

А. И. Юсевич, доцент; М. А. Тимошкина, аспирант; Е. И. Грушова, доцент

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ОАО «НАФТАН»

Thermal destruction of petroleum heavy residues (tar oil, asphalt, visbreaking residue) obtained from JSC "Naftan" has been studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Petroleum residues thermal transformations have been ascertained to have three stages. On the first stage at 250–380°C weak chemical bonds are breaking to form relatively high-molecular volatile products. The second stage at 380–480°C is the destruction of main structural fragments of residues components. The third stage in the temperature range of 480–510°C appears in intensive coke formation. The correlation between petroleum residues properties and above-mentioned stages peculiarities has been studied.

Введение. Углубление переработки нефти за счет процессов, основанных на крекинге остаточных фракций при высоких температурах, становится все более актуальным, так как позволяет увеличить выход ценных светлых нефтепродуктов [1]. При этом основная проблема утилизации тяжелых нефтяных остатков – высокое значение $C : H$ в сырье – решается двумя способами:

1) диспропорционированием водорода и углерода между продуктами крекинга, когда светлые дистиллятные фракции обогащаются водородом, а углерод концентрируется в крекинг-остатке. На этом принципе базируются процессы термкрекинга, висбрекинга, коксования, каталитического крекинга;

2) уменьшением отношения углерода к водороду как в дистиллятных, так и в остаточных продуктах крекинга за счет подвода водорода извне, что реализовано в процессах гидровисбрекинга, акваконверсии, гидрокрекинга.

По некоторым оценкам [2, 3], вклад процессов висбрекинга и замедленного коксования в общий объем мировой переработки вакуумных нефтяных остатков (не считая битумного производства) составляет 32 и 30% соответственно, на долю гидроконверсии и каталитического крекинга остаточного сырья приходится 19 и 15% соответственно, оставшиеся ~4% подвергаются деасфальтизации.

Понимание закономерностей термодеструкции тяжелых нефтяных остатков важно для оптимизации указанных выше процессов и эффективного управления ими, что определяет актуальность настоящей работы.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны тяжелые нефтяные остатки, образующиеся в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк).

На рис. 1 представлена принципиальная технологическая схема переработки тяжелых нефтяных фракций в ОАО «Нафтан». Из схемы следует, что к нефтяным остаткам, утилизация которых связана с термодеструктивными процессами, можно отнести гудрон (Н.О.1), асфальт (Н.О.2), а также, в перспективе, остаток (Н.О.3), образующийся при вакуумной перегонке остатка процесса висбрекинга (ВБ).

Физико-химические свойства и состав нефтяных остатков, выбранных в качестве объектов

исследования, определяли по стандартным и опубликованным в литературе методикам (таблица). Как видно из представленных данных, образцы нефтепродуктов характеризуются высоким отношением углерода к водороду ($C : H > 6,9$), причем в ряду Н.О.1, Н.О.2, Н.О.3 увеличиваются плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание асфальтенов, углерода, гетероатомов, уменьшается содержание масел и элементарного водорода. Наибольшее содержание смол наблюдается в асфальте, полученном в результате пропановой деасфальтизации гудрона. Что касается сырья висбрекинга, то оно в момент отбора проб на заводской установке представляло собой смесь гудрона и асфальта, поэтому его состав и свойства, как видно из таблицы, вполне хорошо описываются правилом аддитивности.

Термогравиметрию нефтяных остатков осуществляли в интервале температур 25–600°C на приборе для термоанализа «Netzsch STA 449C» с одновременной регистрацией теплового потока. Линейная скорость нагрева составляла 5°C/мин. Для исключения диффузионных эффектов и обеспечения гомогенности процесса нефтепродукты разбавляли до 10 мас. % тонкодисперсным инертным оксидом алюминия, предварительно прокаленным при 1300°C. Навески препаратов составляли 40 мг. Опыты проводили в платиновых тиглях с крышками в атмосфере азота во избежание окислительных процессов.

Интегральные (ТГ) и дифференциальные (ДТГ) термогравиметрические кривые, а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные для исследуемых нефтяных остатков, представлены на рис. 2. Под степенью конверсии в данном случае понимали отношение текущего количества летучих продуктов (т. е. образовавшегося к моменту достижения данной температуры) к их максимальному количеству.

Как видно из представленных графиков, термическое превращение тяжелых нефтяных остатков протекает через ряд последовательных эндотермических стадий, причем число и температурные границы этих стадий, выявленные по данным термогравиметрии и калориметрии, не всегда совпадают.

