

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**

УДК 665.6 /7

*Н. П. КРУТЬКО<sup>1</sup>, Н. В. ЯКОВЕЦ<sup>1</sup>, О. Н. ОПАНАСЕНКО<sup>1</sup>, А. И. ЮСЕВИЧ<sup>2</sup>, Н. Н. МАЛЕВИЧ<sup>2</sup>*

**ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ТЕРМОКРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

*<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет*

*(Поступила в редакцию 25.04.2014)*

Вследствие снижения запасов маловязких, так называемых «легких», нефтей появилась необходимость вовлечения в оборот новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, таких, как тяжелые нефти и битумы, характеризующиеся высоким содержанием высокомолекулярных соединений – асфальтенов и смол, которые склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, а также дезактивируют катализаторы [1].

В настоящее время термическая переработка высоковязкого нефтяного сырья очень перспективна [2], поэтому разрабатываются и внедряются дополнительные процессы подготовки нефти, основанные на разрушении надмолекулярных структур смолисто-асфальтеновых веществ, приводящие к увеличению отбора легких фракций, что позволит сократить дефицит углеводородного топлива в будущем. К ним относятся такие процессы, как введение поверхностно-активных добавок, воздействие акустических и магнитно-резонансных колебаний, использование термического и радиационно-термического методов, разрушающих систему и т. д. [3, 4].

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

Цель данной работы – оценить влияние ПАВ на выход дистиллятных продуктов при термокрекинге ТНС.

**Экспериментальная часть.** *Объекты исследования.* Для проведения исследований в качестве модельной системы использовали нефтяной битум БНК-90/30 [5], что согласуется с проводимыми ранее исследованиями по термокрекингу нефтяных битумов [6–8]. Образцы БНК-90/30 модифицировались ПАВ ( $c=1$  мас.%) катионного типа – метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмоний метосульфат (ЭЧАС) и неионогенного типа – этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол (ОЭ-ОП)-ЭДА), эффективность действия которых по увеличению агрегативной и кинетической устойчивости нефтяных дисперсных систем была установлена нами ранее [9–11].

*Методы исследования.* Групповой химический состав исследуемых образцов определяли методом тонкослойной хроматографии при помощи аналитической системы «Iatroscan MK-6S» (производства IATRON LABORATORIES, INC., Япония), снабженной пламенно-ионизационным детектором [12], с помощью программного обеспечения Chromstar.

Для проведения термокрекинга образец ( $50 \pm 1$  г) загружали в автоклав Part 4843 (США), перемешивание образца осуществляли путем качания автоклава. Перед началом работы его продували аргоном, герметично закрывали и нагревали до температуры начала термодеструкции ( $380$  °С), затем выполняли эксперимент согласно условиям, представленным на рис. 1. Максимальное дав-

ление в системе при термкрекинге достигало 2,9–3,2 МПа, а максимальная температура составляла 415–420 °С.

После окончания термодеструкции автоклав с продуктами термкрекинга охлаждали на воздухе до 25 °С, после чего отделяли несконденсировавшиеся газы и определяли их количество с использованием барабанного газосчетчика с жидкостным затвором. Состав сопутствующих газов термкрекинга проанализирован методом газовой хроматографии на хроматографе Цвет-800 с детектором по теплопроводности (стальная насадочная колонка (1 м×3 мм), цеолит NaX, газ-носитель – гелий).

Кокс отфильтровывали от жидких фракций, экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета и высушивали до постоянной массы. Отфильтрованный жидкий продукт подвергали атмосферной и вакуумной (3,75 мм рт. ст.) перегонке, в результате которых получены: бензиновая (от  $T$  начала кипения до 200 °С), дизельная (200–350 °С) фракции и жидкий остаток термкрекинга ( $T > 350$  °С). Температуры кипения полученных продуктов приведены к атмосферному давлению. Анализ бензиновой и дизельной фракций проведен методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл-5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка Rtx-2887 Restek (10 м×0,53 мм×2,65 мкм), газ-носитель – водород). Для расшифровки хроматограмм применяли пакет анализа Unichrom SimDis [13].

Показатель преломления полученных дистиллятных фракций измерен при 20 °С на рефрактометре ИРФ-454Б, а их плотность – на вибрационном измерителе плотности ВИП-2 М (Томск, Россия). Для дизельной фракции был определен цетановый индекс (ЦИ) [14]. Кислотные (КЧ) и йодные числа (ЙЧ) дистиллятных фракций установлены титрованием по стандартным методам [15, 16].

