

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ ДЕКАНА И ТЕТРАЛИНА

М. А. Копытов*, А. К. Головко

Учреждение РАН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

*kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 8.02.2010 г.

Представлены результаты исследования превращения компонентов предварительно озонированного и исходного мазута в процессе термического крекинга в среде декана и тетралина. Крекинг озонированного мазута в среде декана приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций на 22,0 — 29,0 % в сравнении с крекингом исходного мазута. Показано влияние растворителей (декан, тетралин) на состав продуктов крекинга мазута. Анализом структурно-группового состава смолистых веществ, выделенных из мазута и продуктов крекинга, установлено, что в смолах продуктов крекинга озонированного мазута снижается общая цикличность в блоке молекулы (K_o^*) с 4,60 (в смолах исходного мазута) до 3,20 колец; значительно — с 2,39 до 1,12 — снижается доля насыщенных циклов в структурном блоке молекулы (K_n^*). Установлено, что в маслах продуктов крекинга озонированного мазута увеличивается содержание легкокипящих *n*-алканов $C_{12}—C_{17}$.

Ключевые слова: мазут, крекинг, продукты крекинга, озонирование.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время определилась тенденция снижения запасов легкой нефти, на переработку которой ориентированы все нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), с одновременным увеличением доли добычи нефтей, относящихся к тяжелым и сверхтяжелым. Особенностью тяжелых нефтей, нефтяных остатков и другого тяжелого углеводородного сырья является высокое содержание высокомолекулярных компонентов (смола, асфальтенов), что делает затруднительной их переработку традиционными методами на существующих НПЗ.

Проблему глубокой переработки и рационального использования сырья можно решать созданием новых способов комплексной переработки нефтяных остатков и тяжелого нефтяного сырья. В настоящее время в развитых странах ведется разработка процессов переработки природного битума, получаемого из битумозных песков, сланцев и нефтяных остатков [1 — 3]. Как правило, в предлагаемых вариантах используются термические методы с введением различных «крекинг-добавок», однако технологии их осуществления нуждаются в дальнейшем совершенствовании, т. к. нет достаточных сведений о составе компонентов тяжелого нефтяного сырья и характере их превращений при разных температурных режимах [1 — 4].

Перспективы создания новых способов комплексной переработки тяжелого углеводородного сырья (битумов, тяжелых нефтей, тяжелых нефтяных остатков) в настоящее время связывают с применением сверхкритических флюидов (СКФ) [5].

На основе свойств СКФ разрабатываются новые технологии, в том числе по получению моторных топлив [5].

Целью настоящей работы являлось исследование превращения компонентов мазута в присутствии декана и тетралина, находящихся при температурах выше критических.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАЗЦЫ

В качестве объекта исследования использовали мазут нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). Физико-химические свойства нефти и полученного из нее мазута представлены в таблице 1. Выбор данного мазута обусловлен низким содержанием асфальтенов (0,40 %), высоким содержанием смол (25,50 %) и пара-

Таблица 1

Физико-химические свойства нефти месторождения Зуунбаян и полученного из нее мазута

Показатели		Нефть	Мазут
Плотность при 20 °С, кг/м ³		887,5	895,2
Кинематическая вязкость, мм ² /с:			
	при 30 °С	не течёт	не течёт
	при 40 °С	46,3	не течёт
	при 50 °С	31,4	не течёт
Содержание, % мас.:	асфальтенов	0,22	0,40
	смол	14,67	25,50
	масел, в том числе:	85,11	74,10
	– <i>n</i> -алканов	18,01	26,40
	– твердых парафинов	11,12	15,71
Фракционный состав:			
	начало кипения, °С	90	365
	выкипает, % об.: до 150 °С	6,0	—
	до 250 °С	17,0	—
	до 350 °С	38,0	—
Температура застывания, °С		29,0	63,0
Элементный состав, % мас.:	углерод	86,28	87,14
	водород	12,23	11,07
	сера	менее 0,01	0,08
	азот	0,46	0,67
	кислород	0,93	1,04
Молекулярная масса, а.е.м.		397	550

финов (26,40 %), в том числе высокомолекулярных (15,70 % мас.). По своему составу выбранный мазут представляет собой крайний случай тяжелого углеводородного сырья.

