

УДК 665.752: 66.092-977

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРЕКИНГА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Карпов Ю.О., Кривцов Е.Б., Головки А.К.

ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, e-mail: Najika@sibmail.com

В статье представлены результаты термокрекинга вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ с высоким содержанием гетероэлементов. Определены оптимальные условия термической деструкции компонентов вакуумного газойля. Установлены изменения фракционного состава жидких продуктов крекинга, снижение содержания серы. Установлено, что в оптимальных условиях происходит максимальная деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов. Значительно снижается содержание серы в маслах за счет прохождения реакций деструкции и дегидроциклизации компонентов масел с дальнейшим концентрированием серы в асфальтенах и коксе. Дана характеристика протекающих процессов трансформации смолисто-асфальтеновых компонентов в процессе инициированного термокрекинга. Показаны изменения направлений протекающих реакций при термическом воздействии на исследуемый объект в зависимости от температуры и времени. На основании формализованной кинетической модели термолитиза проведена обработка и анализ экспериментальных данных, рассчитаны константы скоростей проходящих реакций и их условные энергии активации.

Ключевые слова: вакуумный газойль, термолитиз, высокомолекулярные соединения

HIGH SULFUR CONTAINING VACUUM GASOILCRACKING PRODUCTS COMPOSITION DEPENDANCE FROM CRACKING CONDITIONS

Karpov Y.O., Krivtsov E.B., Golovko A.K.

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, e-mail: john@ipc.tsc.ru

Novokuibyshevsk refinery vacuum gasoil with a high sulfur content (2,02% wt.) thermocracking results are represented in abstract. Vacuum gasoil components thermal cracking optimal conditions was established. Material and fractional composition of liquid products cracking and reduction of sulfur containing in every component of it was established. Based on experimentally measured parameters we established that in optimal conditions maximum destruction of resins-asphaltenes components takes place. The amount of sulfur in oil significantly reduced by dehydrocyclization and degradation reactions undergo with further sulfur concentration in asphaltenes and coke. Resins-asphaltenes transformation process's characteristics was given in the process of initiated cracking. A ways of undergoing reaction's direction changes in different duration and temperature conditions was analyzed. Based on formal kinetic thermolysis mechanism, developed in our university, experimental data were analyzed, and as result of it – kinetic velocity constants and activation energy were calculated.

Keywords: vacuum gasoil, termolisis, highmolecular compounds

Одной из важнейших проблем, связанных с переработкой вакуумных дистиллятов и остаточных фракций, является высокое содержание в них смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений. Значительная часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье, концентрируется в высокомолекулярных компонентах остаточных фракций [3, 6, 8, 10]. Разработка методов деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с одновременным удалением серосодержащих соединений существенно повысит эффективность термических процессов переработки тяжелого углеводородного сырья [5, 7, 11] и, как следствие, даст возможность получать нефтепродукты с низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием легкокипящих фракций [5, 9].

Целью данной работы являлось изучение состава продуктов термолитиза высокосернистого вакуумного газойля, выявление основных направлений деструкции высоко-

комолекулярных соединений вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ и кинетических закономерностей их превращений в зависимости от температуры и продолжительности процесса.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования взят вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ (200–525°C) с содержанием смол компонентов 5%, асфальтенов – 0,07%, серы – 2,02% мас., атомное отношение Н/С составляет 1,71. Практически вся сера содержится в углеводородной части (91,5% мас.), на 47,8% отн. состоящей из ароматических соединений. Газойль не содержит фракций, выкипающих до 200°C, количество фракций 200–360°C составляет 49,6% мас. Краткая характеристика газойля представлена в табл. 1, состав и распределение серы в табл. 2.

Принципиальная схема экспериментов по крекингу и анализу полученных продуктов представлена на рис. 1. Крекинг вакуумного газойля проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 м³, продолжительность крекинга варьировалась от 40 до 120 мин при температурах 400–500°C.

