

КОНВЕРСИЯ ГУДРОНА ВО ВСТРЕЧНОМ ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРЕПАДА ТЕМПЕРАТУРЫ ВДОЛЬ ОСИ РЕАКТОРА

О. Н. Федяева*, М. Я. Сокол, А. А. Востриков

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

*fedyaeva@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.10.2015 г.

Исследована конверсия гудрона (брутто-формула $C_{H_{1,47}N_{0,01}S_{0,007}}$) при его непрерывной подаче во встречный поток сверхкритической воды (СКВ) при наличии перепада температуры вдоль оси вертикально расположенного трубчатого реактора (верх — 450 °С, низ — 650 °С) при 30 МПа. Выход жидких продуктов, в составе которых преобладали масла (74,4 %), и летучих углеводородов C_1 — C_9 составил соответственно 41,4 и 28,4 % относительно массы гудрона, поданного в реактор. Обнаружены эффекты деасфальтизации и десульфуризации продуктов конверсии. Установлено, что метан является основным компонентом (40,5 % мол.) летучих продуктов. Средняя скорость разложения воды, рассчитанная по количеству атомов кислорода в продуктах, оказалась равна 0,24 г/мин. Показано, что встречная подача реагентов и наличие перепада температуры вдоль оси реактора обеспечивают более высокий выход низкокипящих углеводородов по сравнению с их выходом при прокачке СКВ через слой гудрона.

Ключевые слова: гудрон, сверхкритическая вода, десульфуризация, деасфальтизация.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное увеличение потребления моторных топлив и истощение природных запасов легких нефтей стимулируют поиск альтернативных источников углеводородов и разработку новых энергоэффективных и экологически безопасных способов их переработки. В последнее время большое внимание уделяется вовлечению в нефтепереработку тяжелого углеводородного сырья (УВС). Одним из способов переработки УВС может стать его конверсия в сверхкритической воде ($T > 647,1$ К; $P > 22,1$ МПа), что обусловлено ее уникальными свойствами — низкой вязкостью, низкой диэлектрической проницаемостью, высокой плотностью и способностью растворять неполярные органические вещества и газы [1—3].

Исследованию конверсии битума [4, 5], битуминозного песка [6, 7], асфальта [8], асфальгита [9—11], остатка вакуумной дистилляции нефти [12—14], нефтяных асфальтенов [15, 16] в сверхкритической воде (СКВ) посвящен ряд работ, в которых получен высокий выход углеводородных фракций с большим атомным отношением Н/С, чем в УВС. Однако, как следует из результатов [4—16], выход этих фракций зависит не только от атомного отношения Н/С в УВС и условий конверсии (температура и плотность СКВ), но и от способа реализации процесса. Большая часть результатов по конверсии УВС с использованием СКВ получена в

автоклавах без перемешивания [8—10, 15, 16]. Недостатком такого режима является медленное диффузионное растворение высокомолекулярных компонентов УВС [4, 17, 18]. В результате высокомолекулярные радикальные фрагменты, генерируемые при термолизе, рекомбинируют с образованием твердого науглероженного остатка. При проточном режиме рекомбинация подавляется из-за удаления части образующихся радикальных фрагментов потоком СКВ.