На основе ранее полученных результатов [6] перед крекингом в ряде экспериментов проводили предварительное озонирование мазута до поглощения одним килограммом мазута 10 г озона при концентрации озона в поступающей газовой смеси (озон, кислород) 70,0 г/м³.

Термический крекинг мазута проводили в присутствии декана или тетралина, которые вводили в количестве от 5 до 20 % мас. Выбор растворителей обусловлен тем, что их критическая температура выше температур деструкции высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков, кроме того, они могут играть роль доноров водорода в ходе крекинга. Расчеты параметров состояния вводимых растворителей проводили по справочным данным [7].

Термический крекинг образцов проводили в реакторе объемом 10 см³, который с помощью специальной печи разогревали до температуры 450 °С со скоростью 15 °С/мин и поддерживали заданную температуру на достигнутом уровне в течение 2 часов, затем быстро охлаждали до 20 — 40 °С. В ходе крекинга давление в реакторе в зависимости от количества введенного растворителя достигало 12 — 39 атм. Выбор температуры обусловлен результатами предыдущих работ [8], где было показано, что проведение крекинга при более высоких температурах и прочих аналогичных условиях значительно увеличивает образование газа и кокса, снижая выход дистиллятных фракций.

Для оценки фракционного состава продуктов крекинга использовали термогравиметрический анализ (ТГА), который проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Изменение массы образца фиксировали при повышении температуры до 350 °С со скоростью 10 °С/мин. В указанных условиях погрешность в определении потери массы составляла не более 2,0 %, что позволило применять этот способ для оценки фракционного состава продуктов крекинга.

Содержание смол и асфальтенов определяли по методике [9]. Асфальтены получали осаждением 40-кратным объемом *n*-гексана. Деасфальтенизированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего последовательно экстрагировали в аппарате Сокслета на углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы, выделяемые смесью бензол : этанол (1 : 1).

Смолы (т.к. они в отличие от других высокомолекулярных компонентов в ходе крекинга претерпевали наиболее заметные превращения), выделенные из продуктов крекинга, подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по разработанной в ИХН СО РАН методике, основанной на совместном использовании сведений об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса (ПМР) [9, 10].

Содержание С и Н при элементном анализе устанавливали традиционными методами сжигания, концентрацию азота — с помощью реактора Покровского и содержание серы — методом двойного сжигания [11]. Молекулярные массы веществ измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН микрокалориметре «Крион». Спектры ПМР снимали на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300, используя дейтерохлороформ в качестве растворителя и гексаметилдисилоксан в качестве внутреннего стандарта, при 1 % концентрации исследуемых веществ.

Для представления данных СГА использованы такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в прежних работах ([9, 10, 12] и др.), а именно:

— $C_a, C_n, C_p, C_\alpha, C_\gamma$ — количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул, в α -положениях к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах (C_γ) соответственно;

— f_a, f_n и f_p — доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах;

— K_o — общее число колец, K_a и K_n — количества ароматических и нафтеновых циклов в средней молекуле;

— m_a — среднее число структурных блоков в молекуле;

— C^* — общее число атомов С в структурном блоке;

— $\tilde{\sigma}_a$ — степень замещенности периферических атомов С в ароматических ядрах.

Параметры для средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками: $K_o^*, K_a^*, K_n^*, C^*, C_a^*, C_n^*, C_p^*, C_\alpha^*, C_\gamma^*$.

