

УДК 665.642:544.42

**М. А. Тимошкина**, ассистент (БГТУ);  
**А. И. Юсевич**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

### НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВИСБРЕКИНГА НЕФТЯНОГО ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ РАПСОВОГО МАСЛА

Из традиционного сырья процесса висбрекинга (гудрона), а также из смеси гудрона и рапсового масла в лабораторных условиях в реакторе периодического действия получены образцы топочного мазута. На примере этих образцов изучено изменение таких показателей, как плотность, вязкость, наличие водорастворимых кислот и щелочей, стабильность получаемого продукта при введении в сырье рапсового масла. Рассмотрен термолиз образцов гудрона, рапсового масла и их смеси в присутствии воды. Изучены некоторые свойства дистиллятных фракций ( $t_{н.к}$ –200°C, 200–360°C), а также определен состав образующегося газа. Проведено сравнение коррозионной активности нефтяного сырья и смеси нефтяного и растительного сырья.

The fuel oil samples have been obtained from the conventional visbreaker feed (vacuum residue), rapeseed oil and rapeseed oil – vacuum residue mixture in the batch reactor. The influence of rapeseed oil on the fuel oil density and viscosity has been studied. Test for water-soluble acids and alkalies and stability test have been performed. The thermolysis of vacuum residue, rapeseed oil and rapeseed oil – vacuum residue mixture has been also carried out in the presence of water. The gas composition and distillates properties have been studied in order of comparison of water and rapeseed oil influence on vacuum residue thermolysis. The petroleum and petroleum – plant feed corrosion activities in the reaction conditions have been compared.

**Введение.** Проблема сокращения запасов нефти, утяжеления добываемых нефтей, а также пути ее решения активно обсуждаются в печатных и электронных изданиях. Внимание уделяется совершенствованию аппаратного оформления, разработке новых катализаторов и интенсификаторов вторичных процессов переработки нефти, сырьем для которых, как правило, служат тяжелые нефтяные остатки. Эти процессы позволяют значительно углубить переработку нефти, а значит, увеличить отбор светлых нефтепродуктов. Так, например, был предложен способ термодеструктивной переработки нефтяных остатков в смеси с растительными маслами, которые выступают в роли инициаторов радикальных реакций распада молекул нефтяного сырья и, кроме того, сами являются сырьем для получения топливных дистиллятов [1]. Было установлено, что показатели качества дистиллятов, полученных при термокрекинге смесей нефтяных остатков и растительных масел, близки к качественным показателям дистиллятов, полученных из чисто нефтяного сырья [2, 3]. При этом неосвещенными остались следующие вопросы:

- 1) как влияет присутствие растительного масла в сырье висбрекинга на свойства получаемого крекинг-остатка, который находят применение как компонент топочных мазутов;
- 2) как влияет наличие воды в реакционной смеси на закономерности висбрекинга смесей нефтяных остатков и растительных масел;
- 3) как изменяется коррозионная активность реакционной среды при термокрекинге нефтяного сырья в смеси с растительными маслами.

Изучению этих вопросов и была посвящена настоящая работа.

**Основная часть.** Влияние добавки рапсового масла к сырью висбрекинга на свойства получаемого компонента топочного мазута. Котельные топлива представляют собой крупнотоннажную по количеству выработки группу немоторных топлив, используемых для сжигания в горелках (форсунках) топков котлов тепловых электростанций, технологических печей установок нефтепереработки и нефтехимии, металлургических производств и объектов сельского хозяйства. Основным жидким котельным топливом являются топочные мазуты марок М-40 и М-100 для стационарных котельных печей и технологических установок [4]. В качестве компонентов товарных топочных мазутов могут использоваться как прямогонные тяжелые нефтяные фракции, так и остатки вторичных процессов переработки нефти. В данной работе исследовали остаточный продукт висбрекинга. Висбрекингу в лабораторных условиях подвергали гудрон ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк, Республика Беларусь), свойства которого представлены в [5]. Для исследования использовали нерафинированное рапсовое масло, то же, что и в [1]. Методика эксперимента описана в [1]. От жидкого продукта висбрекинга отгоняли при атмосферном давлении бензиновую фракцию  $t_{н.к}$ –200°C. Остаток перегонки рассматривали как топочный мазут. Исследовали образцы мазута, полученные из гудрона и из смеси гудрона и рапсового масла в соотношении 10 : 1 (мас.). Определяли, повлияет ли введение рапсового масла в сырье на такие показатели полу-