В данной работе впервые исследована конверсия гудрона во встречном потоке СКВ при наличии перепада температуры вдоль оси реактора (верх — 450 °С, низ — 650 °С). Этот температурный режим выбран исходя из полученных в [14] температурных зависимостей состава и выхода продуктов СКВ конверсии в изобарических условиях (30 МПа) в режиме встречной подачи гудрона в поток СКВ при 400 °С и последующей прокачки СКВ через слой гудрона при равномерном (2,5 °С/мин) увеличении температуры от 400 до 700 °С. Реализация конверсии гудрона при градиенте температуры вдоль оси реактора имеет своей целью обеспечить быстрый вынос низкокипящих углеводородов встречным потоком СКВ из реактора, не подвергая их длительному тепловому воздействию, и увеличить степень разложения высокомолекулярных компонентов, которые по мере осаждения в реакторе подвергаются более интенсивному термолизу с образованием низкомолекулярных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является остаток вакуумной дистилляции нефти (гудрон) Омского НПЗ. Элементный состав гудрона, содержание в нем групповых компонентов и их элементный состав приведены в таблице 1.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки [14], основными узлами которой являются трубчатый реактор 14 из нержавеющей стали (внутренний диаметр 24 мм, длина 70 см); теплообменник 11 для нагрева подаваемой в реактор воды; плунжерный насос НДР-400 3; коллектор 16 для сбора продуктов (объем 950 см³); вакуумный блок масс-спектрометрической диагностики 19. Реактор оснащен системами измерения расхода воды и компьютерной регистрации давления и температуры. В канал подачи гудрона в верхнем торце реактора встроены полый конус 13 длиной 21 см (рис. 2). На выходе из конуса гудрон попадал на рассеивающий конус высотой 15 мм и внешним диаметром у основания 17 мм. Растворившиеся в СКВ продукты стекали через отверстие в верхнем торце реактора в коллектор (рис. 1). Нагрев реактора осуществляли с помощью трех незави-

Таблица 1

Содержание (С) и элементный состав масел, смол и асфальтенов в исходном гудроне и продуктах его СКВ конверсии, полученных при перепаде температуры 450—650 °С; 30 МПа

Образец (брутто-формула)	Масла		Смолы		Асфальтены	
	С, % масс.	Брутто- формула	С, % масс.	Брутто- формула	С, % масс.	Брутто- формула
Гудрон (CH _{1,47} N _{0,01} S _{0,007})	54,4	CH _{1,60} N _{0,01} S _{0,007}	32,7	CH _{1,35} N _{0,01} S _{0,007}	12,9	CH _{1,02} N _{0,01} S _{0,007}
Жидкие продукты (CH _{1,28} N _{0,01} S _{0,009} O _{0,03})	74,4	CH _{1,43} N _{0,01} S _{0,010}	24,0	CH _{1,01} N _{0,01} S _{0,012} O _{0,04}	1,6	CH _{0,77} N _{0,01} S _{0,010} O _{0,04}

**Конверсия гудрона во встречном потоке
сверхкритической воды при наличии перепада температуры вдоль оси реактора**

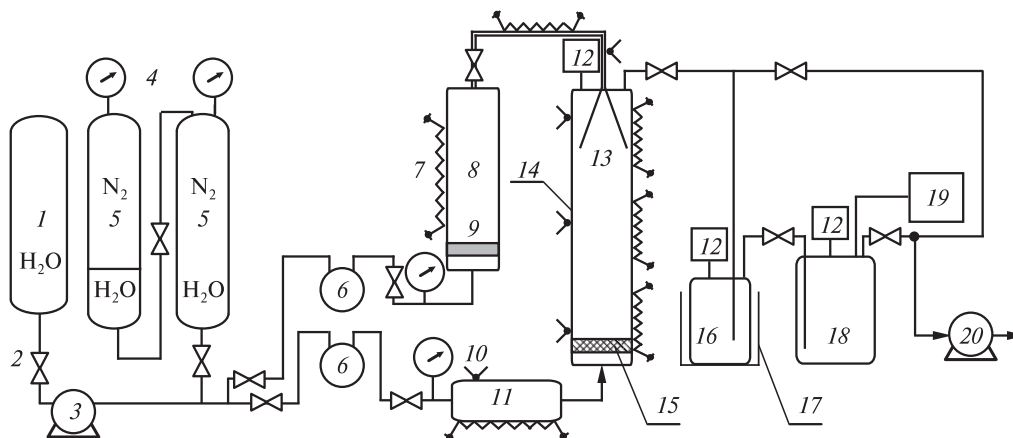


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — емкость с дистиллированной водой; 2 — вентиль; 3 — плунжерный насос; 4 — манометр; 5 — демпферные емкости; 6 — расходомер; 7 — омический нагреватель; 8 — емкость с гудроном; 9 — поршень; 10 — термопара; 11 — теплообменник; 12 — мембранный датчик давления; 13 — конический канал; 14 — реактор; 15 — пористая перегородка; 16 — коллектор для сбора продуктов; 17 — емкость со льдом воды; 18 — форкамера; 19 — блок масс-спектрометрической диагностики; 20 — форвакуумный насос