**Результаты и их обсуждение.** Перед проведением термкрекинга было изучено влияние ПАВ на групповой химический состав исследуемых образцов ТНС (табл. 1). В результате установлено, что добавление ПАВ в ТНС приводит к перераспределению компонентов между дисперсной фазой и дисперсионной средой, к уменьшению содержания в системе асфальтенов (компонентов, склонных к осадкообразованию) и изменению состава дисперсионной среды. Следует отметить, что ЭЧАС увеличивает содержание смол на 3,6 %, а (ОЭ-ОП)-ЭДА на 1,5 % повышает количество соединений, идентифицируемых как ароматические углеводороды. Содержание насыщенных углеводородов в системе под действием ПАВ практически не изменяется.

Т а б л и ц а 1. Групповой химический состав образцов ТНС

Образец	Групповой химический состав, мас.%			
	асфальтены	смолы	ароматические УВ	насыщенные УВ
ТНС	39,7	33,7	17,5	9,1
ТНС+ЭЧАС	37,9	37,3	16,4	8,4
ТНС+(ОЭ-ОП)-ЭДА	38,6	33,4	19,0	9,0

Процесс термического разложения углеводородов (УВ) происходит по радикально-цепному механизму и состоит из инициирования, продолжения и обрыва цепи. В процессе термкрекинга парафино-нафтеновая часть масел крекируется до жидких и газообразных продуктов. Для моно- и бициклических УВ масел возможны реакции перераспределения водорода, благодаря наличию в молекулах нафтеновых циклов с подвижными атомами водорода. В результате чего часть молекул превращается в насыщенные УВ и крекируется, другая часть становится более ароматичной, образует конденсированные полициклические структуры и увеличивает содержание асфальтеновой фазы.

Смолы частично крекируются до газообразных и жидких продуктов. Основная же часть смолистых компонентов деалкилируется и теряет кислородсодержащие функциональные группы.

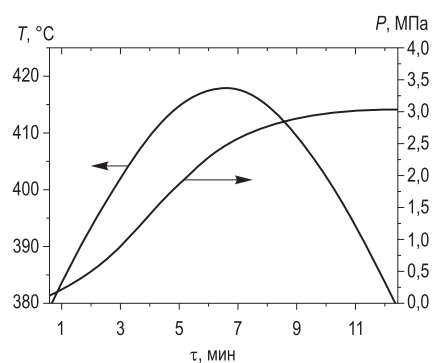


Рис. 1. Условия проведения термкрекинга ТНС в автоклаве

Вследствие чего повышается степень ароматичности и смолы превращаются в асфальтены, которые при температуре выше 300 °С разлагаются с образованием газа, жидких продуктов и кокса. В ТНС, модифицированном ПАВ, асфальтены благодаря наличию адсорбционно-сольватных оболочек [10] находятся в тонкодисперсном состоянии. В условиях термокрекинга асфальтены лишаются адсорбционно-сольватной оболочки, теряют алкильные заместители и функциональные группы. Расстояния между молекулами сокращаются, ассоциаты становятся более компактными, увеличивается энергия притяжения, вследствие чего они последовательно по мере потери водорода переходят в карбены, карбоиды и кокс [2].

По результатам материального баланса термокрекинга ТНС (рис. 2) установлено, что ЭЧАС не влияет на выход газа, а при использовании (ОЭ-ОП)-ЭДА содержание газа уменьшается на 1,1 %, при этом исследуемые ПАВ увеличивают суммарный выход жидких фракций: ЭЧАС – на 3,3 %, а (ОЭ-ОП)-ЭДА – на 8,3 %, и снижают коксообразование в процессе крекинга: ЭЧАС – на 3,3 %, а (ОЭ-ОП)-ЭДА – на 7,2 %.

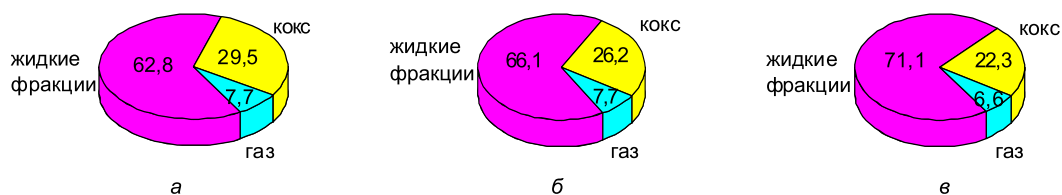


Рис. 2. Материальный баланс термокрекинга ТНС (выход продуктов в мас.%): а – исходное ТНС, б – ТНС+ЭЧАС, в – ТНС+(ОЭ-ОП)-ЭДА

Влияние ПАВ на содержание дистиллятных фракций отражено на рис. 3. Так, ЭЧАС увеличивает выход бензиновой фракции, а (ОЭ-ОП)-ЭДА – дизельной, кроме того, оба исследуемых ПАВ повышают образование жидкого масляного остатка термокрекинга, который можно использовать как сырье для каталитического крекинга, производства технического углерода и как котельное топливо.

