

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет
Кафедра ВМС и нефтехимии

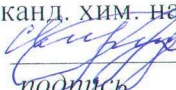


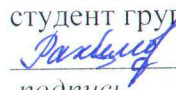
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА
ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ПРИРОДНОГО БИТУМА В
ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКА W-Ni-Fe

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки 04.03.01 – Химия

Рахимбердина Рабига Куатовна

Зам. зав. каф. ВМС и нефтехимии
канд. хим. наук, доцент
 Е.М. Березина
« 18 » 06 2017 г.

Руководитель ВКР
канд. хим. наук, м.н.с.
 Н.Н. Свириденко
подпись

Автор работы
студент группы №08315
 Р.К. Рахимбердина
подпись

Томский государственный университет

Химический факультет

Кафедра ВМС и нефтехимии



«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель ООП, к.х.н., доцент

уч. степень, звание

В.В. Шелковников

подпись инициалы, фамилия

«15» 03 2017 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ РАБОТУ БАКАЛАВРА

студенту Рахимбердиной Рабиги Куатовны
фамилия, имя, отчество

Номер гр. 08315 группа

1. Тема выпускной работы Изменение состава продуктов крекинга природного битума в присутствии порошка W-Ni-Fe

2. Цели и задачи исследования

Цель: Увеличение глубины деструкции смол и асфальтенов в процессе крекинга природного битума с добавкой мелкодисперсного порошка W-Ni-Fe

- 1) установить оптимальное количество добавки W-Ni-Fe при крекинге природного битума;
- 2) установить состав получаемых продуктов крекинга методами ГАХ и ЖАХ;
- 3) установить время службы каталитической добавки при крекинге без существенного снижения деструкции ВМС и выхода дистиллятных фракций;
- 4) выявить зависимость между крекингом без добавки и с добавкой.

3. Объекты, методы исследования и оценка достоверности результатов Природный битум Мордово-Кармальского месторождения. Методы ЖАХ, РФА, ГАХ и ДТА.

4. Перечень основных этапов работы (сроки выполнения), ожидаемые результаты

1. Литературный обзор (15.03.17-15.05.17 г.). 2. Экспериментальная часть включает в себя крекинг битума в присутствии порошка W-Ni-Fe, определение материального баланса и вещественного состава получаемых продуктов, крекинг кармальского битума в присутствии оптимального количества W-Ni-Fe с рециклом катализатора (15.03.17-1.05.17 г.). 3. Представление результатов исследования в виде таблиц и графиков. Обсуждение и формулировка выводов. (15.03.17-15.05.17 г.). Ожидаемые результаты: увеличение деструкции ВМС природного битума и увеличение содержание светлых фракций.

5. Предприятие, организация, по заданию которого выполняется работа ИХН СО РАН

Зам. зав. кафедрой ВМС и нефтехимии, к.х.н., доцент

подпись

Е.Н. Березина
инициалы, фамилия

Руководитель выпускной работы,
М.н.с., к.х.н. ЛУВиВМСН
должность, место работы

подпись

Н.Н. Свириденко
инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению « 15 » 03 2017
дата

подпись

Р.К. Рахимбердина
инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

В выпускной работе бакалавра: “Изменение состава продуктов крекинга природного битума в присутствии порошка W-Ni-Fe”, представлены результаты крекинга битума Кармальского месторождения (Россия) в различных условиях: термо-, с оптимальным количеством сплава ВНЖ. Показаны характерные особенности изменения вещественного и группового составов продуктов крекинга, а также установлено оптимальное количество добавки W-Ni-Fe при крекинге природного битума, время службы каталитической добавки при крекинге без существенного снижения деструкции ВМС и выхода дистиллятных фракций.

Результаты могут быть использованы для дальнейших работ по данной тематике.

Работа изложена на ... страницах, содержит ... таблиц, ... рисунков,... источников литературы.

Ключевые слова: природный битум, термолиз, сплав ВНЖ, переработка битума.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГАЗ – газо-адсорбционная

ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография

ТН – тяжелые нефти

УВ – углеводороды

ВМС – высокомолекулярные соединения

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ПАВ – поверхностно-активные вещества

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 СОСТАВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	9
1.1 Общие сведения о природных битумах	9
1.2 Состав природных битумов	9
1.2.1 Углеводородный состав природного битума	10
1.2.2 Состав высокомолекулярных компонентов природного битума	10
1.3 Классификация природных битумов	11
1.4 Промышленные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья	11
1.4.1 Термический крекинг	12
1.4.2 Каталитический крекинг	12
1.4.3 Гидрокрекинг	13
1.4.4 Коксование	14
1.5 Лабораторные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья	15
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	18
2.1 Объекты исследования	18
2.2 Методика проведения крекинга	19
2.3 Характеристика каталитической добавки	19
2.4 Физико-химические методы исследования природного битума	19
2.4.1 Определение фракционного состава жидких продуктов	19
2.4.2 Определение вещественного состава жидких продуктов	20
2.4.3 Определение углеводородного состава масел	21
2.4.4 Определение серы (рентгенофлюоресцентный анализ)	21
2.4.5 Определение состава бензиновой фракции	21
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	22
3.1 Состав продуктов крекинга Кармальского битума в присутствии сплава W-Ni-Fe	22
3.1.1 Крекинг природного битума с разным количеством добавки ВНЖ	23
3.1.2 Фракционный состав природного битума в присутствии сплава ВНЖ	25
3.1.3 Изменение содержания серы в продуктах крекинга природного битума с различным количеством ВНЖ	26
3.2 Зависимость выхода и состава продуктов от количества циклов в процессе крекинга битума с W-Ni-Fe	28
3.2.1 Зависимость фракционного состава и конверсии от количества циклов в процессе крекинга битума	30

3.3 Крекинг Кармального битума с разным содержанием асфальтенов в присутствии оптимального количества сплава W-Ni-Fe	31
Выводы	32
Список использованной литературы	33

Введение

В последнее время в структуре российских запасов существенно возросла доля тяжелых нефтей и природных битумов. Причем добыча такого сырья увеличивается значительно медленнее, чем его доля в общем объеме запасов. Этот дисбаланс, особенно характерный для старых добывающих регионов, ведет к сокращению ресурсной базы и ухудшению ее качества.

Мировые ресурсы тяжелых и битуминозных нефтей значительно превышают запасы легких нефтей и оцениваются в количестве 750 млрд тонн. Наиболее крупными запасами располагают Канада (386 млрд тонн, из которых 25 млрд тонн извлекаемые) и Венесуэла (335 млрд тонн, из них 70 млрд тонн извлекаемые), значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай [1]. На территории Российской Федерации основная часть ресурсов тяжелых нефтей и природных битумов приурочена к месторождениям Волго-Уральской, Тимано-Печорской и Западно-Сибирской нефтегазоносных провинций, их геологические ресурсы по разным оценкам составляют 30–75 млрд. тонн. Вопрос освоения ресурсов таких нефтей особенно актуален сейчас, в связи со снижением в последнее время объемов прироста запасов кондиционных нефтей [2].

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими значениями плотности и вязкости, повышенной коксуемостью, что приводит к высокой себестоимости добычи, практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной, по классическим схемам, нефтепереработке.

Добыча тяжелых высоковязких нефтей при помощи технологий для обычных нефтей ведет к низкой нефтеотдаче и потере ценных попутных компонентов, что оборачивается недополученной прибылью и наносит вред экологии. Доведение исходного сырья до требуемого качества достигается разбавлением более легкой нефтью или переработкой до получения так называемой синтетической нефти. Иногда для транспортировки тяжелых высоковязких нефтей строятся специальные трубопроводы с подогревом, что также увеличивает издержки производства.

Большинство российских НПЗ не рассчитаны на переработку тяжелых высоковязких нефтей. Некоторые тяжёлые высоковязкие нефти могут быть переработаны на НПЗ в смеси с обычными нефтями по традиционным технологиям. Другие такие нефти могут перерабатываться только на специализированных предприятиях, выпускающих ограниченный ассортимент нефтепродуктов. Решение вопроса рациональной переработки

тяжёлых высоковязких нефтей затруднено тем, что данные по их свойствам и составу весьма неполны, разноречивы и не носят системного характера. Отсутствие информации затрудняет привлечение новых инвесторов к решению вопроса переработки новых для них видов сырья.

Экономически целесообразной и возможной добыча тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов представляется только благодаря развитию и применению эффективных технологий их переработки с получением товарных нефтепродуктов с высоким отличием рыночной цены от себестоимости. Что позволит окупить дорогостоящие технологии их добычи, многократно превышающие аналогичные затраты при добычи кондиционных нефтей [3].

В связи с этим **целью** настоящего исследования заключается в том, чтобы увеличить глубину деструкции смол и асфальтенов в процессе крекинга природного битума с добавкой мелкодисперсного порошка W-Ni-Fe.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие **научные задачи**:

- 1) установить оптимальное количество добавки W-Ni-Fe при крекинге природного битума;
- 2) установить состав получаемых продуктов крекинга методами ГАХ и ЖАХ;
- 3) установить время службы каталитической добавки при крекинге без существенного снижения деструкции ВМС и выхода дистиллятных фракций;
- 4) выявить зависимость между крекингом без добавки и с добавкой.

Научная новизна: впервые показано изменение состава продуктов крекинга высокосернистого природного битума в присутствии тяжелого сплава вольфрам-никель-железа.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных данных при разработке новых технологий переработки природных битумов. Выявленные закономерности деструкции высокомолекулярных соединений природных битумов в светлые фракции при безводородных термических процессах позволяют определить условия глубокой переработки исходного сырья.