чаемого продукта, как плотность, кинематическая вязкость при 100°C, наличие водорастворимых кислот и щелочей, а также стабильность мазута по ASTM D 4740 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения стабильности и совместимости по пятну».

В общем случае стабильностью считают устойчивость топлив и их смесей к образованию твердого осадка, находящегося во взвешенном состоянии в определенный период времени. Представляло интерес изучить, повлияет ли введение рапсового масла в сырье на показатель стабильности получаемого компонента топочного мазута. Сущность метода заключается в визуальной оценке ядра и окраски пятна на бумажном фильтре, образованных каплей гомогенизированной пробы. Так, при испытании по ASTM D 4740 заметного изменения вида и окраски пятна при добавлении к сырью рапсового масла не наблюдалось (рис. 1). Для сравнения на рис. 1 представлен также вид пятна, образуемого нестабильным в условиях испытания нефтяным остатком.

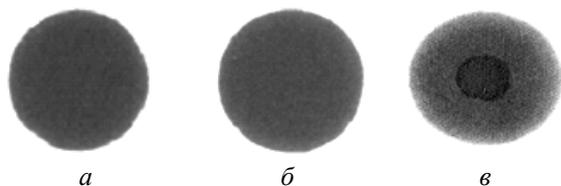


Рис. 1. Определение стабильности мазута по ASTM D 4740, вид пятна:  
а – образец, полученный из гудрона;  
б – образец, полученный из гудрона и рапсового масла; в – нестабильный образец

Введение в исходное сырье висбрекинга рапсового масла не привело к изменению плотности мазута. Разница между значениями плотности образцов находится в рамках допустимой погрешности определения по ГОСТ 3900 (табл. 1).

Таблица 1  
Свойства образцов компонента топочного мазута

Характеристика мазута	Сырье	
	Гудрон	Гудрон + рапсовое масло
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	997,9	998,6
Вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	84,1	80,3
рН водной вытяжки	6,2	5,1

Вязкость топлива определяет методы и продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки и перекачки, гидравлическое сопротивление при транспортировании топлива по трубопроводам, эффективность работы форсунок. От вязкости в значительной мере зависят

скорость осаждения механических примесей при хранении, а также способность топлива отстаиваться от воды. При введении добавки рапсового масла в сырье висбрекинга наблюдалось снижение кинематической вязкости полученного образца мазута (табл. 1), что можно отметить как положительный аспект.

Однако при определении рН водной вытяжки, полученной для образцов мазута по ГОСТ 6307, было установлено наличие водорастворимых кислот в продукте висбрекинга смеси гудрона и рапсового масла (табл. 1), что может стать причиной увеличения коррозионной активности мазута. Одним из вариантов решения проблемы может быть компаундирование данного продукта с нейтральными нефтепродуктами даже более высокой вязкости с получением в итоге топочного мазута, соответствующего требованиям ГОСТ.