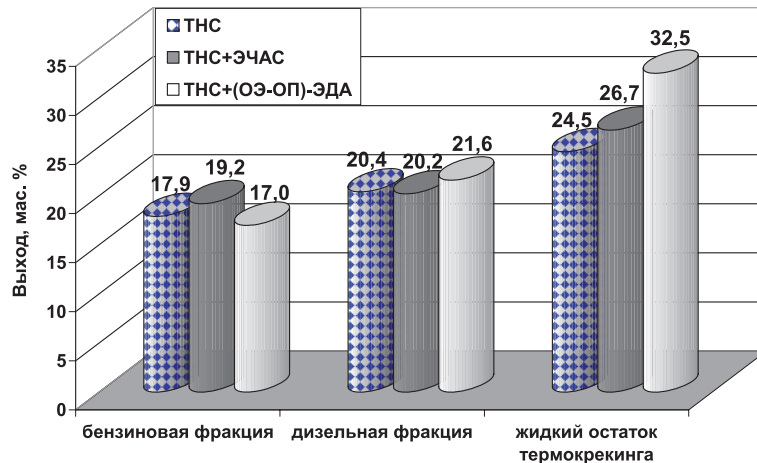


Рис. 3. Влияние ПАВ на выход жидких фракций

В результате хроматографического анализа газов установлено, что в составе газа (табл. 2) преобладают алканы и алкены с максимальным содержанием этана и этилена за счет расщепления и диспропорционирования углеводородных радикалов во время термокрекинга.

Во всех исследуемых системах содержание СО превышало концентрацию СО<sub>2</sub>, особенно в случае композиции с (ОЭ-ОП)-ЭДА в 3,4 раза, что, вероятно, свидетельствует о деоксигенации кислородсодержащих карбонильных и эфирных функциональных групп, которые присутствуют в ПАВ.

Методом имитированной дистилляции (корреляция STP 577) с использованием газожидкостного хроматографа установлено, что добавление ПАВ приводит к некоторому изменению фракционного состава жидких топлив. Так, исследуемые ПАВ снижают температуры кипения легких

Т а б л и ц а 2. Результаты хроматографического анализа газов

Наименование компонентов	Содержание компонентов в газах терморекинга, об. %		
	ТНС	ТНС + ЭЧАС	ТНС + (ОЭ-ОП)-ЭДА
Алканы (СН <sub>4</sub> – С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub> )	75,0	74,3	74,3
Алкены (С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> – С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> )	22,6	23,3	22,2
Н <sub>2</sub>	1,1	0,9	1,3
СО	0,9	1,0	1,7
СО <sub>2</sub>	0,5	0,6	0,5

фракций бензина на  $\approx 16,7$  °С, улучшая тем самым пусковые свойства топлива, они также понижают 50%-ную точку кипения топлива на  $\approx 9$  °С, что свидетельствует об однородности состава бензина, приводит к более устойчивой работе двигателя и лучшей приемистости. Для дизельной фракции применение ПАВ приводит к повышению температур кипения во всем исследуемом диапазоне. Фракционный состав для образцов дизельного топлива при температурах перегонки 50 и 96 об.% фракции полностью соответствует нормативным требованиям для сорта летнего дизтоплива [17].

Качество полученных дистиллятов было оценено по значениям ряда физико-химических показателей (табл. 3), которые косвенно позволяют охарактеризовать химический состав топливных фракций.

Т а б л и ц а 3. Физико-химические свойства дистиллятных фракций

Фракция	Показатель	ТНС	ТНС + ЭЧАС	ТНС + (ОЭ-ОП)-ЭДА
Бензиновая	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,7421	0,7341	0,7355
	$n_d^{20}$	1,4258	1,4242	1,4254
	КЧ, мг КОН/г продукта	2,32	1,32	1,17
	ЙЧ, г I <sub>2</sub> /100 г продукта	21,69	15,16	18,79
Дизельная	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,8543	0,8538	0,8566
	$n_d^{20}$	1,4782	1,4773	1,4794
	ЦИ	43,4	43,6	43,9
	КЧ, мг КОН/г продукта	2,19	2,48	1,89
	ЙЧ, г I <sub>2</sub> /100 г продукта	8,90	10,31	11,15

Способность к самовоспламенению дизельного топлива, облегчение запуска дизеля зависит от углеводородного состава, что можно оценить по значениям ЦИ. Его повышение исследуемыми ПАВ свидетельствует об улучшении эксплуатационных пусковых характеристик топлива, о его большей полноте сгорания, меньшей задымленности выхлопных газов.

По значениям плотности  $\rho$  при 20 °С полученные дистиллятные продукты полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к бензиновой (0,71–0,76 г/см<sup>3</sup>) и дизельной (0,84–0,86 г/см<sup>3</sup>) фракциям. Применение ЭЧАС снижает плотность и показатель преломления  $n_d^{20}$  дистиллятных фракций, что свидетельствует об уменьшении количества полициклических и ароматических УВ в нефтепродукте.