симых омических нагревателей. Температуру стенок реактора поддерживали с помощью многоканального термопрограмматора и трех хромель-алюмелевых термопар, установленных на внешней стенке реактора. Все объемы установки перед экспериментом вакуумировали с помощью форвакуумного насоса 20, что исключало участие атмосферного кислорода в исследуемых процессах. Подачу реагентов в реактор и вывод продуктов из реактора осуществляли с помощью игольчатых вентилях 2. Давление измеряли с помощью мембранных датчиков 12.

Порядок проведения эксперимента был следующим. После нагрева реактора до заданных значений температуры (верхняя часть — 450, середина — 550, нижняя часть — 650 °С) в реактор через его нижний торец подается СКВ с расходом $G_W = 5,0$ г/мин. После достижения рабочего давления (30 МПа) в реактор через его верхний торец подается гудрон, нагретый до 100 °С; вентиль вывода продуктов в коллектор открывается настолько, чтобы давление в реакторе поддерживалось на уровне $30,0 \pm 0,5$ МПа. Гудрон подается в реактор в течение 25 мин с расходом $G_T = 4,6$ г/мин давлением воды, создаваемым плунжерным насосом, через демпфирующую емкость 5 в емкость с гудроном 8. Эксперимент завершает-

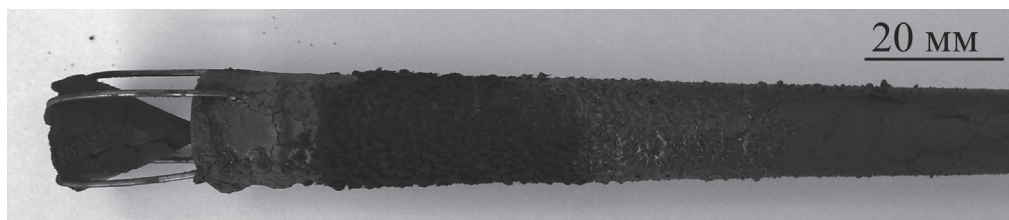


Рис. 2. Фотография внешней поверхности полого конуса, по которому гудрон подавался в реактор

ся прекращением подачи СКВ и гудрона в реактор и отключением всех нагревательных элементов. Вывод продуктов в коллектор продолжается до тех пор, пока в реакторе сохраняется избыточное давление. После охлаждения реактор разгружается, определяется масса m_R и состав твердого остатка конверсии.

Состав летучих продуктов определяли при помощи установленного в вакуумной камере квадрупольного масс-спектрометра MS-7303. Для этого часть газа из коллектора порциями отбирали в форкамеру 18, откуда газ натекал через капилляр в открытый ионный источник масс-спектрометра. Поскольку в коллекторе часть продуктов находилась в двухфазном состоянии, масс-спектры регистрировали в несколько приемов: форкамеру освобождали и вновь заполняли до тех пор, пока давление в коллекторе не понижалось до нескольких сотен паскалей. Такой подход позволил минимизировать потери низколетучих веществ при последующем разделении жидких продуктов и воды. Методика масс-спектрометрического анализа подробно изложена в [19]. Количество компонентов смеси рассчитывали из известных величин объемов коллектора и форкамеры и измеренных величин давления газа и концентраций.

После дегазации жидких продуктов и воды в процессе масс-спектрометрического анализа проводили их разделение, которое осуществляли посредством экстракции жидких продуктов хлороформом.

Элементный состав гудрона, жидких продуктов и остатка конверсии определяли с помощью элементного анализатора Vario EL III. Содержание кислорода рассчитывали по разности между 100 % и содержанием элементов C, H, N и S. Точность определения весового содержания каждого из элементов составляет 0,1 %. Усреднение проводили по 5 образцам. Результаты элементного анализа приведены в виде брутто-формул.