*Особенности термолитиза смеси нефтяного гудрона и рапсового масла в присутствии воды.* При проведении промышленного процесса висбрекинга для организации оптимальной структуры потоков сырья, проходящих через змеевики печи, особенно при работе на пониженной производительности, и для регулирования скорости потока в трубах на входе в каждый поток змеевика печи может впрыскиваться питательная вода. Поэтому представляло интерес, как влияет наличие воды в реакционной системе на закономерности висбрекинга смеси гудрона и рапсового масла. Исследовали гудрон ОАО «Мозырский НПЗ» (Г) и нерафинированное рапсовое масло (РМ), свойства которых представлены в [1]. Была проведена серия опытов со следующим составом сырья: гудрон, гудрон + рапсовое масло в соотношении 10 : 1 (мас.), рапсовое масло. Те же опыты повторили в присутствии воды в количестве 5 мас. % к массе органической части. Методика проведения эксперимента аналогична описанной в [1]. При нагреве выполняли температурную программу, представленную на рис. 2, затем охлаждали на воздухе до 25°C. Далее газообразные продукты анализировали методом газовой хроматографии. Полученные жидкие продукты подвергали атмосферной перегонке в присутствии абсолютизированного этилового спирта во избежание резких выбросов продуктов, обусловленных вскипанием системы по всему объему из-за наличия в ее составе воды (продукты опытов, в сырье которых воду не вводили, также перегоняли в присутствии спирта для сохранения идентичности условий разделения). Отбирали бензиновую фракцию с интервалом кипения  $t_{н.к} - 200^\circ\text{C}$ . Во избежание термодеструкции перегонку продолжали под вакуумом с отбором фракции 200–360°C. Спирт из бензиновой фракции удаляли

промывкой 10%-ным водным раствором NaCl в делительной воронке с последующей сушкой цеолитом NaX. NaCl вводился для «высаливания» углеводородов из водного слоя. Спирт при расчете материального баланса не учитывали.

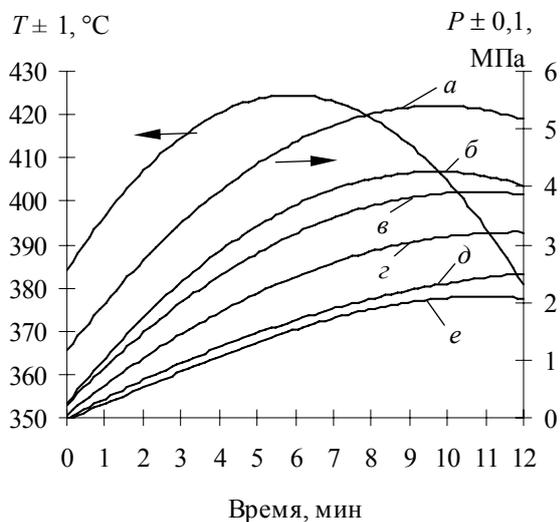


Рис. 2. Профиль изменения температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) во время проведения термолиза: а – рапсового масла и воды; б – рапсового масла; в – смеси гудрона, рапсового масла и воды; г – гудрона и воды; д – смеси гудрона и рапсового масла; е – гудрона

Установлено, что при добавлении воды к гудрону и к смеси гудрон + рапсовое масло (10 : 1 мас.) значительно возрастает количество газообразных продуктов термодеструкции (табл. 2). В то же время на количество газообразных продуктов, образующихся при термолизе рапсового масла, присутствие воды практически не влияет. Добавление воды к гудрону приводит к значительному увеличению количества образующейся бензиновой фракции, а к рапсовому маслу – дизельной. Добавление воды к смеси гудрона и рапсового масла приводит к образованию большего количества бензиновой фракции, чем в случае использования только рапсового масла или только воды.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, при добавлении воды к гудрону и к смеси гудрон + рапсовое масло метан перестает быть основным компонентом газа. Также значительно подавляется образование CO при термолизе смеси гудрон + масло, что может говорить о снижении доли реакций декарбонирования молекул триглицеридов жирных кислот, входящих в состав рапсового масла, в присутствии воды и нефтяного остатка. При этом наблюдается увеличение средней молекулярной массы газа термолиза. Уменьшающиеся значения показателя преломления бензиновой

фракции при добавлении воды и масла могут говорить о снижении содержания в ней ароматических компонентов (табл. 4). При этом наблюдается увеличение плотности и утяжеление фракционного состава дизельной фракции.