Литературный обзор

1 СОСТАВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

1.1 Общие сведения о природных битумах

Природные битумы – это полезные природные ископаемые органического происхождения с первичной углеводородной основой, образующейся при нарушении консервации ее залежей в результате химического и биохимического окисления.

Они представляют собой сложную смесь углеводородов, гетероатомных и высокомолекулярных соединений, которые содержат в своем составе серу, кислород, азот и различные металлы [4].

Распределение тяжелых нефтей по регионам мира показывает, что более 80 % общемирового запаса тяжелых нефтей располагается в Восточной Европе, Средней и Северной Азии [5].

Самыми крупными запасами битумов располагает Канада 522,5 млрд. и сосредоточены они в провинциях: Альберта – 374,5 млрд. т; Атабаска – 131,1 млрд. т; Вабаска – 16,9 млрд. т. Второй страной по запасам этого вида нефтей является Венесуэла, запасы которой оцениваются в 177,9 млрд. тонн и сосредоточены в битуминозном поясе Ориноко. Значительными запасами располагают также Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай [6].

Запасы природного битума в России оцениваются 30 млрд т, что во много раз превышает исчерпывающиеся запасы легких и средних нефтей. Битум рассматривается в качестве одного из главных источников восполнения запасов углеводородов. На территории России основные ресурсы тяжелой нефти приурочены к трем нефтегазоносным провинциям: Волго-Уральской, Западно-Сибирской и Тимано-Печорской [7].

Тяжелые нефти и природные битумы требуют дорогостоящих технологий разработки, однако они могут быть сырьем для производства различных топлив и редких металлов. Таким примером служит промышленное извлечение из тяжелой нефти и природных битумов металлов в таких странах, как США, Канада, Венесуэла, Швеция [8].

1.2 Состав природных битумов

Природные битумы являются нефтяными дисперсными системами, которые состоят из дисперсной фазы – асфальтенов, и дисперсионной среды – масел и смол. Битум является тяжелой частью нефти и представляет собой сложную смесь углеводородов и гетероатомных соединений. Несмотря на огромное количество методов по разделению битумов на компоненты, все равно в основе этих методов лежит выделение

нерастворимой в н-алканах части и разделение растворимой части на силикагеле. Отсюда следует, что битум состоит из асфальтенов – веществ, нерастворимых в алканах C_5 , смол – соединений, которые растворяются в алканах и десорбируются с поверхности силикагеля бензолом или спиртбензолом, но не десорбируются алканами, и масел – веществах, растворимых в алканах [9].

1.2.1 Углеводородный состав природного битума

Масла представляют собой смесь углеводородов, жидкого агрегатного состояния при комнатной температуре. Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают текучесть и испаряемость. Элементный состав масел: углерод 85-88 % мас., водород – 10-14 % мас., сера – до 4,5 % мас. Так же содержится небольшое количество азота и кислорода. Молекулярная масса масел 240-800, соотношение C/H составляет 0,55-0,66, а плотность – менее 1 г/см³ [10]. Из углеводородных соединений в состав масел входят: алканы, нафтены, арены.

Содержание алканов в маслах природного битума составляет 10-15 % мас. В составе природных битумов алканы представлены структурами с нормальным и разветвленным строением.

Содержание нафтен в природных битумах составляет 25-75 % мас. и они присутствуют во все фракциях.

Содержание аренов в природных битумах колеблется от 15 до 60 % мас. Арены представлены в битумах гомологами бензола, би-, три- и полициклических ароматических структур.

1.2.2 Состав высокомолекулярных компонентов природного битума

К высокомолекулярным компонентам природного битума относятся смолы и асфальтены. В отличие от нефтяных смол и асфальтенов в составе высокомолекулярным компонентам битумов содержатся значительные количества гетероатомов.

Смолы – это органические высокомолекулярные соединения циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, которые соединены между собой алифатическими цепями. Углеродный скелет молекул смол представляет собой полициклическую систему, состоящую преимущественно из ароматических колец высокой степени конденсации с алифатическими заместителями. Было показано, что в среднем на молекулу смолы приходится 5-6 колец, из них 3-4 ароматических. [11]

Элементный состав смол отличается высоким соотношением содержания С и Н (С - 79-87 % мас., Н — 8,5-9,5 % мас.). Кроме того, для смол характерно высокое содержание гетероатомов S, N и O, а также металлов [12].

Асфальтены – это твердые аморфные вещества, имеющие плотность больше единицы. Асфальтены являются продуктами уплотнения циклических соединений. Некоторые асфальтены растворимы в маслах и смолах, а некоторые нерастворимы. Элементный состав асфальтенов: 80—88 % мас. углерода и 7,3— 9,4 % мас. водорода. Асфальтены содержат в своем составе значительное количество гетероатомных соединений: серы — до 9 % мас., азота — до 1,5 % мас., кислорода—до 9 % мас. [13]

1.3 Классификация природных битумов

Битумы классифицируют по определенным физико-химическим параметрам. Схема классификации была предложена В. А Успенским, она предусматривает выделение генетических рядов и типов и отражает генетический ряд превращения нефти в твердые битумы. Классификация природных битумов и их отличия от нефтей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Классификация природных битумов в сравнении с нефтью

Битум	Содержание, % мас.				ρ , кг/м ³	Коксовое число
	С	Н	O+N+S	Масла		
Нефть	84-86	12-14,0	0,5-4,0	Более 65	750-960	0-5
Мальты	80-87	6-13,0	3-7,0	40-65	950-1050	5-15
Асфальты	76-86	7-12,0	5-10,0	25-40	1000-1120	10-20
Асфальтиты	75-86	6-11,0	5-10,0	5-25	1050-1120	10-55
Кериты	75-91	5-9,0	5-10,0	1-15	1050-1300	25-85
Антраксолиты	73-99	1-5,0	0,5-5,0	-	1000-1300	80-100

Из таблицы видно, что на основании соотношения в нефтяных объектах масел, смол и асфальтенов принято выделять нефть, мальту, асфальт, асфальтиты, кериты и антраксолиты. Большое количество гетероатомных соединений сконцентрировано в мальтах, асфальтах, асфальтитах и керитах. Плотность варьируется от 750 до 1300 кг/м³. Содержание масляных компонентов падает от нефти к керитам, а коксовое число увеличивается.

1.4 Промышленные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья

На данный момент известно огромное количество процессов переработки тяжелого углеводородного сырья и высоковязких нефтей, которые доказали свою эффективность на практике.

Рассмотрим наиболее распространенные из них, являющиеся классическими методами переработки природных битумов:

1. Термический крекинг;

2. Каталитический крекинг;
3. Гидрокрекинг (деструктивная гидрогенизация);
4. Коксование.

1.4.1 Термический крекинг

Термический крекинг – это высокотемпературная переработка (нагревание без доступа воздуха), при которой сырье деструктурирует, и образуются жидкие, твердые (кокс) и газообразные компоненты. При крекинге происходит расщепление тяжелых молекул на более легкие, и они превращаются в легкокипящие углеводороды с образованием бензиновых, керосиновых и дизельных фракций.

Термический крекинг делится на 2 типа: парофазный и жидкофазный. Парофазный крекинг представляется собой процесс, происходящий при температуре 550 °С и выше и небольшом давлении (порядка 0,2-0,6 МПа) [14]. Сейчас он не применяется по причине низкой производительности и большого содержания (40%) непредельных углеводородов в конечном продукте, которые легко окисляются и образуют смолы. Жидкофазный крекинг протекает при температуре 480-500 °С и давлении 2-5 МПа, при этом увеличивается производительность и уменьшается содержание непредельных УВ [14].

Так же очень распространен такой вид термического крекинга, как висбрекинг. Висбрекинг – это процесс однократного термического крекинга тяжелого остаточного сырья, проводимый в мягких условиях. Типичное сырье висбрекинга — мазуты, получаемые при атмосферной перегонке нефтей, или вакуумные гудроны. Восприимчивость гудрона к висбрекингу тем выше, чем ниже температура его размягчения и чем меньше асфальтенов, нерастворимых в н-пентане. Условия для проведения висбрекинга: температура 460—500 °С; давление 1,4—3,5 МПа. Длительность пребывания сырья в зоне реакции от 2 до 30 минут и больше [15]. При висбрекинге происходит деструкция парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, кипящих в пределах 200 – 450 °С.

1.4.2 Каталитический крекинг

Рассмотрим такой процесс переработки сырья, как каталитический крекинг. Каталитический крекинг, в отличие от термического крекинга проводят с добавлением катализаторов при температуре 450 – 550 °С и давлении 0,1 – 0,3 МПа [16]. Сущность данного вида крекинга состоит в том, что происходит разложение углеводородов, которые входят в состав сырья посредством температуры и катализатора. Основным сырьем являются вакуумные дистилляты нефтей, а катализатором обычно служат цеолиты. Выбор

цеолитсодержащих катализаторов связан с тем, что они имеют специфическое кристаллическое строение [17].

По групповому составу сырье каталитического крекинга - в основном, парафино-нафтенное, так как оно дает больший выход бензина и меньше кокса. Ароматические соединения в сырье нежелательны, потому что они дают большой выход кокса. Так же нежелательны примеси, так как они оказывают негативное влияние на активные свойства катализаторов. К ним относятся смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические ароматические углеводороды, сера, азот и металлы. Таким образом, примеси делят на обратимо и необратимо, дезактивирующие катализатор. К обратимым дезактиваторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические соединения, так как от них катализатор легко восстанавливается выжиганием кокса. А металлы и азот относятся к необратимо дезактивирующим катализатор. Металлы (главным образом, ванадий и никель), откладываясь в порах катализатора, экранируют активные центры, снижают его активность, а отложившийся в порах металл способствует газообразованию. Из всех соединений азота самыми сильными ядами катализатора являются азотистые основания (анилин, пиридин, хинолин), потому что они нейтрализуют кислые центры катализатора, и он безвозвратно теряет свои активные каталитические свойства. Сера сама по себе вредной примесью в процессе не является, однако способствует коксообразованию (катализирует) этот процесс.