Таблица 1
Характеристика вакуумного газойля
Новокуйбышевского НПЗ

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	909,8
Элементный состав, % мас.:	
– углерод	82,62
– водород	11,80
– сера	2,02
– азот	0,94
– кислород	2,62
Н/С	1,71
Компонентный состав, % мас.:	
Масла	95,00
Смоли	4,93
Асфальтены	0,07
Фракционный состав, % мас.:	
НК, °С	209,5
НК – 200°С	0
200 – 360°С	49,6
Остаток > 360°С	50,4
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	
Смоли	311
Асфальтенов	455

Групповой состав исходного газойля и жидких продуктов крекинга устанавливали по описанной схе-

ме: первым этапом является определение содержания асфальтенов в образце “холодным” способом Гольде. Концентрация углеводородов и смол в полученных малтенах определяется адсорбционным способом, наносится анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, смесь помещается в экстрактор Сокслета и последовательно вымываются углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1 (методика СТП СЖШИ 1217–2005, ИХН СО РАН).

Содержание дистиллятных фракций в исходном газойле и продуктах крекинга оценивали по данным термогравиметрического анализа, который проводили в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 600°С со скоростью нагрева 10 град./мин.

Элементный анализ ВМС (высокомолекулярных соединений) исходного вакуумного газойля и продуктов его крекинга устанавливали на СНNS-анализаторе Vario EL Cube.

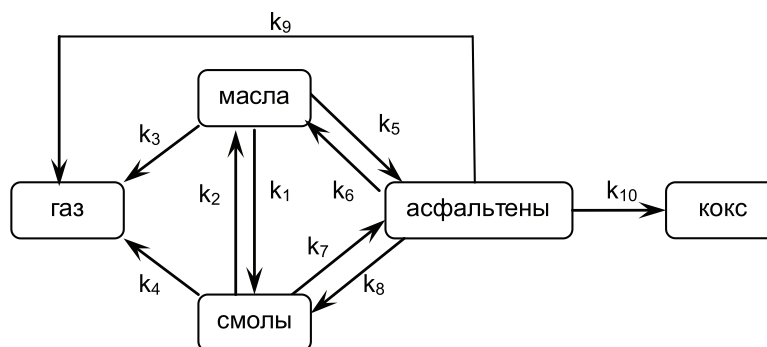
Молекулярные массы смол и асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе «Крион».

На основании формального механизма крекинга компонентов нефтяного сырья [1] и экспериментально установленных данных по составу продуктов крекинга проведен расчет констант скоростей реакции термических превращений вакуумного газойля согласно формализованной схеме (рисунок) [2]. При составлении данной схемы было сделано следующее допущение: константы скоростей реакции имеют псевдопервый порядок.

Содержание серы в компонентах вакуумного газойля

Таблица 2

Соединения	Выход, % мас.	$S_{\text{на долю компонента}}$, % мас.	S , % мас.	$\sum S$, % мас.
Углеводороды				
Насыщенные	50,53	0,02	0,04	2,02
Моноароматические	12,36	0,33	2,46	
Биароматические	18,48	0,77	4,17	
Три + полиароматические	13,60	0,68	4,74	
Высокомолекулярные компоненты				
Смоли	4,95	0,22	4,24	1,97
Асфальтены	0,07	0,0002	1,97	



Формализованная схема термических превращений компонентов вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Результаты исследования и их обсуждение

Вещественный состав жидких продуктов термолитиза ВГ в различных условиях представлен в табл. 3. Увеличение температуры крекинга с 400 до 500 °С при продолжительности 60 мин не приводит к увеличению количества кокса и газовых продуктов. В этих условиях происходит значительное увеличение содержания смол – в среднем в два раза по сравнению с исходным их количеством снижается количество масел в жидких продуктах термолитиза. Необходимо отметить, что процессы крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов практически не идут, что видно из данных по изменению состава жидких продуктов. Повышение температуры процесса приводит к уплотнению и конденсации продуктов реакций. Количество смол и асфальтенов в результате термического процесса возрастает независимо от условий проведения реакции по сравнению с исходным их количеством. Увеличение продолжительности крекинга газойля при 450 °С с 40 до 100 мин