Анализ масел на содержание *n*-алканов выполнен с применением газожидкостной хроматографии с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 30 м и внутренним диаметром 0,22 мм с неподвижной фазой SE-54 (метилфенилсилоксановый эластомер). Газ-носитель — гелий. Хроматограммы получены в режиме линейного программирования температуры до 260 °С со скоростью 3 °С/мин. Содержание компонентов определяли с использованием внутреннего стандарта (*n*-C₁₆).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о содержании дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга, выкипающих до 350 °С, полученные обработкой результатов термогравиметрических исследований, представлены на рис. 1 и 2. Из приведенных гистограмм можно сделать вывод, что проведение крекинга мазута в присутствии декана не приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций в сравнении с продуктами крекинга мазута без введения добавок (образцы 1 — 5).

Заметное увеличение выхода дистиллятных фракций достигается проведением крекинга в присутствии декана предварительно озонированного мазута (образцы 9, 10). В присутствии 15 и 20 % декана выход дистиллятных фракций составляет 47,5

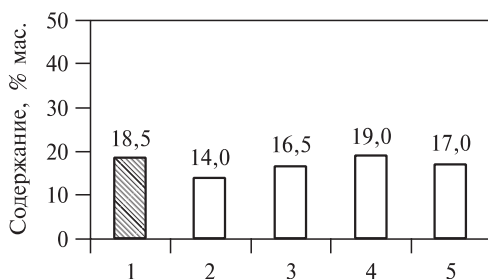


Рис. 1. Содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга мазута: 1 — без введения растворителей; 2, 3, 4, 5 — в присутствии 5, 10, 15, 20 % декана соответственно

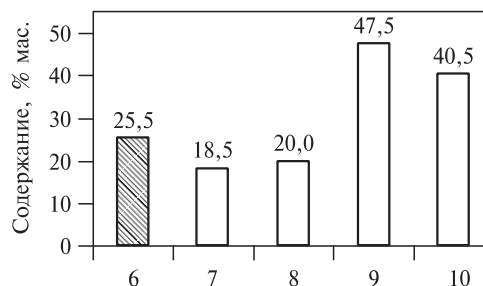


Рис. 2. Содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга озонированного мазута:

6 — без введения растворителей; 7, 8 — в присутствии 5 и 10 % тетралина соответственно; 9, 10 — в присутствии 15 и 20 % декана соответственно

Влияние озонирования на термический крекинг мазута в присутствии декана и тетралина

и 40,5 % мас. соответственно, что на 22 и 15 % выше, чем в продуктах крекинга, полученных из озонированного мазута без введения добавок (образец 6).

Исходя из данных ТГА, достигаемых давлений в ходе крекинга в реакторе (до 39 атм) и расчетных параметров состояния можно сделать вывод, что при крекинге озонированного мазута в присутствии 15—20 % декана достигаются сверхкритические условия. Это обусловлено как добавками декана, так и углеводородами с температурами кипения до 300—350 °С (дистиллятные фракции), которые образуются в ходе крекинга озонированного мазута в указанных выше количествах.

Влияние предварительного озонирования на выход дистиллятных фракций объясняется тем, что озон активно взаимодействует с высокомолекулярными гетероатомными соединениями (ВМГС) и полиароматическими углеводородами (ПАУ) [6]. Продукты озонирования ВМГС и ПАУ в ходе дальнейшего крекинга легче подвергаются деструкции, чем исходные компоненты, что приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций.

Влияние предварительного озонирования подтверждается данными о составе продуктов, представленными на рис. 3 и 4. На приведенных рисунках видно, что крекинг в присутствии декана исходного и озонированного мазута приводит к