1.4.3 Гидрокрекинг

В рамках задач по увеличению количества вырабатываемых светлых продуктов в структуру переработки вводится процесс гидрокрекинга, который, являясь вторичным процессом, позволяет выпускать широкий ассортимент продуктов. В процессе могут перерабатываться легкие и тяжелые дистилляты первичной переработки в смеси с водородсодержащим газом на комплексных катализаторах. Гидрокрекинг является ценным процессом современной промышленности, т.к. позволяет получить керосиновое и дизельное топливо.

Гидрокрекинг проводят при температуре 220-450 °С под действием водорода и давлении 5-30 МПа в присутствии никель-молибденовых катализаторов [18]. Данные катализаторы являются бифункциональными, обладающие кислотными и гидрирующими свойствами. Гидрирующую способность осуществляют с помощью таких металлов, как никель, вольфрам, платина и палладий, а функцию крекинга осуществляет оксид алюминия или алюмосиликат, из которых состоит носитель. Это помогает получать продукты без образования кокса. Большая гибкость процесса и возможность получения из данного сырья различных продуктов высокого качества при наличии большого количества водорода, привели к быстрому нарастанию установок гидрокрекинга.

1.4.4 Коксование

Коксование – один из жестких процессов термического крекинга нефтяных остатков. Цель коксования: получение дополнительного количества светлых нефтепродуктов и кокса. Данный процесс проходит при низком давлении и температуре порядка 480 – 560 °С. Сырьем для проведения коксования служат тяжелые нефтяные остатки: гудроны, мазуты, смолы пиролиза, крекинг-остатки.

В настоящее время наиболее распространенный процесс коксования является замедленное коксование. Основным назначением данного метода является получение крупно-кускового нефтяного кокса. Широкое применение нефтяной кокс находит при изготовлении конструкционных материалов, в производствах цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов, в ядерной энергетике, в химической и электротехнической промышленности, космонавтике.

Сырьем для замедленного коксования служат мазуты, гудроны, крекинг-остатки. Условия протекания данного процесса: температура 490 – 500 °С, давление около 0,2 – 0,3 МПа [19].

Замедленное коксование отличается от обычного тем, что у него имеются особые условия работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования.

1.5 Лабораторные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья

Добыча и переработка тяжелого сырья и природных битумов требует новых подходов к уже известным методам переработки остаточного нефтяного сырья основанных на термических, каталитических, химических воздействиях, приводящих к деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и разрушению надмолекулярных структур нефтяных дисперсных систем, что, в конечном счете, будет способствовать увеличению выхода целевых продуктов.

Особое внимание следует уделить интенсификации термических превращений тяжелого нефтяного сырья в присутствии различных химических добавок для повышения эффективности переработки нефти, расширения сырьевой базы для производства моторных топлив и снижения коксообразования.

В работе [20] исследуется крекинг тяжелого нефтяного сырья при помощи каталитических добавок ферросфер энергетических зол. В работе исследована активность катализаторов окислительно-восстановительного типа на основе ферросфер энергетических зол в крекинге двух типов тяжелых нефтей (парафинистой и асфальтенистой) и мазута парафинистой нефти в автоклавных условиях. В данной работе показывается, что при 450 °С в присутствии 10 % мас. ферросфер селективность образования жидких продуктов для исследуемых образцов увеличивается. По сравнению с

термическим крекингом в составе жидких продуктов увеличивается содержание светлых продуктов и доля бензиновой фракции.

Авторами работы [21] исследован гидрокаталитический процесс переработки тяжелых нефтей. Так, для глубокой переработки тяжелого сырья, была разработана технология гидроконверсии ТН с добавлением наноразмерного катализатора. Процесс проводился в среде водорода, при температуре 450 °С, при давлении 65 – 70 атм. В качестве катализаторов использовались наноразмерные порошки MoO_3 , MoS_2 и Al_2O_3 . Целевым продуктом является СН с концом кипения 580 °С, выход которой составляет 60 – 80 %. При этом происходит глубокое удаление серы и деметаллизация сырья.

В работе [22] рассматривается способ облагораживания тяжелой нефти за счет снижения ее вязкости по технологии компании RedMountain. Данный процесс не требует применения катализаторов и водорода, используется только водяной пар. Способ переработки углеводородного сырья, заключается в том, что нагревают перерабатываемое сырье и параллельно готовят перегретый водяной пар. Сырая нефть впрыскивается в поток перегретого пара с помощью инжекторов запатентованной конструкции. Крекинг сырья проходит при давлении подачи сырья – 24 атм, температура подачи сырья составляет 410 °С, давление подачи водяного пара равняется 30 атм, а его температура 600 °С. В результате проведения эксперимента значительно повышается содержание дистиллятных фракций за счёт конверсии преимущественно смол и асфальтенов, так же уменьшается плотность и снижается содержание металлов.

Технология FLEXICOKING является лицензированной технологией компании «ExxonMobil» основана на сжигании кокса, который циркулирует в псевдоожиженном состоянии между реакторной камерой и печью. В процессе FLEXICOKING снижается выход кокса до минимума (1-4 %), получается 97 % легких углеводородов и, главное, топливный газ высокого качества, который может быть использован в технологических печах (трубчатые печи, печи установок риформинга, печи установок водородной очистки) и в котлах энергетических установок. Однако получаемые при этом жидкие фракции содержат большое количество непредельных и ароматических углеводородов, что требует больших дополнительных затрат на их гидроблагороживание. Сырьем для данного процесса служат природные битумы, мазуты и другое тяжелое углеводородное сырье [23].

Еще один из методов переработки является акватермолиз. В работе [24] был исследован акватермолиз тяжелой нефти в присутствии воды в сверхкритическом состоянии. Акватермолиз – это термодинамическое превращение тяжёлого углеводородного сырья в среде водяного пара. Эксперименты проводили в высокотемпературном реакторе периодического действия, выполненном из нержавеющей

стали, в интервале температур 375- 425 °С, при давлениях от 21 до 23 МПа. В качестве объектов исследования используются тяжелые высоковязкие нефти. Проведённые исследования показали, что под воздействием воды в сверхкритическом состоянии наблюдается существенное увеличение выхода светлых фракций, за счет снижения количества смол.

Существует еще один популярный метод переработки тяжелого сырья – это аквтермолиз с добавлением наноразмерных катализаторов и использовании микроволнового излучения для образования в нефти доноров протона водородов. Присутствующие катализаторы катализируют разрыв связей С-S в асфальтеновых компонентах. Исследования по преобразованию высоковязкой нефти в условиях паротеплового воздействия на пласт проводили в лабораторном реакторе периодического действия, выполненном из нержавеющей стали в воздушной среде в интервале температур 280-375 °С и выдерживали при заданной температуре 2,5 часа. Результатом этого процесса является увеличение содержания предельных и ароматических соединений, одновременно уменьшается и содержание асфальтенов. В ходе процесса образуются легкие углеводороды, в том числе н-алканы, которые в тяжелом углеводородном сырье почти отсутствуют, их образование способствуют снижению вязкости, а так же увеличивается количество фракций до 200 °С и вместе с тем уменьшается почти в 2 раза фракции 200-350 °С [25].

Авторами данной [26] работы исследовано влияние ПАВ на термокрекинг тяжелого углеводородного сырья. Целью данной работы было оценить влияние ПАВ на выход дистиллятных продуктов при термокрекинге тяжелого нефтяного сырья. Для проведения исследований были взяты ПАВ катионного типа и неионогенного типа. В качестве катионного типа взят метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмоний метосульфат (ЭЧАС) и неионогенного типа – этилендиаминтетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол (ОЭ-ОП)-ЭДА). В качестве объекта исследования был взят битум, перед началом работы его продували аргоном, герметично закрывали и нагревали до температуры начала термодеструкции 380 °С. Максимальное давление в системе при термокрекинге достигало 2,9–3,2 МПа, а максимальная температура составляла 415–420 °С. ПАВ оказывает положительное влияние на процесс термических превращений ТНС, оно заключается в увеличении выхода жидких продуктов, улучшении дистиллятных фракций и снижении коксообразования

В работе [27] исследуется гидрокрекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием вольфрам-циркониевого катализатора. Процесс проводили при температуре 380 °С и давлении 10,8 МПа на протяжении 30, 45 и 60 минут. После проведения гидрокрекинга с

данным катализатором снизилось содержание асфальтенов, смол, серы и азота, а так же значительно снизился показатель вязкости.

Авторами работы [28] представлен гидрокрекинг в присутствии фосфорновольфрамовой кислоты. Гидрокрекинг проводят при давлении 7 МПа, температуре 420 °С и продолжительностью 30 минут. В результате проведения данного процесса уменьшается содержание гетероатомных компонентов.