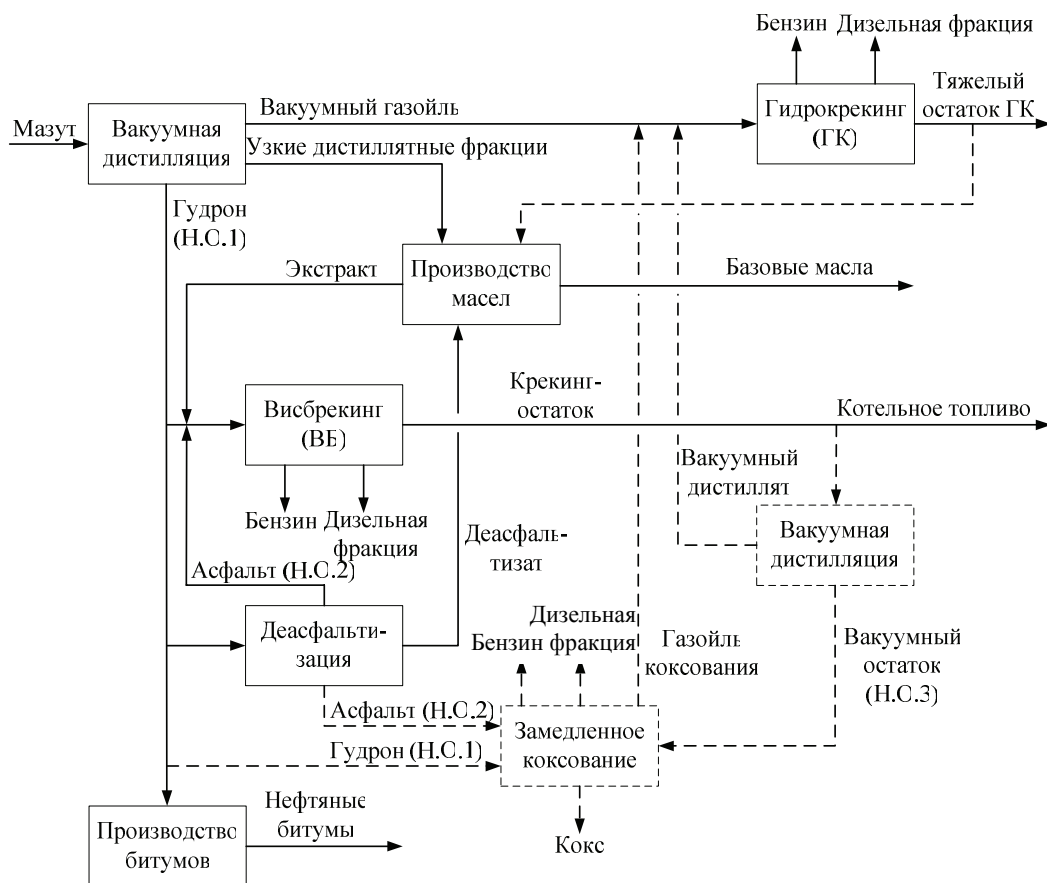


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки прямогонного мазута в ОАО «Нафтан», г. Новополоцк (пунктирными линиями показаны перспективные технологические установки и потоки)

Таблица

Характеристика нефтяных остатков ОАО «Нафтан»

Показатель	Метод измерения, измерительный прибор	Гудрон (Н.О.1)	Асфальт (Н.О.2)	Сырье ВБ (74 мас. % Н.О.1 + 26 мас. % Н.О.2)	Остаток ВБ (Н.О.3)*
Температура кипения, °С (доля отгона, об. %)	Перегонка под вакуумом (СТБ 1559-2005)	500 (≤5)**	—	510 (≤10)**; 580 (≤30)	≥540
Плотность, кг/м ³	Пикнометрический (ГОСТ 3900-85)	0,9876	0,9911	0,9885	0,9958
Средняя молекулярная масса	Спектрофотометрический [4], СФ-26	543,2	673,0	596,3	815,5
Групповой состав, мас. %:	По Маркуссону [5, с. 335]				
— масла		74,4	62,1	72,7	59,4
— смолы		18,9	29,2	19,9	20,4
— асфальтены		6,7	8,7	7,4	20,2
Элементный состав, мас. %:	Сжигание пробы в кислороде [6, с. 75], автоматический CHNS-анализатор «VarioEL V2.9»				
— С		85,1	85,3	85,2	85,4
— Н		12,3	11,3	11,8	10,2
— S		1,9	2,1	1,9	2,1
— N		0,4	0,6	0,5	0,7
— O		0,3	0,7	0,6	1,6
Углеродный остаток, мас. %	Термогравиметрический, «Netzsch STA 449С»	10,0	13,1	11,8	23,6

* Н.О.3 получен в лабораторных условиях вакуумной перегонкой крекинг-остатка процесса висбрекинга ОАО «Нафтан».