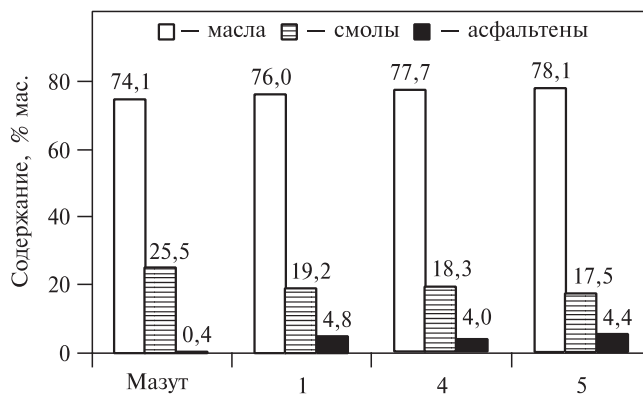


Рис. 3. Вещественный состав исходного мазута и продуктов крекинга:

1 — без введения растворителей; 4, 5 — в присутствии 15 и 20 % декана соответственно

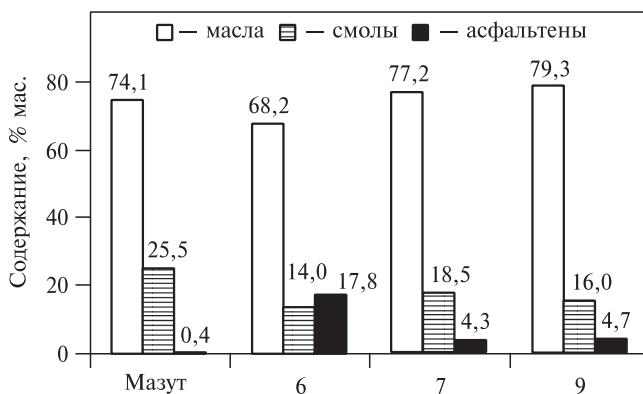


Рис. 4. Вещественный состав исходного мазута и продуктов крекинга озонированного мазута:

6 — без введения растворителей; 7 — в присутствии 5 % тетралина; 9 — в присутствии 15 % декана

увеличению выхода масел, снижению содержания смол и асфальтенов в сравнении с продуктами крекинга мазута, полученными без присутствия растворителя.

Снижение содержания масел и увеличение содержания асфальтенов в продуктах крекинга озонированного мазута (рис. 4, образец 6) объясняется реакцией озонирования ПАУ и гетероатомных компонентов масел, что приводит к превращению указанных компонентов в смолистые вещества [6].

Превращение компонентов мазута в ходе крекинга в присутствии декана объясняется его ролью в качестве донора водорода, что способствует превращению ВМГС и ПАУ с образованием углеводородных компонентов. Влияние декана наиболее выражено при проведении крекинга озонированного мазута: содержание асфальтенов в продуктах крекинга снижается с 17,8 до 4,7 %, а содержание смол незначительно увеличивается с 14,0 до 16,0 %, количество масел возрастает с 68,2 до 79,3 % мас. в сравнении с продуктами крекинга озонированного мазута, полученными без введения растворителей (рис. 4, образец 6 и 9 соответственно).

Для установления влияния добавок декана и предварительного озонирования мазута на превращение смолистых компонентов в ходе крекинга был проведен СГА, данные приведены в таблице 2. Из представленных результатов видно, что средняя молекулярная масса смол в продуктах крекинга мазута заметно снижается, особенно в продуктах крекинга озонированного мазута.

В смолах, выделенных из продуктов крекинга мазута, снижается общая цикличность: средняя структурная единица этих смол включает $K_o^* = 3,20 \div 3,34$ колец (в смолах исходного мазута $K_o^* = 4,60$), преимущественно ароматических. На каждый структурный блок в молекулах здесь приходится по $K_a^* = 1,99 \div 2,21$ ароматических циклов, при этом доля насыщенных циклов значительно снижается с $K_n^* = 2,39$ в смолах исходного мазута до $K_n^* = 1,12$ в смолах продуктов крекинга.