Авторами публикации [29] предложено проводить крекинг природных битумов в среде воды в сверхкритическом состоянии. Крекинг проводился при высоком давлении от 10 до 30 МПа, при температуре 440 °С. Оптимальными условиями являются: давление 30 МПа; температура 440 °С. При данных условиях наблюдается конверсия смолисто-асфальтеновых веществ, так же наблюдается снижение выхода кокса. В качестве объектов исследования используется тяжелое нефтяное сырье, в том числе природные битумы. В результате проведения эксперимента наблюдается увеличение выхода светлых фракций, наблюдается глубокая деструкция смол и асфальтенов, и соответственно уменьшилось содержание продуктов уплотнения.

Авторами [30] были изучены процессы гидрокрекинга вакуумного остатка в присутствии наноструктурных катализаторов WS_2 и $NiWS$. В данных исследованиях проводился гидрокрекинг в присутствии коллоидных катализаторов. Переработке подвергался вакуумный остаток, гидрокрекинг с WS_2 проводился в реакторе автоклав при температуре 400 °С и давлении водорода – 4 МПа, а гидрокрекинг в присутствии $NiWS$ проводился так же при 400 °С, но при другом давлении водорода – 7 МПа. В результате проведения исследований видно, что происходит деструкция высокомолекулярных компонентов вакуумного остатка и уменьшение количества твердых компонентов.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Для выполнения исследования был выбран природный битум Кармальского месторождения. Физико-химические характеристики битума представлены в таблице 2.1. Исходя из таблицы, видно, что данный битум характеризуется высоким содержанием серы – 3,65 % мас., количество смолисто-асфальтовых веществ составляет – 29,7 % мас., а масел – 70,3 % мас. Отношение Н/С составляет – 1,71. Так же в битуме содержится небольшое количество светлых фракций, выкипающих в интервале нк-200 °С и 200-360 °С – 6,7 и 34,6 % соответственно, а гайзойлевая фракция (360-500 °С) – 34,6 % мас.

Таблица 2.1 – Физико-химическая характеристика Кармальского битума

Параметр	Содержание, % мас
Массовая доля, % мас.	
смола	24,5
асфальтенов	5,2
масел	70,3
содержание серы	3,65
T _{нк} , °С	109
отношение Н/С	1,71
Фракционный состав, % мас.	
нк-200	6,7
200-360	34,6
360-500	34,6

В таблице 2.2 представлен углеводородный состав масел природного битума. Полученные данные по групповому составу показывают, что в маслах Кармальского битума преобладают насыщенные соединения (24,9 %), меньше выход три- и полиароматических компонентов (18,2 и 12,1 %, соответственно), количество моноароматических соединений несколько ниже (9,3 %), как и биароматических углеводородов (5,8 % мас.).

Таблица 2.2 – Углеводородный состав масел Кармальского битума

Углеводороды	Содержание, % мас.
Насыщенные	24,9
Моноарены	9,3
Биарены	5,8
Триарены	18,2
Полиарены	12,1

2.2 Методика проведения крекинга

Крекинг проводили в реакторе автоклав. Масса битума загружаемого в реактор, составляла 7 грамм. Крекинг проводили при температуре 450 °С продолжительностью 100 и 120 минут.

При проведении крекинга фиксировалась масса реактора без образца, а затем с образцом. После проведения термолиза выход газообразных компонентов высчитывали по потере массы реактора. Затем реактор промывали хлороформом, взвешивали. Разница масс после эксперимента и до эксперимента определялась как продукты уплотнения.

Так же проводили каталитический крекинг с добавлением сплава W-Ni-Fe, его проводили в реакторе автоклав, масса сырья составляла 7 грамм, а масса добавки составляла 0,10 мас. %. Различие крекинга с катализатором и без катализатора заключается в том, что продукты крекинга фильтровали и взвешивали. Разницу определяли как кокс.

2.3 Характеристика каталитической добавки

В качестве каталитической добавки был взят сплав W-Ni-Fe. Характеристика сплава представлена в таблице 2.3. Выбор катализатора обусловлен ранее проделанными работами в лаборатории. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данные металлы имеют особые свойства. К примеру, Ni обладает гидрирующими свойствами, увеличивающие выход масляных фракций и глубину деструкции смол, Fe – крекирующими, а на поверхности W образуются углеродистые отложения, которые ускоряют крекинг.

Таблица 2.3 – Характеристика добавки W-Ni-Fe

Марка сплава	Плотность, г/см ³	Состав, % мас.			
		W	Ni	Cr	Fe
ВНЖ 7-3	17,0	90	7	>0,001	3

2.4 Физико-химические методы исследования природного битума

2.4.1 Определение фракционного состава жидких продуктов

Определение фракционного состава жидких продуктов ввиду малого количества получаемого жидкого продукта в экспериментах по термической деструкции жидких продуктов термолиза битума, проведение анализа фракционного состава жидких продуктов по стандартной методике (ГОСТ 2177-99 метод Б или ГОСТ 11011-85) являлось невозможным. Поэтому, содержание легких фракций оценивали по данным термогравиметрического анализа. Термогравиметрический анализ проводили в воздушной среде на дериватографе Q – 1000, фирмы MOM (Венгрия), позволяющем фиксировать

потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин.

2.4.2 Определение вещественного состава жидких продуктов

Содержание асфальтенов определяли «холодным» методом Гольде. Навеску природного битума разбавляли 40-кратным объемом н-гексана, раствор выдерживали в темном месте в течении суток. Полученный осадок отфильтровывали, после чего его промывали в аппарате Сокслета от масел и смол. Полученные асфальтены вымывали из патрона хлороформом. Затем отгоняли растворитель и высушивали до постоянной массы. Гексановый раствор добавляли к деасфальтенизированному битуму, отгоняли избыток растворителя и мальтены переносили на силикагель. Масла вымывали гексаном, а смолы смесью спирт-бензола (1:1).

Рисунок 2.1 – Схема определения вещественного состава природных битумов и жидких продуктов термолиза



2.4.3 Определение углеводородного состава масел

После определения вещественного состава жидких продуктов, определяли углеводородный состав масел при помощи метода тонкослойной хроматографии. Тонкослойная хроматография – хроматографический метод, основанный на использовании тонкого слоя адсорбента в качестве неподвижной фазы. Он основан на том, что разделяемые вещества по-разному распределяются между сорбирующим слоем и протекающим через него элюентом, вследствие чего расстояние, на которое эти вещества смещаются по слою за одно, и то же время, различается. Тонкослойная хроматография предоставляет большие возможности для анализа и разделения веществ, поскольку и сорбент, и элюент могут варьироваться в широких пределах.

Эта методика предназначена для количественной оценки группового химического состава нефтепродуктов, с разделением на пять групп: насыщенные, моно-, би-, три-, полициклические углеводороды. В качестве сорбента использовался силикагель. А в качестве свидетелей выступали: для моноциклических углеводородов – гексилбензол,

бициклических углеводородов – 1,3-диметилнафталин, трициклических углеводородов – фенантрен, а для полициклических – хризен. Элюент – гексан, хлороформ (95:5).

2.4.4 Определение серы (рентгенофлуоресцентный метод)

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «СпектросканS» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0,002 % до 5 %. Принцип действия анализатора состоит в том, что анализируемая проба облучается маломощным рентгеновским излучением, испускаемым источником рентгеновского излучения (рентгеновской трубкой). При этом с поверхности пробы исходит вторичное излучение, спектральный состав которого адекватно отражает элементный состав образца. С помощью пропорционального счетчика и селективного фильтра анализатор выделяет из вторичного излучения аналитическую линию серы (K_{α}) и автоматически пересчитывает ее интенсивность в массовую долю серы в пробе. Массовая доля серы выражается либо в процентах, либо в миллиграммах на килограмм – по желанию пользователя.

2.4.5 Определение состава бензиновой фракции

Индивидуальный состав углеводородов анализировали с использованием хроматографа «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 100 м и внутренним диаметром 0,22 мм (фаза — полиметилсиклосан). Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от 35 до 250 °С, при начальной температуре изотерма 13 мин., скорость нагрева с 35 до 45 °С – 5 °С/мин, 15 мин. изотерма, с 45 до 60 °С – 1 °С/мин., 15 мин. изотерма, с 60 до 250 °С – 2 °С/мин, 20 мин. изотерма. Газ-носитель — гелий.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН ведутся исследования, направленные на улучшение состава тяжелых нефтей и природных битумов в процессе термического воздействия (термокрекинг, крекинг инициированный твердофазными добавками и т.д.). Актуальным является анализ продуктов термолиза современными физико-химическими методами с целью установления закономерностей распределения основных групп углеводородов, сернистых и высокомолекулярных соединений, механизмов их трансформации в процессе крекинга.

3.1 Состав продуктов крекинга Кармальского битума со сплавом W-Ni-Fe

Крекинг природного битума проводился при одинаковой загрузке сырья (* грамм), температуре *** °С и разном времени *** и *** минут (таблица *.*). Термический крекинг способствует образованию кокса и газа, количество кокса составляет *,* % мас., а газа *,* % мас. Из серии проведенных экспериментов видно, что оптимальным временем является – *** минут, так как при этих условиях снижается температура начала кипения на ** °С, увеличивается выход масел на *,* % мас., происходит уменьшение выхода смол на *,* % мас., но увеличивается содержание кокса на *,* % мас., за счет увеличения содержания асфальтенов на *,* % мас. по сравнению с исходным крекингом.

Добавка *,* % ВНЖ при *** минутах крекинга позволяет увеличить выход масел до **, * % мас., что на **, * % мас. больше, чем в исходном битуме. Данное увеличение обусловлено глубокой деструкцией смол и асфальтенов, суммарное содержание, которых уменьшилось на **, * % мас. по сравнению с исходным битумом и на **, * % мас. по сравнению с крекингом в этих условиях без добавок. По полученным данным, видно, что добавка ВНЖ способствует при крекинге в течение *** минут, изменяет выход, продуктов уплотнения (кокс) и газа, так выход кокса замедляется (с *,* % мас. до *,* % мас.), а газа возрастает в *,* раза.