позволяет выявить следующие закономерности – количество смол увеличивается на 6,63 %, а содержание масел уменьшается на 7 % мас. Количество кокса и асфальтенов практически не изменяется. Изменение продолжительности процесса при температуре 500 °С с 60 до 100 мин приводит к возрастанию количества смол в жидких продуктах крекинга лишь на 0,76, содержание масел снижается на 29,82 % мас., происходит значительное увеличение выхода газа, кокса и асфальтенов, что свидетельствует о возрастании роли процессов перехода новообразованных смол в асфальтены с дальнейшей деструкцией в газ и кокс. Именно за счет ускорения процессов образования асфальтенов и кокса значительно понижается количество масел и жидких продуктов в целом. Возможно, что в условиях 450–500 °С 60–100 мин преобладающими являются реакции дегидроциклизации компонентов масел и смол с образованием асфальтенов, дальнейшая деструкция которых приводит к образованию значительных количеств кокса и газа.

Таблица 3

Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга газойля при различной температуре и продолжительности процесса

Условия термолитиза	$S_{\text{общ}}$ в маслах, мас. %	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены
Исх. газойль	1,85	0,00	100,00	0,00	95,00	4,95	0,07
400 °С, 60 мин	1,63	0,11	99,89	0,00	95,29	4,40	0,11
450 °С, 40 мин	1,44	0,12	99,87	0,01	90,08	9,69	0,11
60 мин	1,62	0,12	99,76	0,12	94,28	5,38	0,07
80 мин	1,32	0,14	99,72	0,14	89,16	10,46	0,10
100 мин	1,20	0,23	99,63	0,14	88,37	11,16	0,07
500 °С 60 мин	1,56	0,11	99,80	0,09	91,19	8,31	0,29
80 мин	1,25	5,63	93,60	0,83	83,37	9,77	0,37
100 мин	0,94	12,22	86,10	1,69	65,18	5,71	15,2

При термолитизе в наиболее жестких условиях (500 °С, 100 мин) изменяется баланс протекающих в системе реакций уплотнения-деструкции компонентов ВГ. Содержание асфальтенов увеличивается с 0,07 до 15,2 % мас. Реакции конденсации масел в смолы начинают протекать интенсивнее при температурах 400–450 °С независимо от продолжительности процесса. В случае воздействия более высоких температур наблюдается максимум в количестве смол (500 °С, 80 мин) с последующим резким падением их концентрации практически в два раза. Одновременно с этим увеличивается образование газа – до 12,2 % и кокса – до 1,69 % мас.

Изменение содержания $S_{\text{общ}}$ в жидких продуктах представлено в табл. 4. Увеличение продолжительности процесса при 450 °С с 40 до 100 мин приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах (с 2,02 до 1,59 % мас.) и в маслах (с 1,82 до 1,20 %) по сравнению с исходным газойлем: сера концентрируется в коксе и удаляется в виде газообразных продуктов. Увеличение температуры крекинга до 500 °С с продолжительностью 60–100 мин приводит к значительному удалению серы из масел по сравнению с исходным содержанием (с 1,82 до 0,81 % мас.). Содержание $S_{\text{общ}}$ в маслах при термической обработке ВГ уменьшается с увеличением продолжительности

процесса и при 500°C, 100 мин наблюдается максимум снижения количества серы в маслах (на 50%) и смолах (на 30,4% отн.). Зна-

чительная доля серы концентрируется в асфальтенах, часть серы переходит в состав кокса и газообразных продуктов крекинга.

Таблица 4

Содержание серы в жидких продуктах термолиза вакуумного газойля

Условия термолиза	Выход жидких, % мас.	$\sum S_{\text{общ.}}$, % мас.	$S_{\text{на долю компонента}}$, % мас.		
			Масла	Смолы	Асфальтены
Исходный ВГ	100,00	2,02	1,82	0,20	0,0014
400°C, 60 мин	99,89	1,78	1,63	0,15	0,0017
450°C, 40 мин	99,87	1,85	1,44	0,41	0,0023
60 мин	99,76	1,81	1,62	0,19	0,0014
80 мин	99,72	1,71	1,32	0,39	0,0018
100 мин	99,63	1,59	1,20	0,39	0,0014
500°C, 60 мин	99,80	1,84	1,56	0,28	0,0074
80 мин	93,60	1,39	1,11	0,26	0,0160
100 мин	86,10	1,34	0,81	0,22	0,3100