Таблица 2

Средние структурные параметры смол, выделенных из мазута и продуктов его крекинга

Показатели	Исходный мазут	Продукт крекинга исходного мазута	Продукт крекинга озонированного мазута в присутствии декана (15,0 %)
Средняя мол. масса, а. е. м.	850	720	530
Число атомов в средней молекуле:			
C	55,67	48,44	35,96
C _a	14,24	11,73	13,87
C _n	16,20	8,34	6,85
C _n	25,24	28,38	15,23
C _α	6,24	5,13	5,20
C _γ	4,26	4,00	2,00
H	80,87	75,86	48,79
N	0,82	0,99	0,44
S	0,12	0,08	0,03
O	5,33	2,87	2,63

Влияние озонирования на термический крекинг мазута в присутствии декана и тетралина

Окончание таблицы 2

Показатели	Исходный мазут	Продукт крекинга исходного мазута	Продукт крекинга озонированного мазута в присутствии декана (15,0 %)
Протонодефицитность:			
$z = 2C-H$	30,47	21,03	23,12
Распределение атомов углерода, %:			
f_a	25,57	24,21	38,58
f_H	29,09	17,21	19,05
f_{II}	45,33	58,58	42,37
Кольцевой состав:			
K_o	7,54	4,94	4,86
K_a	3,62	2,94	3,16
K_H	3,92	2,00	1,70
Число блоков в молекуле m_a	1,64	1,48	1,52
K_o^*	4,60	3,34	3,20
K_a^*	2,21	1,99	2,08
K_H^*	2,39	1,35	1,12
C^*	33,95	32,73	23,66
C_{II}^*	15,39	19,18	10,02
C_{α}^*	3,80	3,47	3,42
C_{γ}^*	2,60	2,70	1,32
N^*	0,50	0,67	0,29
S^*	0,07	0,05	0,02
O^*	3,25	1,94	1,73

Смолы продуктов крекинга озонированного мазута бедны алифатическими структурами $C_{II}^* = 10,02$ углеродных атомов в расчете на средний структурный блок, что объясняется деструкцией алифатических структур в ходе крекинга.

В смолах продуктов крекинга мазута содержание серы в 1,5 — 4 раза ниже, чем в смолах исходного мазута. Наименьшее содержание серы отмечается в смолах продуктов крекинга озонированного мазута (по одному атому не более чем в 2 % молекул), так же в этих образцах снижается содержание азота (атомы азота присутствуют лишь в 29 % структурных единиц).

При этом на каждый структурный блок приходится более 1,73 атома кислорода, примерно в 2 раза меньше, чем в исходных смолах.

В маслах продуктов крекинга озонированного мазута в сравнении с маслами исходного мазута увеличивается содержание легкокипящих *n*-алканов $C_{12} - C_{17}$; наиболее выражено увеличение данных компонентов для продуктов, полученных в присутствии декана (рис. 6, образец 9).

Увеличение содержания n -алканов $C_{12}—C_{17}$ в продуктах крекинга объясняется деструкцией алифатических структур озонированных смолисто-асфальтеновых веществ в присутствии декана, что соответствует данным СГА — уменьшение доли парафиновых структур в смолах, выделенных из продуктов крекинга (таблица 2). Данное предположение подтверждается характеристиками распределения n -алканов, представленными на рис. 5 (мазут после крекинга в присутствии 15 % декана) и на рис. 6 (крекинг озонированного мазута без введения декана): присутствие декана в ходе крекинга неозонированного мазута не приводит к столь значительному увеличению выхода n -алканов $C_{12}—C_{17}$, как при крекинге озонированного мазута.