Содержание масел, смол и асфальтенов в гудроне и жидких продуктах определяли по методике [20], включающей осаждение асфальтенов 20-кратным (по массе) избытком гексана и разделение мальтенов (растворимой в гексане фракции) колоночной хроматографией на силикагеле. Элюирование масел проводили гексаном, а элюирование смол — смесью этанол — бензол (1 : 1 по объему).

ИК спектры масел и смол регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Infracube-FT-801.

Относительный выход летучих β_V и жидких β_L продуктов и остатка конверсии β_R рассчитали по формулам

$$\beta_V = (m_V/m_0) \cdot 100 \%, \quad \beta_L = (m_L/m_0) \cdot 100 \%, \quad \beta_R = (m_R/m_0) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где m_V , m_L и m_R — масса летучих и жидких продуктов и остатка конверсии соответственно; m_0 — масса гудрона, поданного в реактор (по данным измерения расхода гудрона в течение времени эксперимента t , $m_0 = G_T \cdot t = 115$ г).

Массовую долю воды (γ), разложившейся при реакциях с компонентами гудрона, и скорость разложения воды (δ) рассчитывали по формулам

$$\gamma = \frac{(m_{O,V} + m_{O,L} + m_{O,R}) \cdot 18/16}{G_W \cdot t} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$\delta = [(m_{O,V} + m_{O,L} + m_{O,R}) \cdot 18/16]/t, \quad (3)$$

где $m_{O,V}$, $m_{O,L}$ и $m_{O,R}$ — масса кислорода в летучих и жидких продуктах и остатке конверсии соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о выходе и составе продуктов и остатка СКВ конверсии гудрона приведены в таблице 2. Из этих данных следует, что степень его превращения в жидкие и летучие продукты ($\beta_V + \beta_L$) равна 75,9 %. Из приведенных в таблицах 1 и 2 брутто-формул продуктов видно, что в их составе присутствует кислород, несмотря на то, что в исходном гудроне кислород не обнаружен (таблица 1). Появление кислорода в продуктах конверсии является очевидным следствием участия молекул H_2O в реакциях с компонентами гудрона. Исходя из данных, приведенных в таблицах 2 и 3, следует, что основная масса кислорода находится в составе CO_2 и CO . Это, а также высокий выход H_2 (таблица 3) указывает на протекание реакций парового риформинга и водяного газа

Таблица 2

Состав и выход продуктов СКВ конверсии гудрона, полученных при перепаде температуры 450–650 °С; 30 МПа

Летучие продукты		Жидкие продукты		Остаток конверсии	
β_V , % масс.	Брутто-формула	β_L , % масс.	Брутто-формула	β_R , % масс.	Брутто-формула
34,5	$CH_{2,59}N_{0,007}S_{0,007}O_{0,06}$	41,4	$CH_{1,28}N_{0,01}S_{0,009}O_{0,03}$	28,3	$CH_{0,86}N_{0,01}S_{0,005}O_{0,02}$

Таблица 3

Выход летучих продуктов СКВ конверсии гудрона, полученных в данной работе при перепаде температуры 450–650 °С и равномерном увеличении температуры от 400 до 700 °С в [14], ммоль/кг

Продукты		450–650 °С	400–700 ° [14]
	H_2	564,9	640,9
	CO	591,2	215,5
	CO_2	294,3	478,9
	H_2S	117,3	108,0
<i>Алканы</i>	CH_4	4274,5	1379,9
	C_2H_6	1542,3	306,0
	C_3H_8	832,9	184,9
	C_4H_{10}	452,8	190,6
	C_5H_{12}	208,7	172,7
	$C_6H_{14}-C_9H_{20}$	160,2	128,2
<i>Циклоалканы</i>	$C_7H_{14}-C_{10}H_{20}$	424,5	155,0
<i>Алкены</i>	C_3H_6	535,2	77,4
	C_4H_8	97,2	47,2
	$C_5H_{10}-C_8H_{16}$	14,2	30,1
<i>Циклоалкены</i>	$C_6H_{10}-C_9H_{16}$	33,0	19,4