Установлено, что увеличение температуры крекинга приводит к улучшению фракционного состава жидких продуктов (табл. 5). При температуре крекинга 450°C и продолжительности процесса 80 мин начинается образование легких продуктов. Прирост фракций НК – 200°C по сравнению с исходным их количеством составляет 2,4% мас., температура начала кипения жидких продуктов снижается на 82,8°C.

Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга при 450°C до 80 и 100 минут приводит к увеличению выхода фракций НК – 200°C до 7,7%, увеличивается количество фракций 200–360°C на 6% мас. Дополнительные выходы дистиллятных фракций

обусловлены деструкцией смолисто-асфальтеновых компонентов. Необходимо отметить снижение температуры начала кипения жидких продуктов в 2 раза по сравнению с исходным газойлем при продолжительности крекинга 100 мин. Увеличение продолжительности крекинга газойля при 500°C с 60 до 100 минут приводит к значительному увеличению содержания фракции НК – 200°C (на 17,5% мас.) в составе жидких продуктов. В свою очередь доля фракций НК – 360°C снижается (на 10,6% мас. по сравнению с исходным), что, вероятно, является результатом деструкции смол и асфальтенов в кокс и газ, и реакций конденсации и уплотнения компонентов этих фракций.

Таблица 5

Фракционный состав продуктов крекинга при различной температуре и продолжительности процесса

Образец	$T_{\text{н.к.}}$, °C	Содержание фракций, % мас		
		НК – 200	200–360	> 360°C
Исх. газойль	209,5	0,0	49,6	50,4
400°C 60 мин	292,5	0,0	21,2	78,7
450°C 40 мин	192,5	0,6	39,4	59,9
60 мин	222,4	0,0	36,6	63,2
80 мин	126,7	2,4	42,8	54,6
100 мин	94,6	7,7	55,6	36,4
500°C 60 мин	99,6	12,3	43,5	44,0
80 мин	89,4	12,6	44,5	36,4
100 мин	76,6	17,5	39,0	29,6

Значения констант скоростей реакций крекинга компонентов ВГ, рассчитанные на основании экспериментальных данных, представлены в табл. 6. Установлено, что при увеличении температуры крекинга ВГ (с 400 до 500°C) значение константы об-

разования масел из смол (k_2) увеличивается в 2 раза, константы образования газа из смол (k_1) – на порядок, скорость реакции образования смол из масел (k_1) также увеличивается в 2,6 раза, что ведет к увеличению количества смол в продуктах реакции.

Таблица 6

Константы скоростей реакций крекинга газойля Новокуйбышевского НПЗ

Температура крекинга	k , ми^{-1}									
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
400°C	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
450°C	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
500°C	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
E_a , кДж/моль	45,8	25,0	62,2	106,5	60,3	37,3	61,8	84,7	98,0	90,9

Образование кокса из асфальтенов (k_{10}), газа при крекинге смол и асфальтенов (k_4 и k_9) значительно ускоряется с повышением температуры процесса. Значительно ускоряются реакции конденсации смол в асфальтены (k_7), компонентов масел в смолы (k_1) и асфальтены (k_5).

Экстремумы значений констант скоростей реакций деструкции асфальтенов в масла и смолы (450°C, k_6 и k_8) объясняются их повышенной термической стабильностью, так как вакуумный газойль является вторичным сырьем и уже подвергался термической обработке.