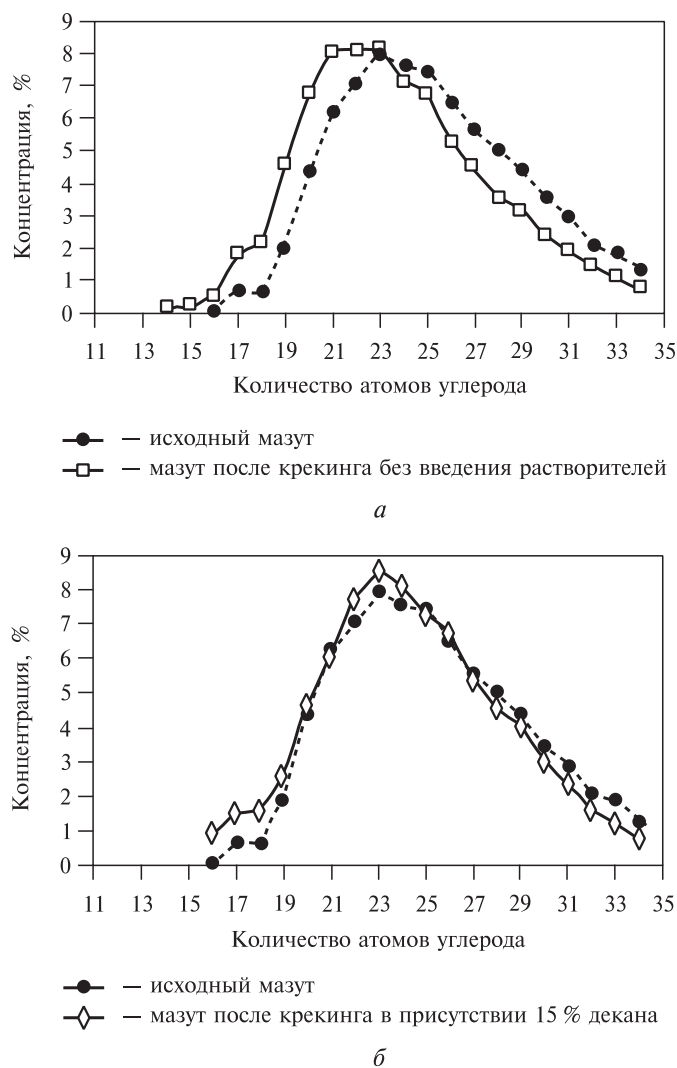


Рис. 5. Распределение n -алканов в маслах, выделенных из исходного мазута и продуктов крекинга:

а — без введения растворителей; *б* — в присутствии 15,0 % декана

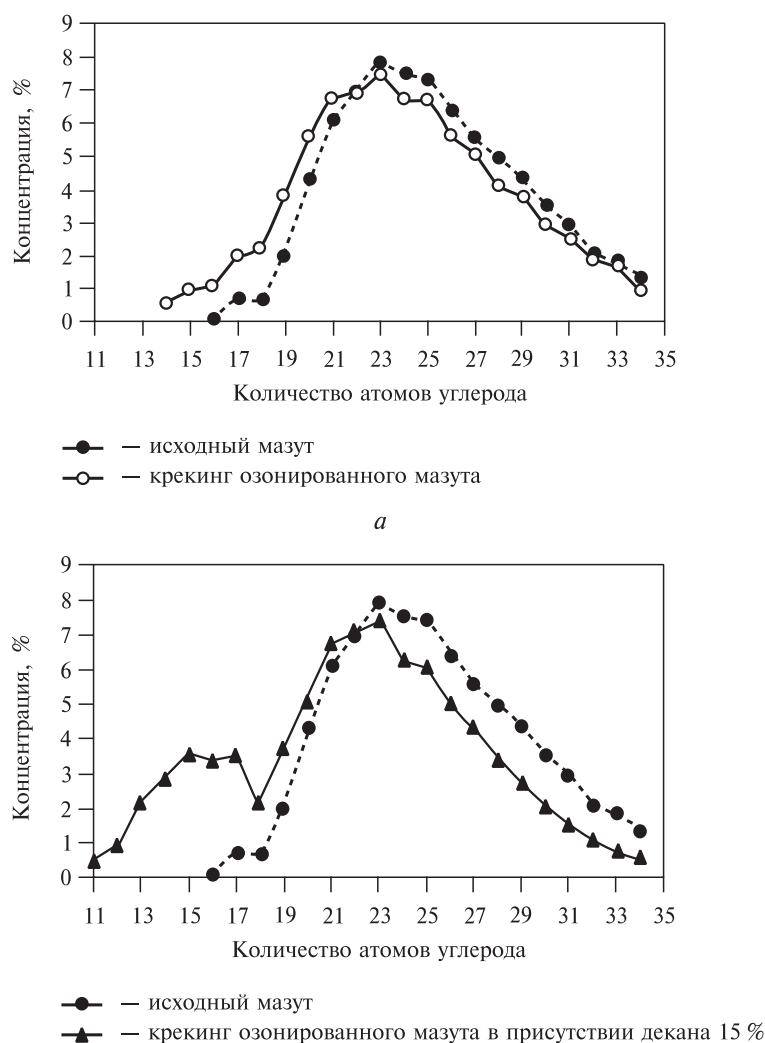


Рис. 6. Распределение *n*-алканов в маслах, выделенных из исходного мазута и продуктов крекинга озонированного мазута:

а — без введения растворителей; *б* — в присутствии 15,0 % декана

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты демонстрируют влияние растворителей (декан, тетралин) на состав продуктов термического крекинга исходного и озонированного мазута.

При введении в озонированный мазут в ходе крекинга 15 и 20 % декана выход дистиллятных фракций (температура кипения — до 350 °С) возрастает до 47,5 и 40,5 %, что на 29 и 22 % соответственно выше, чем при крекинге исходного мазута без предварительного озонирования и введения декана.

Показано, что состав продуктов крекинга озонированного мазута зависит от введения декана или тетралина, при введении растворителей увеличивается содержание масел и снижается количество асфальтенов.

В ходе озонлиза и последующего крекинга мазута в среде декана вместе с изменением состава существенно меняются структурные характеристики смол и состав масел, выделенных из продуктов крекинга.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 106.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McGinnis J., Confrotte E.* Hydrocarbon Processing. 2007. № 9. P. 29.
2. *Надиров Н.К.* Высоковязкие нефти и природные битумы: В 5 т. Т. 3. Нетрадиционные методы переработки. Алматы: Гылым, 2001. 415 с.
3. *Рябцов Д.В., Ишкильдин А.Ф., Хайрудинов И.Р.* Башкирский химический журнал. 2001. Т. 8. № 5. С. 3.
4. *Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н.* Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 287.
5. *Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я.* СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 70.
6. *Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивиролов П.П.* Озонлиз нефтяного сырья. Томск: МГП «Раско», 1997. 271 с.
7. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
8. *Копытов М.А., Головки А.К.* Известия Томского политехн. ун-та. 2009. Т. 315. № 3. С. 83.
9. *Камьянов В.Ф., Филлимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивиролов П.П. и др.* Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
10. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 443.
11. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 288 с.
12. *Головки А.К., Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В.* Природные битумы и тяжелые нефти: Сборник материалов международной научно-практической конференции. СПб.: Недра, 2006. С. 64.

OZONIZATION EFFECT ONTO THERMAL CRACKING OF BLACK FUEL OIL IN THE PRESENCE OF DECANE AND TETRALINE

M.A. Kopytov, A.K. Golovko

*Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russia*

Transformations of components of ozonized and initial black fuel oil (masout) in decane and tetraline medium are studied. It is demonstrated that the product distribution is affected by the type of solvent and that the preliminary ozonation leads to the increase of the distillate fraction yield by 22–29 % as compared to the initial masout in decane medium. In the resins obtained by cracking of ozonized masout the total average number of cycles in their molecules decreases from 4.6 to 3.2; also, the fraction of saturated cycles in the structural unit of their molecules is decreased substantially (from 2.39 to 1.12). The fraction of relatively volatile *n*-alkanes C₁₂–C₁₇ in oils produces by cracking of ozonized masout is increased.

Key words: black fuel oil (masout), cracking, cracking products, ozonation.