Окончание таблицы 3

Продукты		450–650 °С	400–700 ° [14]
Арены	C ₆ H ₆	91,7	11,4
	C ₇ H ₈	36,2	11,4
	C ₈ H ₁₀ –C ₁₀ H ₁₄	17,2	13,9
Меркаптаны	CH ₄ S–C ₃ H ₈ S	9,7	1,1
Тиофены	C ₄ H ₄ S–C ₆ H ₈ S	15,6	4,9
Другие вещества	—	240,0	55,8



Необходимо отметить, что образование H₂, CO и CO₂ при реакциях (4) и (5) также наблюдалось при СКВ конверсии различных видов УВС [8, 11, 14]. На основании данных о количестве атомов кислорода в продуктах и остатке конверсии (таблица 2) с помощью формул (2) и (3) получено, что за время эксперимента разложилось 4,7 % масс. воды, а средняя скорость ее разложения составила 0,24 г/мин. Участие молекул H₂O в реакциях с компонентами гудрона способствовало приросту массы продуктов и остатка ($\beta_V + \beta_L + \beta_R = 104,2\%$) по сравнению с массой поданного в реактор гудрона.

Данные масс-спектрометрического анализа летучих продуктов конверсии приведены в таблице 3. Видно, что выход углеводородов (УВ) уменьшается в ряду алканы > алкены > циклоалканы > арены > циклоалкены. Метан является основным компонентом (40,5 % мол.) летучих продуктов. Снижение количества УВ, начиная с C₅, по мере увеличения числа атомов углерода в молекулах является следствием уменьшения парциального давления их насыщенных паров в коллекторе, откуда осуществлялся отбор проб для масс-спектрометрического анализа.

Присутствие непредельных УВ в продуктах может являться следствием как их наличия в гудроне, так и реакций диспропорционирования при разрыве С–С связей [21]. Увеличение количества непредельных УВ также зарегистрировано в [22] при исследовании влияния СКВ на гидроконверсию остатка дистилляции нефти. Алициклические УВ представлены циклопентаном и циклогексаном, углеводороды C₇–C₈ являются главным образом метил- и этилзамещенными производными C₅–C₆. В целом, выход углеводородов C₁–C₉ составил 28,4 % масс.

Что касается выхода летучих серусодержащих соединений, то количество серы в H₂S соответствует 22,1 % масс. атомов серы исходного гудрона. Основная масса атомов серы (50,8 % масс.) оказалась в жидких продуктах (таблица 2).

Данные о групповом и элементном составе жидких продуктов приведены в таблице 1. Видно, что в их составе преобладают масла; содержание асфальтенов находится на уровне 1,6 % масс. Очевидно, что состав жидких продуктов определяется как различной растворимостью групповых компонентов в СКВ, так и реакциями термолита, приводящими к образованию веществ меньшей молекулярной массы. Принимая во внимание данные [11, 23], можно заключить, что источником части масел могли также являться смолы и асфальтены гудрона. При