Таблица 2

## Материальный баланс термолиза

Выход	Состав сырья термокрекинга					
	Г	Г+PM	PM	Г+H <sub>2</sub> O	Г+PM+H <sub>2</sub> O	PM+H <sub>2</sub> O
Выход газа	3,7	4,3	10,0	7,6	8,2	9,6
Выход бензиновой фракции	15,3	16,3	25,2	18,3	22,8	24,5
Выход дизельной фракции	20,9	24,0	30,8	21,6	23,8	36,6
Выход остатка с коксом	60,1	55,4	34,0	52,5	45,2	29,3
Всего, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 3

## Состав газа термолиза

Компонент газа	Состав сырья термокрекинга					
	Г	Г+PM	PM	Г+H <sub>2</sub> O	Г+PM+H <sub>2</sub> O	PM+H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	3,4	2,9	3,3	1,0	0,9	4,1
CO	0,6	12,6	31,6	0,1	1,5	26,9
CO <sub>2</sub>	0,0	2,0	10,4	0,0	1,6	9,1
CH <sub>4</sub>	41,7	35,6	10,0	16,4	18,4	10,2
Алканы C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	45,9	39,7	32,7	65,5	61,2	35,0
Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	6,8	5,9	10,2	12,8	13,1	13,2
Алканы C <sub>5+</sub>	1,6	1,3	1,6	4,2	3,3	1,5
Всего, об. %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ср. мол. масса	28,2	28,5	33,2	37,9	36,2	33,5

Относительно невысокое кислотное число бензиновой фракции обусловлено удалением в результате водной промывки водорастворимых кислот (табл. 4). Возрастающее при введении воды кислотное число дизельной фракции может свидетельствовать об увеличении доли реакций гидролиза сложноэфирных связей триглицеридов жирных кислот растительного сырья с выделением свободных кислот по сравнению с безводным вариантом.

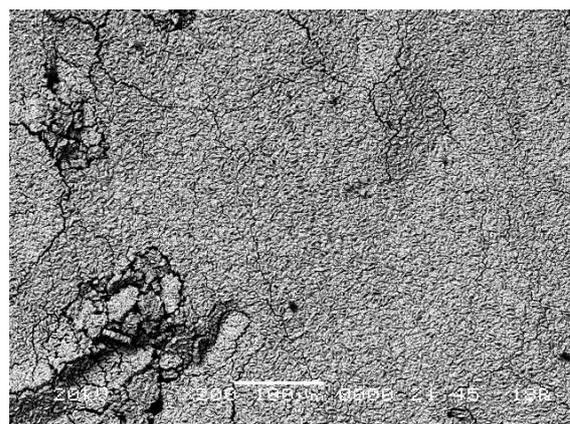
*Изменение коррозионной активности среды при введении в сырье висбрекинга рапсового масла.* Для сравнения коррозионной активности в условиях эксперимента были подготовлены пластины из стали Ст 3 прямоугольной формы длиной 100 мм, шириной 10 мм, толщиной 1 мм.

Поверхность пластин обрабатывали наждачной бумагой, далее с помощью шлифовального порошка. Затем поверхность обезжировали ацетоном. Свежеподготовленные пластины помещали в реакционную среду, при нагреве в течение часа выполняли температурную программу, аналогичную представленной на рис. 2. Далее пластины извлекали и промывали бензолом.

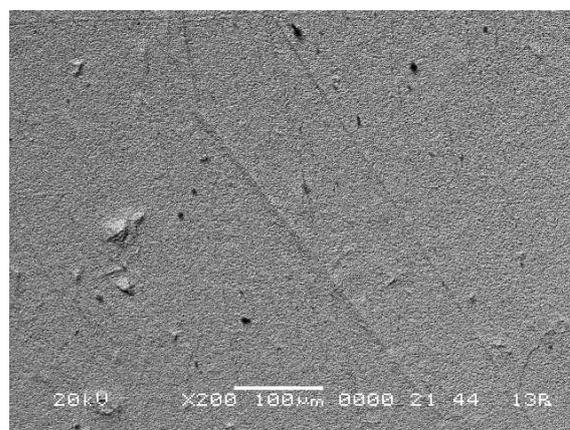
Таблица 4  
Свойства бензиновой и дизельной фракций