Увеличение продолжительности до *** минут процесса приводит к ухудшению выхода продуктов по сравнению с крекингом в течение *** минут. Снижается выход масел, за счет деструкции их с образованием газообразных продуктов, выход которых возрастает и конденсации по пути образования смол, смол в асфальтены и далее в кокс.

По данным фракционного состава природного битума, видно, что при увеличении продолжительности крекинга увеличивается количество фракций нк-*** °С на *,* % мас. при *** минутах и **, * % мас. при *** минутах по сравнению с исходным битумом. Содержание дизельных фракции при крекинге *** минут увеличивается на *,* % мас., а при *** минутах уменьшается на *,* % мас. Фракции, выкипающие в интервале ***-***

°С, значительно уменьшается при *** и *** минутах на **, * % мас. и **, * % мас. соответственно.

Таблица *.* – Крекинг Кармальского битума в присутствии сплава W-Ni-Fe (ВНЖ)

Условия	Т _{нк} , °С	Фракционный состав, % мас.			Компонентный состав, % мас.				
		нк-***	***-***	***-***	М	С	А.	К	Г
Исходный	***	*, *	**, *	**, *	**, *	**, *	*, *	*, *	*, *
*** минут									
Крекинг	**	**, *	**, *	**, *	**, *	**, *	*, *	*, *	*, *
ВНЖ **, **	**	**, *	**, *	*, *	**, *	*, *	*, *	*, *	*, *
*** минут									
Крекинг	**	**, *	**, *	**, *	**, *	**, *	*, *	*, *	**, *
ВНЖ **, **	**	**, *	**, *	**, *	**, *	*, *	*, *	*, *	*, *
ЖП-жидкие продукты; М-масла; С-смолы; А-асфальтены; Г-газ; К-кокс									

По данным фракционного состава, видно, что в присутствии добавки увеличивается выход фракции нк-*** °С на **, * % мас. по сравнению с исходным образцом и на **, * % мас. по сравнению с крекингом. Так же увеличивается фракция ***-***°С на **, * % мас. и **, * % мас. соответственно. И уменьшается фракция ***-*** °С на **, * % мас. по сравнению с исходным и на **, * % мас. по сравнению с крекингом. При увеличении продолжительности крекинга с добавкой снижается выход светлых фракций, обусловлено это увеличение выхода побочных продуктов и ускорением реакций конденсации.

Исходя из данных таблицы *.* видно, что при *** °С и *** минутах наблюдается оптимальные изменения и в дальнейшем будут проводиться эксперименты в этих условиях.

3.1.1 Крекинг природного битума с разным количеством добавки

Для установления оптимального количества добавки был проведен крекинг с разным количеством ВНЖ от **, ** % мас. до **, * % мас. результаты представлены в таблице *.*.

При крекинге с добавлением разного количества ВНЖ наблюдается постепенное снижение плотности с ***, * г/см³ до ***, * г/см³, серы (самое большое количество серы удалилось при добавке **, ** % мас. и составляет **, * % отн.), температуры начала кипения и содержания жидких продуктов. Увеличение добавки с **, ** до **, ** % мас. приводит к увеличению выхода газа в * раза и кокса в * раза соответственно.

По данным таблицы *.* оптимальное количество добавки составляет **, ** % мас., это обусловлено: увеличением выхода масел до **, * %, высокой деструкцией смол и асфальтенов более ** % отн., низким выходом кокса и газа. Также снижается температура начала кипения на ** °С по сравнению с исходным битумом, серы на **, ** % мас.

Таблица *.* – Состав продуктов крекинга с различной добавкой ВНЖ

Условия	ρ , г/см ³	Удаление S, % отн.	$T_{н.к.}$, °C	ЖП, % мас.	Компонентный состав, % мас.				
					М	С	А	Г	К
Исходный	***,*	*,**	***	***	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Крекинг	***,*	*,*	**	**,*	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Добавка ВНЖ % мас.									
*,**	***,*	**,*	**	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
*,**	***,*	**,*	**	**,*	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*
*,**	***,*	**,*	**	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
*,**	***,*	**,*	н/о	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
*,**	***,*	**,*	н/о	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
ЖП-жидкие продукты; М-масла; С-смолы; А-асфальтены; Г-газ; К-кокс									

Отношение Н/Св компонентном составе Кармальского битума представлено в таблице *.*. Отношение Н/Св исходном битуме составляет *,**, что указывает на наличие в составе битума значительного количества насыщенных структур (алифатических и нафтеновых) в составе масел. Из таблицы видно, что при проведении крекинга в жидких продуктах атомное отношение Н/Суменьшается по сравнению с исходным битумом на *,**, а с добавлением сплава W-Ni-Feв различных количествах отношение несколько выше, чем при крекинге без добавки.

Таблица *.* – Отношение Н/С в компонентном составе Кармальского битума

Условия	Атомное отношение Н/С			
	жидкие продукты	масла	смолы	асфальтены
Исходный	*,**	*,**	*,**	*,**
Крекинг	*,**	*,**	*,**	*,**
Добавка ВНЖ % мас.				
*,**	*,**	*,**	*,**	*,**
*,**	*,**	*,**	*,**	*,**
*,**	*,**	*,**	*,**	*,**

При этом в целевых продуктах (маслах) атомное отношение Н/С увеличивается по сравнению с исходным битумом, что указывает на значительное облегчение светлых фракций, и обогащение их насыщенными структурами. Незначительное увеличение водорода в маслах (при добавке *,** % мас. добавки) обусловлено, деструкцией смол и асфальтенов. Атомное отношение Н/С в смолах и асфальтенах уменьшается на *,** % мас.

и на *,** % масс. соответственно, по сравнению с исходным и на *,** % мас. и *,** % мас. по сравнению с крекингом.

3.1.2 Фракционный состав Кармальского битума в присутствии сплава ВНЖ

Фракционный состав Кармальского битума в присутствии сплава ВНЖ представлен в таблице *.*. Из таблицы видно, что при добавлении сплава ВНЖ наблюдается увеличение фракции нк-*** °С, при добавлении*,** % мас. и *,** % добавки на **,*,* %мас. и **,*,* %мас. соответственно по сравнению с исходным битумом и на **,*,* % мас. и **,*,* % мас. по сравнению с крекингом без добавки. При добавке *,** %мас. ВНЖ выход бензиновых фракций увеличивается на **,*,* %мас. по сравнению с исходным битумом. Однако содержание бензиновых фракцийниже, чем при добавкеВНЖ *,** % мас. и *,** %мас.на *,* % мас. и *,* % мас.

Таблица *.* – Фракционный состав природного битума в присутствии ВНЖ

Условия	Содержание, % мас.			
	нк-***	***-***	***-***	>***
Исходный	*,*	**,*,	**,*,	**,*,
Крекинг	**,*,	**,*,	**,*,	**,*,
Добавка ВНЖ % мас.				
*,**	**,*,	**,*,	*,*	**,*,
*,**	**,*,	**,*,	*,*	**,*,
*,**	**,*,	**,*,	*,*	**,*,

Содержание дизельных фракций при проведении крекинга увеличивается по сравнению с исходным битумом на *,* % мас. Добавка *,** %мас. добавкиспособствует увеличению фракции по сравнению с крекингом на *,* % мас.и на **,*,* % мас. по сравнению с исходным битумом. При добавке *,**и *,** ВНЖ %мас., содержание фракций, выкипающих в интервале ***-*** °С, увеличивается на *,* % мас. и **,*,* % мас. по сравнению с крекингом без добавки и на **,*,* % мас. и **,*,* % мас. по сравнению с исходным битумом.

Содержание фракций ***-*** °С при проведении крекинга по сравнению с исходным битумом уменьшается на **,*,* % мас. В присутствии разного количества добавки содержание фракций вакуумных газойлей снижается в *-* раз по сравнению с исходным битумом.

Таким образом, по данным фракционного состава видно, что оптимальное количество добавки ВНЖ составляет *,** % мас. при этом количестве достигается

максимальный выход светлых фракций (нк-***°C)—*,* %мас, это происходит за счет того, что уменьшается количествотяжелых фракций ***-*** °C и >*** °C.

В ходе эксперимента был проведен анализ состава бензиновой фракции исходного битума, продуктов крекинга без добавок и с оптимальным количеством добавки. Состав бензиновой фракции представлен в таблице *.*.

Таблица *.* – Состав бензиновой фракции

Условия	Содержание, % мас.				
	Алканы	Изоалканы	Арены	Нафтенy	Олефины
Исходный	*,*	*,*	*,*	*,*	*,*
Крекинг	*,*	*,*	*,*	*,*	*,*
W-Ni-Fe *,**	*,*	*,*	*,*	*,*	*,*

В составе бензиновой фракции при крекинге без добавок, в сравнении с исходным битумом увеличивается количество всех углеводородных компонентов. Содержание алканов увеличивается на *,* %, изоалканов на *,* %, аренов на *,* %, нафтенов на *,* %, а так же характеризуется образованием олефинов, количество которых составляет – *,* % мас.