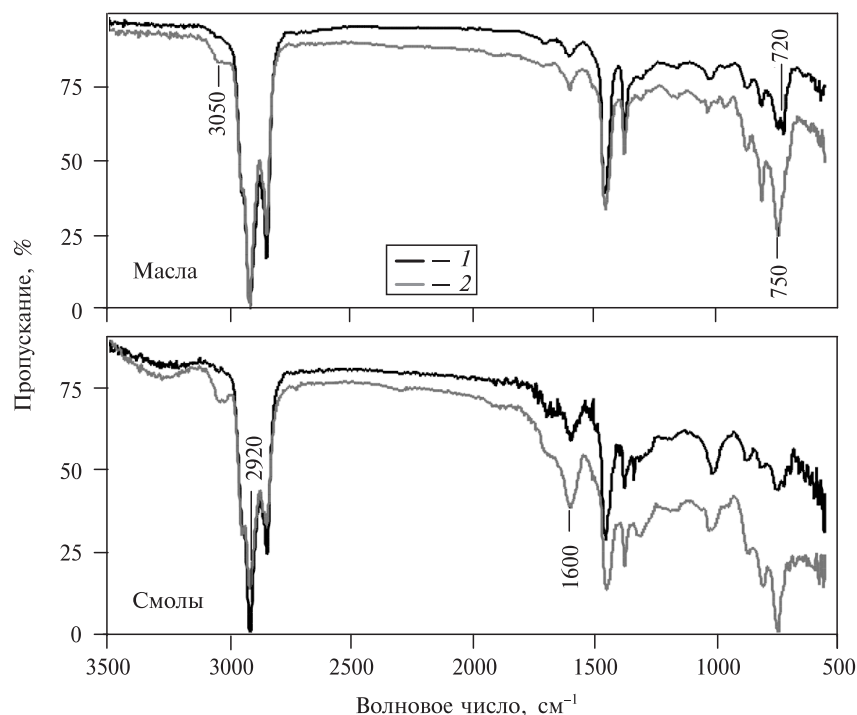


Рис. 3. ИК спектры масел и смол, выделенных из гудрона (1) и продуктов его конверсии сверхкритической водой (2) при наличии перепада температуры 450–650 °С; 30 МПа

этом отрыв алифатических заместителей от ароматических ядер и разрыв алифатических цепей, связывающих эти ядра, по-видимому, способствовали высокому выходу летучих углеводородов (таблица 3) и увеличению содержания ароматических и полиароматических соединений в групповых компонентах жидких продуктов. Последнее подтверждается как уменьшением атомного отношения Н/С в групповых компонентах (таблица 1) и в остатке (таблица 2), так и данными ИК-спектроскопии (рис. 3). Как видно на рис. 3, в смолах и маслах, выделенных из продуктов конверсии, появилась полоса поглощения при 3050 см⁻¹ (колебания С–Н связей в ароматическом кольце). Интенсивность полос при 1600 и 750 см⁻¹ (колебания С–С и С–Н связей в ароматических и полиароматических ядрах) увеличилась, а интенсивность полос при 2920 и 720 см⁻¹ (колебания метиленовых –СН₂– и полиметиленовых –(СН₂)_n-групп), напротив, уменьшилась для смол и масел, выделенных из жидких продуктов, по сравнению со смолами и маслами, выделенными из исходного гудрона.

Разрыв алифатических С–С связей, приводящий к образованию летучих УВ, по-видимому, является причиной увеличения атомного отношения S/C в групповых компонентах жидких продуктов (таблица 1). Принимая во внимание данные по скорости деструкции S-содержащих соединений в СКВ [24–26] и высокий выход H₂S (таблица 3), можно предположить, что в жидких продуктах присутствуют главным образом производные бензо- и дибензотиофена, а разрыв большей части алифатических С–S связей в компонентах гудрона приводит к образованию сероводорода. Об этом свидетельствует также тот факт, что количество H₂S, полученное в данной работе (таблица 3), и количество H₂S (21,6 % масс.), образо-

вавшееся за время СКВ конверсии этого гудрона в условиях эксперимента [14], оказались близки.

Из сравнения полученных результатов с данными [14] следует, что в данной работе выход летучих продуктов оказался в 2,5 раза выше, а выход жидких продуктов в 1,8 раза ниже, чем при нагреве реактантов до 700 °С в [14]. Важно отметить, что суммарное время конверсии гудрона в [14] было в несколько раз больше (подача гудрона в реактор при 400 °С в течение 60 мин и последующая прокачка СКВ через слой остатка гудрона при равномерном нагреве от 400 до 700 °С в течение 120 мин), чем в данной работе. Очевидно, при перепаде температуры 450–650 °С вдоль оси реактора низкомолекулярные компоненты гудрона выносились встречным потоком СКВ из низкотемпературной области реактора, а высокомолекулярные компоненты по мере их осаждения на дно реактора в большей степени подвергались термолизу в высокотемпературной области.

Из анализа данных о выходе и составе летучих продуктов (таблица 3) следует, что выход углеводородов C_1 – C_9 при конверсии гудрона сверхкритической водой в условиях, использованных в данной работе, в несколько раз выше, чем в [14]. Например, выход CH_4 , C_3H_6 и C_6H_6 оказался выше в 3,1, 6,9 и 8,0 раз соответственно. Это может быть обусловлено тем, что основная масса углеводородов C_1 – C_9 и жидких продуктов образуется за время осаждения компонентов гудрона во встречном потоке СКВ.