Определены оптимальные условия термической деструкции компонентов вакуумного газойля: 450°C 100 мин и 500°C 60 мин. Общим для данных условий является улучшение фракционного состава (уменьшение температуры начала кипения вдвое, увеличение содержания фракций НК – 360°C на 13,7 и 6,2% соответственно) и выходы кокса и газа не превышают 0,2% мас. Установлено, что в этих условиях происходит максимальная деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов. Значительно снижается содержание серы в маслах (на 0,65 и 0,91% мас. соответственно) за счет реакций деструкции серосодержащих компонентов масел с дальнейшим концентрированием серы в коксе и газе. Основной вклад в общий баланс реакций крекинга вакуумного газойля объясняется обратимыми реакциями трансформации масел (исх. содержание 95% мас.). Реакции коксо- и газообразования становятся существенными при температуре крекинга 500°C и продолжительности более 80 мин.

Список литературы

1. Дмитриев Д.Е., Головки А.К., Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости. *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – № 2. – С. 177–187.
2. Дмитриев Д.Е., Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей – Томск, 2010. – С. 123.
3. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А., Нефтехимия. – 2007. – Т. 74. – № 4. – С. 252.
4. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 6. – С. 403.

5. An-gui Zhang, Jinsen Gao, Gang Wang, Chunming Xu, Xinying Lan, Guoqing Ning, Yongmei Liang // *Energy&Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – P. 3615–3623.

6. Babich I.V., Moulijn J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Energy&Fuels*. – 2003. – Vol. 82, № 6. – P. 607–631.

7. Barbara Pawelec, Rufino M. Navarro, Jose Miguel Campos-Martin, Jose. L.G. Fierro // *Catalysis Science and Technology*. – 2011. – Vol. 1. – P. 23.

8. Eijsbouts S., Battiston A.A., van Leerdam G. C., Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – № 3. – P. 361.

9. Fernando Trejo, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana., Structural Characterization of Asphaltene Obtained from Hydroprocessed Crude Oils by SEM and TEM // *Energy&Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – P. 429–439.

10. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research*. – 2012. – Vol. 1, № 1–4. – P. 3.

11. Murgich J., Abanero J. A., Strausz O. P., Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand // *Energy&Fuel*. – 1999. – Vol. 13, № 2. – P. 278–286.

References

1. An-gui Zhang, Jinsen Gao, Gang Wang, Chunming Xu, Xinying Lan, Guoqing Ning, Yongmei Liang., *Energy&Fuels*, 2011, Vol. 25, pp. 3615–3623.

2. Babich I.V., Moulijn J.A., *Energy&Fuels*, 2003, Vol. 82, no. 6, pp. 607.

3. Barbara Pawelec, Rufino M. Navarro, Jose Miguel Campos-Martin, Jose. L. G. Fierro, *Catalysis Science and Technology*, 2011, Vol. 1, pp. 23.

4. Dmitriev D.E., Golovko A.K., *Himija v interesah ustojchivogo razvittija*, (Modelirovanie molekulyarnykh struktur nefnyanykh smol i asfal'tenov i raschet ih termodinamicheskogo ustojchivosti), 2010, no. 2, pp. 177–187.

5. Dmitriev D.E. *Termicheskie prevrashhenija smol i asfal'tenov tjazhelykh neftej: avtoref. dis. Termicheskie prevrashhenija smol i asfal'tenov tjazhelykh neftej kand. him. Nauk*, Tomsk, 2010, pp. 123.

6. Eijsbouts S., Battiston A. A., van Leerdam G. C., *Catalysis Today*. 2008. Vol. 130. no. 3. pp. 361.

7. Fernando Trejo, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana., *Energy&Fuels*, 2009, Vol. 23, pp. 429–439.

8. Javadli R., de Klerk A., *Applied Petrochemical Research*, 2012, Vol. 1, no. 1–4, pp. 3.

9. Levinbuk M.I., Netesanov S.D., Lebedev A. A., *Neftehimija*. 2007. T. 74. no. 4. pp. 252.

10. Murgich J., Abanero J.A., Strausz O.P. *Energy&Fuels*, 1999, Vol. 13, no. 2, pp. 278–286.

11. Sharipov A.X., Nigmatullin V.R., *Neftehimija*, 2005. T. 45. no. 6. pp. 403.

Рецензенты:

Восмериков А.В., д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе, зав. лабораторией, ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск;

Савиных Ю.В., д.х.н., профессор, ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 10.07.2014.