Состав бензиновой фракции с добавкой ВНЖ, по сравнению с крекингом, имеет схожую зависимость в сравнении с крекингом без добавок, происходит увеличение всех компонентов. Количество алканови олефинов увеличивается на *,* % мас. по сравнению с крекингом. Добавка *,** % ВНЖ способствует деструкции ВМС природного битума, фрагменты которых попадают в бензиновую фракцию и увеличивает содержаниеизоалканов на *,* %, аренов на *,* % и нафтенов на *,* % мас. Из таблицы можно сделать вывод, что бензиновая фракция при проведении крекинга с оптимальным количеством добавки ВНЖ обогащается в большей степени изоалканами, аренами и циклическими углеводородами.

3.1.3 Изменение содержания серы в продуктах крекинга битума с различным количеством сплава ВНЖ

Одним из важных показателей сырья является содержание серы. В исходном образце содержится *,** % мас. серы. Данные по изменению содержания серы в продуктах крекинга битума с различным количеством ВНЖ представлены в таблице *.*.При проведении крекинга природного битума наблюдается удаление серы на *,** % мас.

При увеличении содержания добавки с *,** до *,** % ВНЖ наблюдается удаление серы с *,** до *,** % мас. по сравнению с исходным битумом. Удаление серы обусловлено переходом серы в состав продуктов уплотнения и газообразных продуктов. При

изменении количества добавки с *,** до *,** % происходит увеличение выхода газообразных продуктов с *,* до *,* (таблица *.*), а также содержание серусодержащего газа с *,** до *,** % мас. В продуктах уплотнения изменение незначительные по содержанию серы, так при добавки *,** % ВНЖ в коксе серы содержится *,** % мас., а при *,** % ВНЖ *,** % серы.

Таблица *.* - Изменение содержания серы в продуктах крекинга битума с различным количеством сплава W-Ni-Fe

Условия	Содержание серы, % мас.		
	Жидкие продукты	Газ	Кокс
Исходный	*,**	*,*	*,*
Крекинг	*,**	*,**	*,**
Добавка ВНЖ % мас.			
*,**	*,**	*,**	*,**
*,**	*,**	*,**	*,**
*,**	*,**	*,**	*,**

В таблице *.* показано, содержание серы в компонентах жидких продуктов крекинга с добавкой ВНЖ и без. Так при крекинге наблюдается снижение содержание серы в асфальтенах и смолах на *,** и *,** % мас. за счет деструкции и попаданием фрагментов деструкции в масла, содержание серы в которых увеличилось на *,** % мас.

При добавлении *,**, *,** и *,** % ВНЖ наблюдается снижение серы в асфальтенах на *,**, *,** и *,** % мас. по сравнению с исходным битумом и на *,**, *,** и *,** % мас. по сравнению с крекингом без добавок.

Таблица *.* - Содержание серы в компонентном составе природного битума

Условия	Асфальтены	Смолы	Масла
Исходный	*,**	*,**	*,**
Крекинг	*,**	*,**	*,**
Добавка ВНЖ % мас.			
*,**	*,**	*,**	*,**
*,**	*,**	*,**	*,**
*,**	*,**	*,**	*,**

Содержание серы в смолах снижается более чем в * раза по сравнению с исходным битумом и в * раза по сравнению с крекингом без добавок. Данное изменение серы обусловлено глубокой деструкцией смолистых компонентов при крекинге. Добавка *,** и *,** % мас. способствует увеличению серы в маслах по сравнению с исходным битумом и

крекингом без добавок, за счет, как говорилось ранее деструкции смол и асфальтенов и попаданием фрагментов деструкции содержащих в своем составе серу в масла. При добавке *,** % мас. ВНЖ в маслах сера снижается и составляет *,** % мас., что на *,** % меньше, чем в исходном битуме.

3.2 Зависимость выхода и состава продуктов от количества циклов в процессе крекинга битума с W-Ni-Fe

Для того чтобы убедиться в том, что добавка ВНЖ активна, и на нее не влияет отложение кокса на поверхности, был проведен рецикл катализатора. Рецикл представляет собой повторное использование добавки. Было проведено * рециклов. Результаты экспериментов представлены в таблице *.*.

Таблица *.* - Зависимость выхода и состава продуктов от количества циклов в процессе крекинга битума с W-Ni-Fe

Условия	Вязкость при ** °С	ρ , г/см [*]	Удаление S, % отн.	T _{н.к.} , °С	ЖП, % мас.
Р - *	****, *	****, *	*, *	***	***
Р - *	****, *	****, *	**, *	**	**, *
Р - *	**, *	****, *	**, *	**	**, *
Р - *	****, *	****, *	н/о	**	**, *
Р - *	****, *	****, *	н/о	**	**, *
Р - *	****, *	****, *	н/о	**	**, *
Р - *	****, *	****, *	н/о	**	**, *
Р – рецикл; ЖП – жидкие продукты					

Из таблицы видно, что при проведении рецикла наблюдается снижение плотности, значительное снижение вязкости и со второго по шестой цикл остается на уровне ***, что в ** раз меньше, чем в исходном битуме, температуры начала кипения (в среднем ** °С). Количество жидких продуктов уменьшается, и максимальное снижение наблюдается в пятом цикле на *,* % мас.

Данные вещественного состава и материального баланса представлены в таблице *.*. Видно, что при рецикле наблюдается увеличение содержания насыщенных углеводородов (НАС) с ** до ** % мас. от * до * цикла в сравнении с исходным битумом. При этом содержание ароматических углеводородов остается на уровне исходного сырья, а содержание смол и асфальтенов снижается более, чем на ** % отн., что указывает на стабильную работу катализатора и его устойчивость при крекинге тяжелого углеводородного сырья.

Таблица *.* - Данные вещественного состава продуктов крекинга от количества циклов в процессе крекинга битума с ВНЖ

Условия	Содержание, % мас.					
	Насыщенные углеводороды	Арены	Смолы	Асфальтены	Кокс	Газ
Р - *	**,*	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Р - *	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
Р - *	**,*	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Р - *	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
Р - *	**,*	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Р - *	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*
Р - *	**,*	**,*	*,*	*,*	*,*	*,*

Из таблицы можно сделать вывод, что наблюдается зависимость возрастания насыщенных углеводородов, снижение ароматических углеводородов и смол. Содержание насыщенных углеводородов при первом рецикле составляет **, * % мас., при * цикле содержание НАС увеличивается на *, * % мас., а при *цикле увеличение составляет *, * % мас. по сравнению с * и * циклом – * и *, * % мас. соответственно. Похожая зависимость наблюдается в четных рециклах (*, * и * циклах). При рецикле – * данное значение составляет **, * % мас., при рецикле * – **, * % мас., а при рецикле * – **, * % мас.

Количество аренов при первом рецикле составляет **, * %, что на *, * % меньше, чем при рецикле *. При рецикле * наблюдается незначительное снижение аренов по сравнению с третьим циклом и разница составляет *, ** % мас. При четных рециклах снижение составляет от **, * % мас. до **, * % мас.

Содержание смолистых компонентов уменьшается, при нечетных рециклах их содержание уменьшается с *, * до *, * % мас., а при нечетных от **, * % до *, * %. Количество асфальтенов снижается в составе жидких продуктов с *, * до *, * % при * цикле и *, * % мас. при * цикле, при этом количество продуктов уплотнения возрастает до * % мас.

Основным отличием является выход газообразных продуктов. Газовые продукты при нечетных рециклах возрастает от *, * % мас. при первом рецикле, при третьем – *, * %, а при пятом – *, * % мас. При четных рециклах эти значения снижаются от *, * % до *, * % мас. данное различие обусловлено содержанием продуктов уплотнения на поверхности катализатора.

Количество кокса определяли путем прокаливании добавки в муфельной печи при *** °С и продолжительностью * часа, предварительно добавку взвешивали и после

прокаливания, разницу определяли как кокс на поверхности ВНЖ и данное содержание представлено в таблице *.*.*.

Таблица *.*.* –Содержание кокса на поверхности ВНЖ

Цикл	*	*	*	*	*	*
Содержание кокса на ВНЖ, % отн.	**,*	**,*	**,*	**,*	**,*	**,*

Из этих данных видно, что содержание кокса также можно поделить на четные циклы и нечетные. При четных циклах наблюдается высокая конверсия сырья, тогда как после крекинга кокса содержание снижается от * цикла к * и * циклу. Для нечетных циклов наблюдается обратная зависимость. Данные результаты указывает на незначительную каталитическую активность продуктов уплотнения на поверхности ВНЖ способствующего более глубокой деструкции ВМС природного битума.

3.2.1 Зависимость фракционного состава и конверсии от количества циклов в процессе крекинга битума

Зависимость фракционного состава от количества циклов в процессе крекинга битума представлен в таблице *.*.*.Содержание фракции нк-*** °С при проведении рецикла увеличивается по сравнению с исходным на **, * % мас. Максимальный прирост светлых фракций достигает при пятом цикле и составляет **, * %, что составляет на **, * % мас. больше по сравнению с исходным битумом. При шестом цикле содержание фракции нк-*** °С снижается на *, * % мас., в сравнении с * циклом, это связано с максимальным содержанием продуктов уплотнения на поверхности катализатора после рецикла – * (таблица *.*.*).

Таблица *.*.* – Изменения фракционного состава от количества циклов в процессе крекинга битума

Условия	Содержание, % мас.		
	НК-***	***-***	>***
Р – *	**, *	**, *	**, *
Р – *	**, *	*, *	**, *
Р – *	**, *	*, *	**, *
Р – *	**, *	*, *	**, *
Р – *	**, *	*, *	**, *
Р – *	**, *	*, *	*, *
Р – *	**, *	*, *	**, *

Содержание вакуумных фракций снижается в жидких продуктах крекинга в различных циклах. Так выход фракций ***-*** °С снижается с **, * до *, * при * цикле и

при * цикле содержание данных фракций составляет *,* % мас. То есть содержание компонентов выкипающих в интервале ***-*** °С снизилось в *,* раз, за счет в большей степени деструкции именно этих компонентов жидкие продукты крекинга обогащаются светлыми фракциями.