Принимая во внимание механизмы конверсии УВС сверхкритической водой, предложенные в [4, 13], можно заключить, что при наличии перепада температуры образование жидких и летучих продуктов происходит главным образом в «обогащенной водой фазе», чем обеспечивается высокая скорость превращения гудрона. Можно также предположить, что перепад температуры 450–650 °С и плотности СКВ (от 0,148 до 0,079 г/см³ при 30 МПа [27]) вдоль оси реактора способствует интенсификации массопереноса и растворению компонентов гудрона в СКВ. На конвективный массоперенос также указывает осаждение гудрона на внешней поверхности конуса (рис. 2), чего не наблюдалось в [14].

На рис. 4 приведено изменение атомных отношений Н/С в маслах, смолах и асфальтенах, выделенных из гудрона и продуктов его СКВ конверсии, полученных в данной работе и в [14]. Как можно видеть, атомное отношение Н/С в маслах,

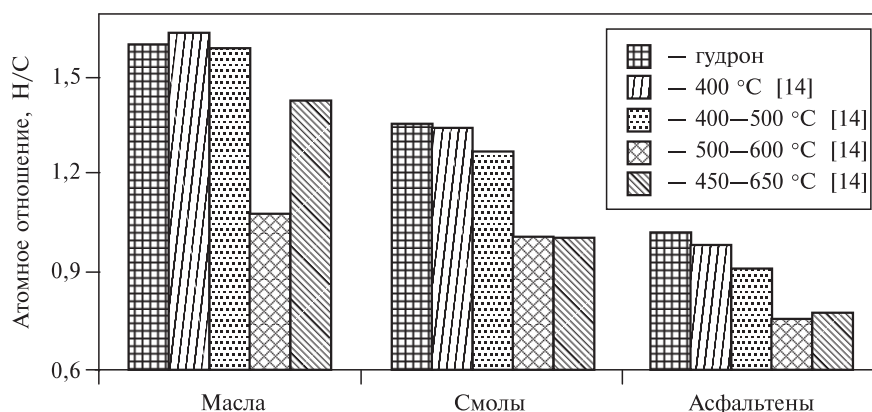


Рис. 4. Изменение атомных отношений Н/С в маслах, смолах и асфальтенах, выделенных из гудрона и продуктов его конверсии сверхкритической водой, полученных в данной работе и в работе [14]

Конверсия гудрона во встречном потоке сверхкритической воды при наличии перепада температуры вдоль оси реактора

полученных при наличии перепада температуры 450–650 °С, в большей степени соответствует отношению Н/С в маслах, полученных при 400–500 °С в [14], а отношение Н/С в смолах и асфальтенах — отношениям Н/С в групповых компонентах, полученных при 500–600 °С в [14]. Эти данные указывают на то, что основная часть масел не попадала в высокотемпературную область реактора и выносилась встречным потоком СКВ после их выхода из конуса. Компоненты, имеющие большую молекулярную массу, т.е. смолы и асфальтены, подвергались более интенсивному термолизу по мере их осаждения в высокотемпературной области реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые реализована конверсия гудрона при его непрерывной подаче во встречный поток СКВ при наличии перепада температуры 450–650 °С вдоль оси реактора при 30 МПа. Суммарный выход жидких и летучих углеводородов достигает 69,8 % масс.; в составе жидких продуктов преобладают масла; доля асфальтенов составляет 1,6 %, а степень десульфуризации гудрона (доля атомов серы, перешедших в H₂S) — 22,1 % масс. Участие молекул воды в конверсии гудрона приводит к появлению в составе продуктов кислорода, основная доля которого входит в состав CO₂ и СО, а также к высокому выходу летучих углеводородов и увеличению в них атомного отношения Н/С. Сравнительный анализ состава и выхода продуктов, полученных при прокачке СКВ через слой гудрона [14] и при непрерывной подаче гудрона во встречный поток СКВ при наличии перепада температуры, показал, что предложенный в данной работе способ конверсии обеспечивает больший выход низкокипящих углеводородов и более высокую скорость превращения гудрона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Шатрову за помощь при обработке масс-спектров летучих продуктов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akiya N., Savage P.E. Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 2520.
2. Галкин А.А., Лунин В.В. Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
3. Brunner G. J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 373.
4. Vilcaez J., Watanabe M., Watanabe N., Kishita A., Adschiri T. Fuel. 2012. Vol. 102. P. 379.
5. Morimoto M., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. Energy Fuels. 2014. Vol. 28. P. 858.
6. Meng M., Hu H., Zhan Q., Ding M. Energy Fuels. 2006. Vol. 20. P. 1157.
7. Morimoto M., Sugimoto Y., Saotome Y., Sato S., Takanohashi T. J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 55. P. 223.
8. Sato T., Adschiri T., Arai K., Rempel G.L., Ng F.T.T. Fuel. 2003. Vol. 82. P. 1231.
9. Савельев В.В., Головкин А.К. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 60.
10. Антипенко В.Р., Гончаров И.В., Рокосов Ю.В., Борисова Л.С. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 3. С. 15.
11. Fedyaeva O. N., Antipenko V. R., Vostrikov A. A. J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 88. P. 105.
12. Федяева О.Н., Востриков А.А., Сокол М.Я., Федорова Н.И. СКФ-ТП. 2011. Т. 7. № 4. С. 16.
13. Liu Y., Bai F., Zhu C.-C., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K. Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 106. P. 281.

