	16.4	13.0	15.7	10.9
$C_n$	24.7	17.2	11.6	13.3	1.9	10.7
$C_p$	1.9	1.0	0.5	14.5	13.2	0.7
$C_\alpha$	7.9	7.9	6.7	5.6	5.0	2.0
$C_\gamma$	1.9	1.0	0.4	3.6	1.7	0.6

Примечания. 1 – исходный гудрон; 2, 3 – продукты термкрекинга гудрона (2 – в течение 30 мин, 3 – в присутствии НРП, 30 мин). Число атомов углерода в средней молекуле:  $C_a$  – в ароматических и  $C_n$  – в нафтеновых кольцах,  $C_p$  – в алифатических фрагментах,  $C_\alpha$  – в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу,  $C_\gamma$  – в положениях  $\beta$  и далее от ароматического кольца. Число колец:  $K_o$  – общее,  $K_a$  – ароматических,  $K_{нас}$  – насыщенных. Доля атомов углерода:  $f_a$  – в ароматических,  $f_n$  – в нафтеновых и  $f_p$  – в парафиновых фрагментах.  $\sigma_a$  – степень замещенности ароматических ядер,  $m_a$  – число блоков в молекуле.

рона и продуктов крекинга (табл. 4). Установлено, что усредненная молекула исходных смол гудрона состоит в среднем из одного и двух блоков ( $m_a = 1.5$ ), средний структурный блок содержит 6.4 колец, в том числе 3.1 ароматических и 3.3 нафтеновых. Молекула асфальтенов состоит из двух блоков ( $m_a = 2.0$ ), средний структурный блок состоит из 13.4 колец, в том числе 5.6 ароматических и 7.8 нафтеновых. Атомное соотношение Н/С у смол и асфальтенов низкое – 1.42 и 1.03 соответственно. Фактор ароматичности молекул смол значительно меньше, чем асфальтенов, что свидетельствует о значительно большей доле ароматических атомов углерода в усредненной молекуле асфальтенов. Степень замещенности ароматических ядер в смолах выше, чем в асфальтенах. В смолах содержится значительное количество атомов углерода в алифатических фрагментах – 14.5, тогда как в асфальтенах – всего 1.9 атома.

При крекинге битума в течение 30 мин изменяется средняя структура молекул асфальтенов. Молекулярная масса (ММ) асфальтенов снижается с 718 до 702 а. е. м., общее количество колец – с 13.4 до 12.6 (за счет уменьшения содержания ароматических с 5.6 до 7.4 и нафтеновых циклов с 7.8 до 5.2). Число атомов углерода в алифатических фрагментах ( $C_n$ ) уменьшается с 2 до 1. Эти изменения указывают на то, что при крекинге гудрона молекулы становятся более сконденсированными, с меньшим числом алифатических фрагментов.

Содержание смол при крекинге гудрона в течение 30 мин уменьшается более чем в 2 раза (см. табл. 3). В усредненной молекуле смол продуктов крекинга снижается ММ с 600 до 472 а. е. м., общее количество колец – с 6.4 до 4.2 (за счет нафтеновых с 3.2 до 0.5 и незначительного увеличения ароматических с 3.1 до 4.7). Параметр  $C_n$  уменьшается всего на 1.0 за счет отрыва алифатических заместителей и образования газообразных продуктов, на что также указывает снижение отношения Н/С с 1.42 до 1.25. Степень замещенности снижается на 12 % за счет частичного отрыва заместителей.

Добавка 0.1 мас. % НРП значительно изменяет направленность протекающих реакций крекинга, а также структурные характеристики средних молекул смол и асфальтенов.

Молекулярная масса асфальтенов снизилась на 307 а. е. м. по сравнению с исходным гудроном и на 291 а. е. м. по сравнению с крекингом без НРП. Общее число колец и блоков уменьшается на 2.0 и 0.4 соответственно по сравнению с исходными асфальтенами. При этом число ароматических циклов в молекулах асфальтенов снижается на 1.9 по сравнению с исходными асфальтенами и на 3.7 по сравнению с асфальтенами после крекинга без НРП. Атомное отношение Н/С уменьшилось на 0.37,  $C_n$  – на 1.4. Таким образом, замедление реакции образования асфальтенов в процессе крекинга гудрона с НРП способствует тому, что усредненная молекула асфальтенов становится более сконденсированной и коксоподобной.