3.3 Крекинг кармального битума с разным содержанием асфальтенов в присутствии оптимального количества сплава W-Ni-Fe

В подтверждение того, что данная добавка способствует разрушению асфальтенов и замедлению коксообразования были проведены эксперименты крекинга битума с различным количеством асфальтенов с оптимальным количеством данной добавки (*, ** % мас.). Крекингу подвергались мальтены, исходный битум и битум с добавкой асфальтенов результаты представлены в таблице *.*.

Таблица *.* – Крекинг с разным количеством асфальтенов в присутствии оптимального количества W-Ni-Fe

Условия	Содержание, мас. %				
	Г	М	С	А	К
Мальтены					
Исходный	*,*	**,*	**,*	*,*	*,*
Крекинг	*,*	**,*	*,*	*,*	*,*
ВНЖ	*,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Исходный битум					
Исходный	*,*	**,*	**,*	*,*	*,*
Крекинг	*,*	**,*	**,*	*,*	*,*
ВНЖ	*,*	**,*	*,*	*,*	*,*
Добавка асфальтенов					
Исходный	*,*	**,*	**,*	**,*	*,*
Крекинг	*,*	**,*	**,*	*,*	*,*
ВНЖ	*,*	**,*	**,*	*,*	*,*
Г-газ; М-масла; С-смолы; А-асфальтены; К-кокс					

Исходя из табличных данных, можно сделать вывод, что при крекинге мальтенов происходит значительное газообразование, его содержание составляет *,* % мас., так же происходит увеличение масляных компонентов на *,* % мас. Наблюдается образование асфальтенов (*, * % мас.), а соответственно и образование кокса, его содержание составляет *,* % мас. Происходит значительная деструкция смол на **, * % мас. При проведении крекинга мальтеновс добавкой ВНЖ *, ** % мас. количество газа снижается на *,* % мас., за счет замедления процесса газообразования, происходит прирост

масляных компонентов на *,* % мас. по сравнению с крекингом без добавки. Так же замедляется коксообразование по сравнению с крекингом без добавки на *,* % мас., это обусловлено снижением количества асфальтенов на *,* % мас. Смолы по сравнению с крекингом без сплава ВНЖ *,** % мас. возрастают на *,* % мас.

При проведении крекинга исходного битума наблюдается образование газа, и его значение составляет *,* % мас., прирост масляных компонентов на *,* % мас., незначительная деструкция смолистых компонентов на *,** % мас. Происходит образование кокса – *,* % мас., за счет прироста асфальтеновых компонентов на *,** % мас. по сравнению с исходным образцом. С добавкой ВНЖ *,** % мас. происходит увеличение газообразных компонентов на *,* % мас., так же увеличение масляных компонентов на **,,* % мас. Наблюдается деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов на *,* % мас. и *,* % мас. соответственно. Этим и обусловлено снижение кокса на *,* % мас. по сравнению с крекингом без сплава ВНЖ *,** % мас.

Крекинг образца с дополнительной добавкой асфальтенов способствует так же значительному увеличению газа на *,* % мас., приросту масляных компонентов на *,* % мас., деструкции смол и асфальтенов на *,* % мас. и *,* % мас. количество кокса увеличивается на *,* % мас. в сравнении с исходным битумом. При крекинге с добавлением сплава ВНЖ *,** % мас. происходит прирост газообразных и масляных компонентов на *,* % мас. и **,,* % мас. Наблюдается максимальная деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов на *,* % мас. и *,* % мас. соответственно. Так уменьшается выход кокса более чем на **, % отн.

Из результатов проведения эксперимента можно сделать вывод, о том, что использование ВНЖ действительно способствует деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, а соответственно и уменьшению выхода кокса.

Из результатов проделанной работы сделаны следующие выводы

1. Определенно оптимальное количество добавки W-Ni-Fe при которой наблюдается высокая деструкция смол и асфальтенов (более ** % мас.) и увеличение содержания бензиновых и дизельных фракций до ** % мас.;
2. Показано, что при рецикле W-Ni-Fe с * по * цикл в процессе крекинга битума конверсия фракций >*** °C увеличивается с **, * до **, * % мас., а деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов максимальна на * цикле и составляет **, * % отн. Вязкость при ** °C снижается в ** раз с **** до *** мм^{*}/с. Наблюдаются схожие зависимости по продуктам крекинга в рецикле по четным (P-*, P-* и P-*) и нечетным циклам (P-*, P-* и P-*), обусловлено это вероятно, количеством и составом продуктов уплотнения на поверхности W-Ni-Fe;
3. При увеличении содержания асфальтенов в составе природного битума с *, * до **, * % мас. замедляется газообразование в * раза, что способствует приросту масел и увеличению деструкции асфальтенов в * раза при одновременном снижении коксообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Липаев А.А Разработка месторождений природных битумов / Липаев А.А, Янгуразова З.А. // Георесурсы. – 2008. – С. 22-38.
- 2) Макаревич В.Н Ресурсный потенциал тяжелых нефтей Российской Федерации: Перспективы освоения / Макаревич В.Н, Искрицкая Н.И, Богословский С.А // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 20*0. – Т.5. - №2.
- 3) Грачёв И.Д Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений [Электронный ресурс] // Экологический вестник России: научно-практический журнал. 20*3. URL: http://www.bio.spbu.ru/science/scienceinfo/el_resource.php (дата обращения: 25.05.20*7).
- 4) Кузьменко И.С Выделение серосодержащих соединений нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном хлоридами металлов // автореф. дис. насоиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.*3) / Кузьменко Ирина Степановна; Томск, 2000 г.
- 5) Байков Н.М Перспективы добычи нефти в Норвегии / Байков Н.М // Нефтяное хозяйство. – 2003. – С. *34-*37.
- 6) Полищук Ю.М Высоковязкие нефти: Анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств / Полищук Ю.М, Яценко И.Г // Нефтегазовое дело. – 2005. – С. *7-34.
- 7) Кочнева О.Е Перспективы дальнейшего освоения месторождений тяжелых нефтей и природных битумов России / Кочнева О.Е, Кочнев А.А // Master's Journal. – 20*4. – С. *39-*50.
- 8) Габдуллин А.А Процессы переработки тяжелого нефтяного сырья НОУР / Габдуллин А.А, Емельянцева Е.А // Вестник технологического института. – 20*5. – Т.*8. - №*8. – С. *32-*35.
- 9) Грудников И.П Производство нефтяных битум / Грудников И.П. - М.: Химия, *983. – С. *92.
- 10) Гуреев А.А Производство нефтяных битумов / Гуреев А.А, Чернышев Е.А, Коновалов А.А, Кожевникова Ю.В. - М.: Нефть и газ, 2007. – С. *02.
- 11) Розенталь Д.А Битумы. Получение и способы модификации / Розенталь Д.А, Березников А.В, Кудрявцева И.Н. – Л.: ЛТИ, *979. – С. *0.
- 12) Ермолаев Д.В. Механизм превращений природных битумов в процессе некаталитической газификации / Д.В. Ермолаев, М.В. Пятыгина, И.А. Трахунова // Технология нефти и газа. – 20*3. – №4. – С.37.

- 13) Богомолов А.И., Абушаева В.В., Абрютина Н.Н. Справочно-методическое *27 пособие современные методы исследования нефтей // Богомолов А.И, Абушаева В.В, Абрютина Н.Н. Ленинград: Недра, *984. – С.43*.
- 14) Термодеструктивные процессы [Электронный ресурс].URL: http://proofoil.ru/Oilrefining/Oilrefining*4.html (дата обращения 25.05.*7).
- 15) Топчиева А.В Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти / Топчиева А.В // Нефтехимия. – 20**.* – Т.5*. - № *. – С. 33-39.
- 16) Ахмадова Х. Х, Махмудова, Л. Ш, Хадисова, Ж. Т., Мусаева, М. А Вклад ГрозНИИ в области синтеза и технологии цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов / АхмадоваХ. Х, МахмудоваЛ. Ш, ХадисоваЖ. Т, Мусаева М. А // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т.*5. - №2. – С. *55-*56.
- 17) Абдуллин А.И, Сираев, И.Р Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива / Абдуллин А.И, Сираев, И.Р // Вестник Казанского технологического университета. – 20*6. – Т.*9 - №*0. – С. 4*-43.
- 18) Харитонов Е.Ю, Караев, А.Р, Мордкович, В.З, Маслов, И.А, Каменев, А.А, Митберг, Э.Б, Кузора, И.Е, Елшин, А.И Коксование тяжелых остатков различного происхождения / Харитонов Е.Ю, Караев А.Р, Мордкович В.З, Маслов И.А, Каменев А.А, Митберг Э.Б, Кузора И.Е, Елшин А.И // Нефтехимия. – 2007. – Т.47. - №4. – С. 3*8-328.
- 19) Косицына С.С Коксование гудронов с различным составом и свойствами / Косицына С.С, Бурюкин Ф.А, Буза А.О, Мельчаков Д.А // Фундаментальные исследования. – 20*6. – Т.6. - №2. – С. 288-293.
- 20) Головкин А.К Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол / ГоловкинА.К,Копытов М.А, ШароноваО.М, КирикН.П, АншицА.Г // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 20*5. – С. 65-72.
- 21) Галиуллин Э.А Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов / Галиуллин Э.А, Фахрутдинов Р.З // Вестник технологического университета. – 20*6. – Т.*9. - №4 – С. 47-5*.
- 22) Шаронова К.О Процесс переработки тяжелого нефтяного сырья HОUP от RedMountainEnergy / Шаронова К.О, Байбекова Л.Р // Вестник Казанского технологического университета. – 20*5. – Т.*8. - №3. – С. 239-242.
- 23) Нефедов Б.К Современные технологии переработки нефтяных остатков / Нефедов Б.К // Катализ в промышленности. – 2007. - №4. – С. 3*-37.