Показатель	Состав сырья термокрекинга					
	Г	Г+РМ	РМ	Г+H <sub>2</sub> O	Г+РМ+H <sub>2</sub> O	РМ+H <sub>2</sub> O
Бензиновая фракция						
Кислотное число, мг КОН/г	0,0	1,2	9,1	0,1	0,6	19,6
Показатель преломления	1,4308	1,4160	1,4126	1,4218	1,4183	1,4163
Дизельная фракция						
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	3,0	114,4	0,7	7,2	147,5
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	862,3	858,1	876,1	868,6	869,0	889,0
Средняя молярная температура кипения, °С	255,7	259,4	252,1	260,3	264,5	254,9

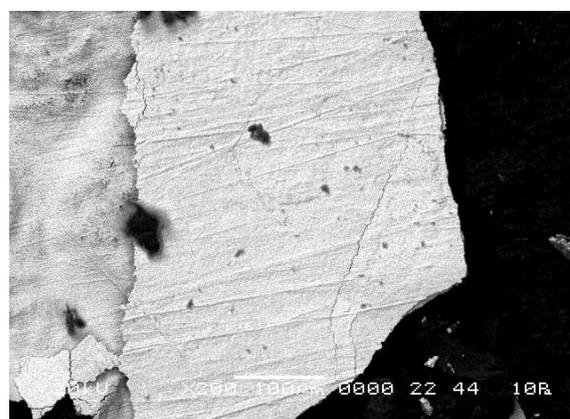
Для сравнения коррозионной устойчивости металла в различных средах, т. е. для выражения величины коррозии, пользуются различными шкалами оценки. Наиболее употребителен метод оценки по потере массы, который и был выбран. Образец взвешивали до того, как он подвергался воздействию коррозионной среды, а затем после удаления продуктов коррозии с его поверхности, и по разности определяли потерю массы металла. Полученную величину относили к площади поверхности, подверженной воздействию исследуемой среды. Потеря массы пластин в среде гудрон ОАО «Мозырский НПЗ» + вода составила 17 г/м<sup>2</sup>, гудрон + рапсовое масло + вода – 37 г/м<sup>2</sup>, рапсовое масло + вода – 53 г/м<sup>2</sup>. Когда в состав среды входил гудрон, на всей поверхности пластин образовалась рыхлая пленка (окалина). Для того чтобы сравнить влияние среды, были получены микрофотографии поверхности, представленные на рис. 3, а также определен элементный состав методом энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония) (табл. 5).



а



б



в

Рис. 3. Микрофотографии поверхности продуктов коррозии стальной пластины в среде: а – гудрон + вода; б – гудрон + рапсовое масло + вода; в – рапсовое масло + вода

Таблица 5  
Элементный состав продуктов коррозии

Среда	Элемент, мас. %			
	Fe	S	C	O
Гудрон + вода	68,10	31,90	0	0
Гудрон + рапсовое масло + вода	70,68	29,32	0	0
Рапсовое масло + вода	47,64	0	28,66	23,29