Средняя ММ смол продуктов крекинга гудрона в присутствии НРП снижается почти вдвое по сравнению с исходным гудроном – с 600 до 329 а. е. м., что обусловлено разрывом связей С–С между циклами и алифатическими фрагментами. На это указывает снижение  $C_n$  с 14.5 до 0.7. Число колец в усредненной молекуле увеличивается незначительно – с 6.4 до 6.7, при этом  $K_a$  снижается с 3.1 до 2.5, а  $K_{нас}$  возрастает с 3.3 до 4.2. На большую конденсированность молекул также указывает тот факт, что при увеличении насыщенных колец число атомов углерода в нафтеновых циклах ( $C_n$ ) уменьшается с 13.3 до 10.7. Атомное отношение Н/С уменьшается значительно – с 1.42 до 0.98 вследствие почти полного отрыва алкильного обрамления молекул смол, при этом степень замещенности ароматических ядер  $\sigma_a$  падает на 22 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние продолжительности процесса термического крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ на выход и фракционный состав образующихся продуктов. Изучена добавка наноразмерного порошка WC/Ni-Cr в процессе крекинга гудрона и показано, что в его присутствии выход светлых фракций (НК 360 °С) возрастает от 1.4 до 66.4 мас. %.

Установлено, что крекинг гудрона с добавкой НРП WC/Ni-Cr при 500 °С в течение

30 мин сопровождается деструкцией моно- и биароматических УВ. Содержание масляных компонентов повышается на 16.1 мас. % за счет образования насыщенных и три- и полиароматических УВ вследствие деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов. Содержание *n*-алканов в составе масел увеличивается более чем в два раза по сравнению с исходным битумом (с 11.1 до 23.0 мас. %) за счет деструкции высокомолекулярных *n*-алканов и отрыва алифатических фрагментов молекул смол (снижается с 14.5 до 0.7 атомов).

Показано, что добавка НРП WC/Ni-Cr при крекинге гудрона способствует значительной деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов. Средние структуры молекул высокомолекулярных компонентов уменьшаются за счет отрыва алифатического обрамления. Кроме того, в составе средних молекул смол и асфальтенов за счет разрыва связей C-C между блоками уменьшается число блоков, состоящих преимущественно из ароматических циклов. Вероятно, за счет отрыва блоков и алкильных цепочек от молекул смол и асфальтенов в составе масел растёт содержание насыщенных и три- и полиароматических углеводородов.

#### 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 Капустин В. М., Чернышева Е. А. // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефтяных компаний. 2009. № 9–10. С. 20–24.
- 3 Галлеев Р. Г., Хавкин В. А., Данилов А. М. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009. № 2. С. 3–7.
- 4 Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысыков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. // Усп. химии. 2015. № 9. С. 987–999.
- 5 M. Meena and Edward F. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. P. 5711–5750.
- 6 Holda P., Jose L. P., Montoya J. A. de la Fuente M. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. P. 4843–4850.
- 7 Dhir S., Mahapatra N., Kurian V., Alipour M., Gupta R. // Energy Fuels. 2016. Vol. 30, No. 7. P. 6132–6142.
- 8 Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н., Кадиева М. Х., Догова Е. С. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2, № 1. С. 64–73.
- 9 Yakubov M. R., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Ivanov V. T. // Petroleum Chem. 2016. Vol. 56, No. 1. P. 16–20.
- 10 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. Vol. 34, No. 2. P. 177–183.
- 11 Якубов М. Р., Борисов Д. Н., Маганов Н. У., Ремпель Р. Д., Айнуллово Т. С., Сахабутдинов Р. З., Судыкин С. Н. // Нефт. хоз-во. 2016. № 5. С. 74–76.
- 12 Морозов М. А., Акимов А. С., Журавков С. П., Золотухина Н. Ю., Свириденко Н. Н., Головки А. К., Восмерилов А. В., Федущак Т. А. // Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 8. С. 16–24.
- 13 Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25. P. 1566–1570.
- 14 Golovko A. K., Kopytov M. A., Sharonova O. M., Kirik N. P., Anshits A. G. // Catal. Industry. 2015. Vol. 7, No. 4. P. 293–300.
- 15 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K. // Chem. and Technol. of Fuels and Oils. 2016. Vol. 52, No. 3. P. 285–292.
- 16 Kopytov M. A., Golovko A. K. // Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57, No. 1. P. 39–47.
- 17 Díaz M. C., Uguna C. N., Cheeseman B., Barker J., Snape C. E. // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30 (3). P. 2012–2020.
- 18 Zi M., Chen D., Ji H., Wu G. // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30. P. 5643–5650.
- 19 Hauser A., Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M. A. // Energy & Fuels. 2014. Vol. 28. P. 4321–4332.
- 20 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K. // Petroleum and Coal. 2016. Vol. 58, No. 7. P. 732–735.
- 21 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // Нефтехимия. 1984. № 4. С. 450–459.