- 24) Петров С.М Акватермолиз тяжелой нефти в присутствии воды в сверхкритическом состоянии / Петров С.М, Лахова А.И // Вестник Казанского технологического университета. – 20*5. – Т.*8. - №*0. – С. 58-59.
- 25) Абделсалам Я.И.И Акватермолиз тяжелого углеводородного сырья с участием комплексов и наночастиц переходных элементов / Абделсалам Я.И.И, Гадельшин Р.М, Гуссамов И.И, Петров С.М, Башкирцева Н.Ю // Вестник Казанского технологического университета – 20*4. – Т.*7. - №*8. – С. *98-200.
- 26) Крутько Н.П Влияние ПАВ на терморекинг тяжелого нефтяного сырья / Крутько Н.П, Яковец Н.В, Опанасенко О.Н, Юсевич А.И, Малевич Н.Н // Вестник Национальной Академии наук Беларуси. – 20*4. - №3. – С. 93-98.
- 27) Schacht P Upgrading of Heavy Crude Oil with W-Zr Catalyst / P. Schacht*, L. Díaz-García, J. Aguilar, S. Ramírez, P. Pérez-Romo, M. Espinosa // Advances in Chemical Engineering and Science. – 20*4. - №4. – С. 250-257.
- 28) Hee-Jun Eom Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid catalyst / Hee-Jun Eom, Dae-Won Lee, Seongmin Kim, Sang-Ho Chan // Fuel. – 20*4. - №*37. – С. 237-244.
- 29) Masato Morimoto Bitumen Cracking in Supercritical Water Upflow / Masato Morimoto Yoshikazu Sugimoto, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi // Energy Fuels. – 20*4. - № 28. – С. 858-86*.
- 30) Young Gul Hur Hydrocracking of vacuum residue using NiWS(X) dispersed catalysts / Young Gul Hur, Dae-Won Lee, Kwan-Young Lee // Fuel. – 20*4 - № *26. – С. 263-270.

Поиск заимствований в научных текстах^β
[\(/index.php/ru/\)](/index.php/ru/) [\(/index.php/en/\)](/index.php/en/)

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:

2017

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

PubMed

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

 Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (<http://text.rucont.ru/like>)

Обработан файл:

ДИПЛОМ РАБИГА испр.docx.

Год публикации: 2017.

Оценка оригинальности документа - 89.43%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

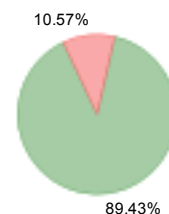
Процент некорректных заимствований - 10.57%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 16 с.

Документы из базы

Источники заимствования


 В списке литературы
 Источники
 Заимствования

1. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов (<http://cyberleninka.ru/article/n/obzor-perspektivnyh-tehnologiy-pererabotki-tyazhelyh-vysokovязких-neftey-i-prirodnih-bitumov>)

Авторы: Халикова Д. А., Петров С. М., Башкирцева Н. Ю..

Год публикации: 2013. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/obzor-perspektivnyh-tehnologiy-pererabotki-tyazhelyh-vysokovязких-neftey-i-prirodnih-bitumov> (<http://cyberleninka.ru/article/n/obzor-perspektivnyh-tehnologiy-pererabotki-tyazhelyh-vysokovязких-neftey-i-prirodnih-bitumov>)

Показать заимствования (7)

3.06%

2. Крекинг битума Ашальчинского месторождения в присутствии микросфер зол ТЭЦ (<http://cyberleninka.ru/article/n/kreking-bituma-ashalchinskogo-mestorozhdeniya-v-prisutstvii-mikrosfer-zol-tets>)

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

Год публикации: 2014. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/kreking-bituma-ashalchinskogo-mestorozhdeniya-v-prisutstvii-mikrosfer-zol-tets> (<http://cyberleninka.ru/article/n/kreking-bituma-ashalchinskogo-mestorozhdeniya-v-prisutstvii-mikrosfer-zol-tets>)

[Показать заимствования \(11\)](#)

2.32%

3. Ресурсный потенциал тяжелых нефтей Российской Федерации: перспективы освоения (http://www.ngtp.ru/rub/6/29_2010.pdf)

Авторы: Макаревич В.Н.

Год публикации: 2010. Тип публикации: статья научного журнала.

http://www.ngtp.ru/rub/6/29_2010.pdf (http://www.ngtp.ru/rub/6/29_2010.pdf)

[Показать заимствования \(5\)](#)

1.58%

4. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций (<http://cyberleninka.ru/article/n/iniitsirovannyi-kreking-prirodnogo-bituma-dlya-uvelicheniya-vyhoda-distillyatnyh-fraktsiy>)

Авторы: Кривцов Евгений Борисович, Свириденко Никита Николаевич, Головки Анатолий Кузьмич.

Год публикации: 2013. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/iniitsirovannyi-kreking-prirodnogo-bituma-dlya-uvelicheniya-vyhoda-distillyatnyh-fraktsiy> (<http://cyberleninka.ru/article/n/iniitsirovannyi-kreking-prirodnogo-bituma-dlya-uvelicheniya-vyhoda-distillyatnyh-fraktsiy>)

[Показать заимствования \(5\)](#)

1.17%

5. Дипломная работа: Модификация котельных топлив отходами спиртопроизводства (<http://www.bestreferat.ru/files/05/bestreferat-145905.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/05/bestreferat-145905.docx>

(<http://www.bestreferat.ru/files/05/bestreferat-145905.docx>)

[Показать заимствования \(4\)](#)

1.01%

6. Учебное пособие: Методические указания и контрольные задания для студентов-заочников образовательных учреждений среднего профессионального образования по специальности 240404 «Переработка нефти и газа» (<http://www.bestreferat.ru/files/26/bestreferat-403426.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/26/bestreferat-403426.docx>

(<http://www.bestreferat.ru/files/26/bestreferat-403426.docx>)

[Показать заимствования \(4\)](#)

0.7%

7. Влияние смолисто-асфальтовых веществ на термические превращения углеводородов природных битумов (<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-smolisto-asfaltenovyh-veschestv-na-termicheskie-prevrascheniya-uglevodorodov-prirodnih-bitumov>)

Авторы: Дон Александра Робертовна, Воронежская Наталья Геннадьевна, Гринько Андрей Алексеевич, Головки Анатолий Кузьмич.

Год публикации: 2015. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-smolisto-asfaltenovyh-veschestv-na-termicheskie-prevrascheniya-uglevodorodov-prirodnih-bitumov> (<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-smolisto-asfaltenovyh-veschestv-na-termicheskie-prevrascheniya-uglevodorodov-prirodnih-bitumov>)

[Показать заимствования \(4\)](#)

0.63%

8. Исследование превращений высокомолекулярных нефтяных компонентов в присутствии катализаторов на основе цеолитов и нанопорошков металлов (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005046658?get=pdf>)

Авторы: Мурзагалеев, Тагир Муратович.

Год публикации: 2012. Тип публикации: автореферат диссертации.

<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005046658?get=pdf> (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005046658?get=pdf>)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.61%

9. Обработка экспериментальных данных процесса коксования с помощью нейронных сетей

(http://ogbus.ru/authors/LeonovMG/LeonovMG_1.pdf)

Авторы: Леонов М.Г. Жирнов Б.С..

Год публикации: 2014. Тип публикации: статья научного журнала.

http://ogbus.ru/authors/LeonovMG/LeonovMG_1.pdf

(http://ogbus.ru/authors/LeonovMG/LeonovMG_1.pdf)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.57%

10. Реферат: Переработка нефти

(<http://www.bestreferat.ru/files/30/bestreferat-61330.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/30/bestreferat-61330.docx>

(<http://www.bestreferat.ru/files/30/bestreferat-61330.docx>)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.54%

11. Переработка нефти (<http://mobiro.org/downloads/himija/165299.zip>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://mobiro.org/downloads/himija/165299.zip> (<http://mobiro.org/downloads/himija/165299.zip>)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.54%

12. Курсовая работа: Усовершенствование технологии установки висбрекинга (<http://www.bestreferat.ru/files/08/bestreferat-185008.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/08/bestreferat-185008.docx>

(<http://www.bestreferat.ru/files/08/bestreferat-185008.docx>)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.48%

13. Курсовая работа: Разработка поточной схемы и расчет товарного баланса нефтеперерабатывающего завода

(<http://www.bestreferat.ru/files/61/bestreferat-217361.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/61/bestreferat-217361.docx>

(<http://www.bestreferat.ru/files/61/bestreferat-217361.docx>)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.48%

14. Реферат: Нефтеперерабатывающая промышленность

(<http://www.bestreferat.ru/files/32/bestreferat-313532.docx>)

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.

<http://www.bestreferat.ru/files/32/bestreferat-313532.docx>

(<http://www.bestreferat.ru/files/32/bestreferat-313532.docx>)

[Показать заимствования \(3\)](#)

0.47%

[Дополнительно](#)

[Общеизвестные фрагменты](#)

[Значимые оригинальные фрагменты](#)

[Библиографические ссылки](#)

[Искать в Интернете](#)