14. Fedyaeva O.N., Shatrova A.V., Vostrikov A.A. J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 95. P. 437.
 15. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 55. P. 217.
 16. Morimoto M., Sato S., Takanohashi T. J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 68. P. 113.
 17. Caniaz R.O., Erkey C. Chem. Eng. Res. Design. 2014. Vol. 92. P. 1845.
 18. Li N., Yan B., Xiao X.-M. Energies. 2015. Vol. 8. P. 8962.
 19. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширцев В.А. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 4. С. 60.
 20. Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984.
 21. Yu J., Eser S. Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 574.
 22. Gao L., Liu Y., Wen L., Huang W., Mu X., Zong B., Fan H., Buxing H. AIChE J. 2010. Vol. 56. P. 3226.
 23. Гринько А.А., Мин П.С., Сагаченко Т.А., Головки А.К. Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249.
 24. Katritzky A.R., Barcock R.A., Balasubramanian M., Greenhill J.V., Siskin M., Olmstead W.N. Energy Fuels. 1994. Vol. 8. P. 498.
 25. Ogunsola O.M., Berkovitz N. Fuel. 1995. Vol. 74. P. 1485.
 26. Patwardhan P.R., Timko M.T., Class C.A., Bonomi R.E., Kida Y., Hernandez H.H., Tester J.W., Green W.H. Energy Fuels. 2013. Vol. 27. P. 6108.
 27. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69 / Ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD, 20899. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
-
-

CONVERSION OF TAR IN A COUNTER FLOW OF SUPERCRITICAL WATER AT THE TEMPERATURE GRADIENT ALONG THE REACTOR AXIS

O.N. Fedyaeva, M.Ya. Sokol, A.A. Vostrikov

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

The conversion of tar (gross-formula $\text{CH}_{1.47}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.007}$) at its continuous supply into a counter flow of supercritical water (SCW) at the gradient temperature variation along the vertical axis of the tubular reactor (450 °C at the top, 650 °C at the bottom) at 30 MPa is studied. The yields of liquid products (LP) and volatile C_1 — C_9 hydrocarbons are 41.4 and 28.4 %, respectively, relative to the weight of tar supplied into the reactor. Methane is the major component (40.5 % mol.) of the volatile products; in LP oils are prevailed (74.4 % wt.). Deasphaltization and desulfurization of tar conversion products are observed. The average rate of water decomposition calculated on the basis of the O-atoms content in conversion products is 0.24 g/min. It is shown that the combinations of counter flows of reagents with a temperature gradient along the reactor axis provides with a higher yield of low-boiling products as compared to that obtained at SCW pumping through the tar layer.

Key words: tar; supercritical water; desulfurization; deasphaltization.