Содержание в дистиллятных фракциях органических кислотных соединений, которые способны вызывать коррозию металлических деталей и поверхностей, можно определить по значениям КЧ. Количество непредельных углеводородов, которые проявляют высокую реакционную способность, в анализируемом нефтепродукте характеризуют с помощью ЙЧ. Для многих авиабензинов, их компонентов, а также для дизельных топлив ЙЧ нормируется в пределах 10–20 г йода на 100 г продукта [18].

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что исследуемые ПАВ повышают качество бензиновой фракции, что видно по уменьшению значений КЧ и ЙЧ. А для дизельной фракции получены неоднозначные результаты, так (ОЭ-ОП)-ЭДА приводит к снижению КЧ, что указывает на его антикоррозионную способность, но при этом оба ПАВ повышают ЙЧ дизельного

топлива, что свидетельствует об увеличении в системе содержания непредельных УВ с более высокой средней молекулярной массой.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что применение ПАВ оказывает положительное влияние на процесс термических превращений модельного ТНС, которое заключается в увеличении выхода жидких продуктов, улучшении качества дистиллятных фракций и снижении коксообразования. При этом (ОЭ-ОП)-ЭДА сильнее повышает конверсию ТНС в низкомолекулярные продукты, чем ЭЧАС. Совокупность полученных результатов позволяет рекомендовать исследуемые ПАВ в качестве добавок комплексного действия в дополнительных процессах подготовки нефтяного сырья перед переработкой для повышения эффективности и практической целесообразности его термического крекинга.

## Литература

1. *Кривцов Е. Б., Свириденко Н. Н., Головки А. К.* // Изв. Томского политех. ун-та. 2013. Т. 323, №3. С. 37–42.
2. *Химия нефти и газа* / под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкиной. СПб.: Химия, 1995.
3. *Гринько А. А., Головки А. К.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51, №3. С. 204–213.
4. *Леонтьева С. А., Горбатиков В. К., Алаторцев Е. И.* // Мир нефтепродуктов. 2010. №7. С. 3–5.
5. *Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П.* и др. // Весці Нац. акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. №3. С. 30–33.
6. *Speight J. G.* // Fuel. Vol. 49, N2. 1970. P. 134–145.
7. *Dutta R. P., McCaffrey W. C., Gray M. R.* // Energy & Fuels. Vol. 14, N3. 2000. P. 671–676.
8. *Philips C. R., Haidar N. I., Poon Y. C.* // Fuel. Vol. 64. 1985. P. 678–691.
9. *Яковец Н. В., Крутько Н. П., Опанасенко О. Н.* // Вестник ФФИ. 2013. №3. С. 36–45.
10. *Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П.* // Весці Нац. акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. №2. С. 10–15.
11. *Krut'ko N. P., Yakavets N. V., Opanasenko O. N.* // Book of abstracts IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Moscow, 2013. P. 422–423.
12. Временные рекомендации по определению группового химического состава битумов с использованием тонкослойной хроматографии: ДМД 02191.9.002–2006. Минск: Департамент «Белавтодор»: Мин-во транспорта и коммуникаций Респ. Беларусь, 2006. 9 с.
13. *Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Грушова Е. И.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50, №3. С. 241–246.
14. *Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом. ГОСТ 27768-88 (СТ СЭВ 5871-87).* М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1989.
15. *Сафиева Р. З., Зиновьева Л. В., Янченко Е. Е., Борисова О. А.* Метод. указания по дисцип. «Химия нефти и газа» для студентов фак-та разработки нефтяных и газовых месторождений. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 2002.
16. *Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. ГОСТ 2070–82.* М.: ИПХ Изд-во стандартов, 1983.
17. *Бойко Е. В.* Химия нефти и топлив. Ульяновск: УлГТУ, 2007.
18. *Белянин Б. В., Эрих В. Н.* Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л.: Химия, 1975.

*N. P. KRUT'KO, N. V. YAKAVETS, O. N. OPANASENKO, A. I. YUSEVICH, N. N. MALEVICH*

## THE EFFECT OF SURFACTANTS ON THERMOCRACKING OF HEAVY OIL FEEDSTOCK

### Summary

Thermocracking of model heavy oil feedstock in presence of surfactants has been carried out. Gas, petrol and diesel fractions, liquid oil residue and coke have been obtained. Composition of gas and distillate fractions has been analyzed by the gas and liquid-gas chromatography methods. It has been determined, from thermocracking material balance data, that use of surfactants increases the yield of liquid fractions and decreases coke formation. A number of the physicochemical characteristics was been determined, for the purpose of distillate fractions' quality rating.