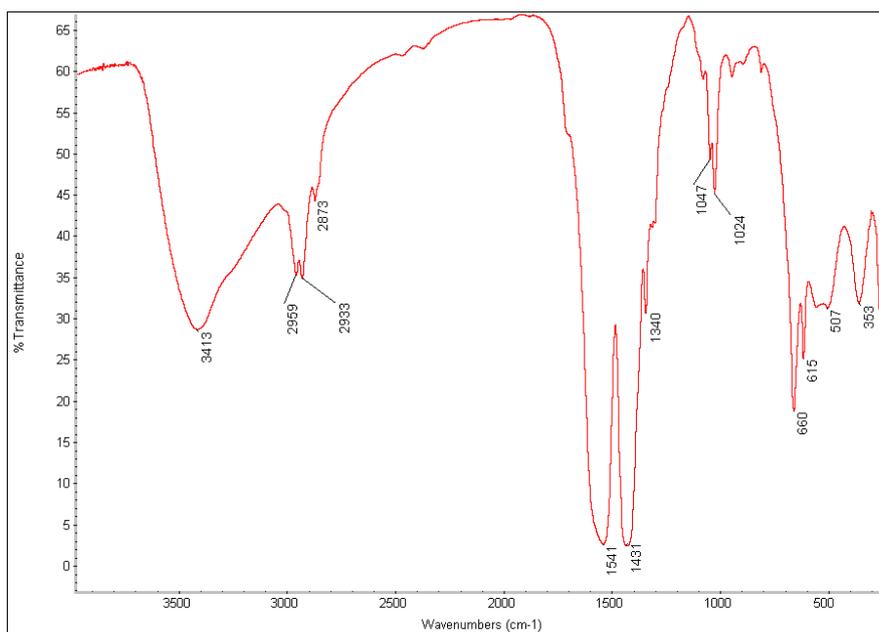


Рис. 4. ИК-спектр продуктов коррозии стальной пластины в среде рапсовое масло + вода

Из представленных данных видно, что основной причиной появления коррозии в условиях эксперимента в случаях гудрон + вода и гудрон + рапсовое масло + вода является сера, входящая в состав гудрона. Добавление масла и воды интенсифицирует потерю массы металлом. Коррозия поверхности в среде рапсового масла вызывается в основном карбоновыми кислотами, образующимися при его деструкции, что подтвердили данные ИК-спектроскопии продуктов коррозии (рис. 4). Было показано наличие полос поглощения в области  $1540$  и  $1431\text{ см}^{-1}$ , характерных для солей карбоновых кислот, пики при  $2959$ ,  $2933$  и  $2873\text{ см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям С–Н-связей в углеводородных фрагментах карбоновых кислот. ИК-спектр снят в КВг на ИК-Фурье спектрометре NEXUSTM E.S.P. (Thermo Nicolet, США).

**Заключение.** При введении добавки рапсового масла в сырье висбрекинга наблюдалось снижение кинематической вязкости остаточного продукта. Изменения стабильности и плотности продукта не наблюдалось. Однако в составе получаемого компонента топочного мазута было обнаружено наличие водорастворимых кислот, что является недопустимым по требованиям ГОСТ на товарные топочные мазуты. Решением проблемы может быть компаундирование данного остаточного продукта с нейтральными нефтепродуктами, обладающими повышенной вязкостью, с получением в итоге топочных мазутов, соответствующих всем требованиям ГОСТ.

Также было установлено, что при термоллизе гудрона в присутствии рапсового масла и воды можно получать дополнительные количества

дистиллятных фракций, что является весьма актуальным. При реализации процесса может понадобиться применение дополнительного количества ингибиторов коррозии.

### Литература

1. Юсевич, А. И. Особенности совместного термкрекинга нефтяных остатков и растительных масел / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 3. – С. 241–246.
2. Прокопчук, Н. Р. О производстве биотоплива на нефтеперерабатывающих заводах / Н. Р. Прокопчук, М. А. Тимошкина, А. И. Юсевич // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 55-летию Тюменского нефтегазового университета, Тюмень, 19–20 окт. 2011 г. / ТюмГНГУ; отв. ред. О. Ф. Данилов. – Тюмень, 2011. – С. 207–210.
3. Топливные дистилляты из смесей асфальта и рапсового масла / А. И. Юсевич [и др.] // Научные химические технологии – 2010: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конференции, Суздаль, 29 июня – 2 июля 2010 г. / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново-Суздаль, 2010. – С. 152.
4. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
5. Юсевич, А. И. Термический анализ тяжелых нефтяных остатков ОАО «Нафтан» / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 46–49.

Поступила 27.03.2012