** Фракционные составы Н.О.1 и сырья ВБ приведены на основании заводских данных.

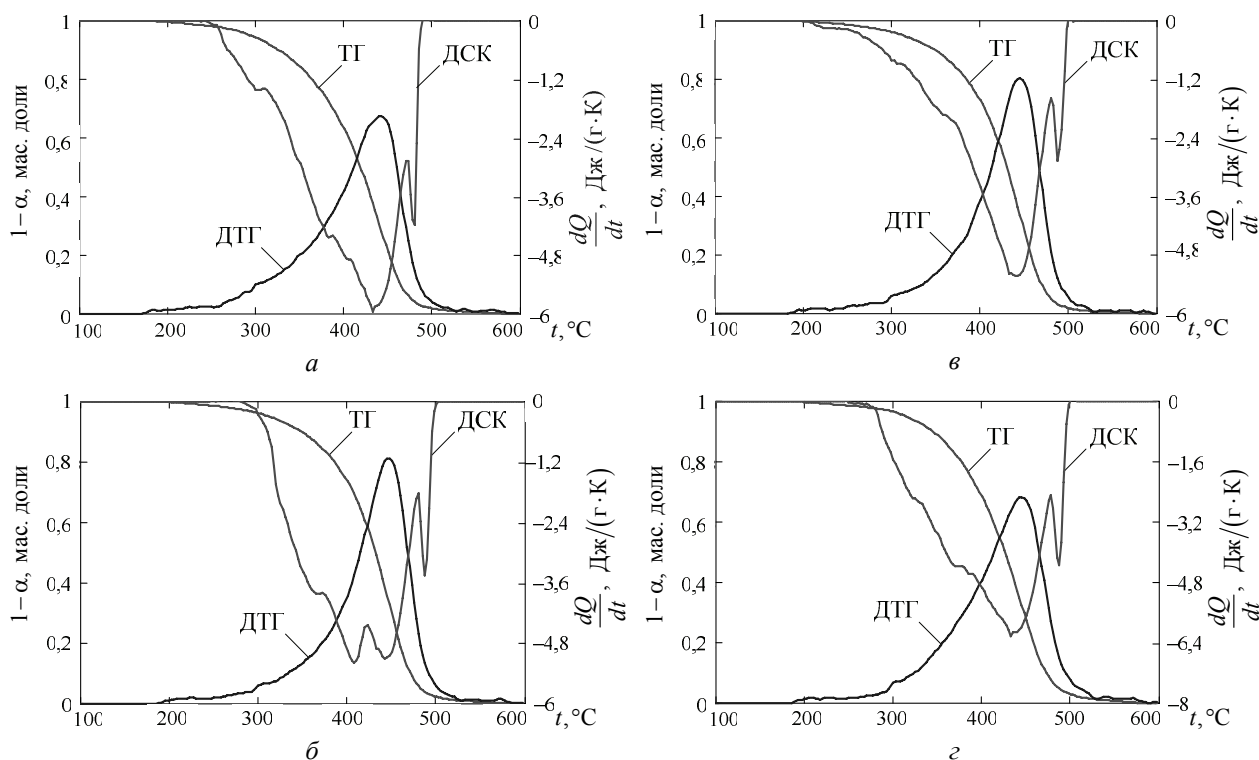


Рис. 2. Термограммы нефтяных остатков:
 а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – 74 мас. % Н.О.1 + 26 мас. % Н.О.2; г – Н.О.3:
 α – степень конверсии образца нефтепродукта; Q – количество теплоты; t – температура

Из кривых ТГ следует, что потеря массы нефтяными остатками становится заметной при температурах свыше 200°C, однако, согласно ДТГ, стабильный рост скорости термодеструкции остатков первичного происхождения (Н.О.1, Н.О.2) начинается только после 250°C, крекинг-остатка (Н.О.3) – после 280°C. Первая стадия процесса характеризуется относительно небольшим ростом скорости потери массы и продолжается вплоть до 380°C. При этом изменение скорости термодеструкции прямогонного вакуумного остатка (Н.О.1) происходит практически линейно в диапазоне температур 250–350°C. Такая слабая зависимость скорости реакции от температуры свидетельствует о невысокой энергии активации процесса.

Относительный выход летучих продуктов на первой стадии составляет 26,4 мас. % для Н.О.1, 21,4 мас. % для Н.О.3, 18,4 мас. % для сырья ВБ и 18 мас. % для Н.О.2. Их образование на этом этапе, очевидно, обусловлено разрывом слабых химических связей, в том числе и с участием гетероатомов, в крупных молекулах углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, имеющих гибридную структуру. Интересно, что по данным калориметрии именно при 10–25%-ной степени деструкции нефтяных остатков наблюдаются локальные максимумы удельного те-

плового эффекта процесса (рис. 3). Вероятно, помимо теплового эффекта химических реакций он включает в себя и теплоту испарения образующихся продуктов термодеструкции, которые имеют достаточно большую молекулярную массу и, соответственно, высокую температуру кипения, совпадающую с температурой процесса. По-видимому, именно данная стадия термоллиза определяет выход газойлевых фракций крекинга. Интересно также отметить, что эта стадия тем более эндотермична, чем более тяжелое сырье подвергается крекингу.

При температурах свыше 380°C скорость потери массы резко возрастает и достигает максимального значения в области 440–450°C. На этой стадии происходит деструкция основных структурных фрагментов смолисто-асфальтеновых веществ, сопровождающаяся образованием преимущественно низкомолекулярных летучих продуктов и высокомолекулярных предшественников кокса. Судя по данным ДСК, процесс этот достаточно сложный и сам может делиться на несколько четких стадий, как например, при термоллизе асфальта (рис. 2, б). При этом средний удельный тепловой эффект химических реакций колеблется в диапазоне 400–700 кДж/кг в зависимости от вида сырья (рис. 3).

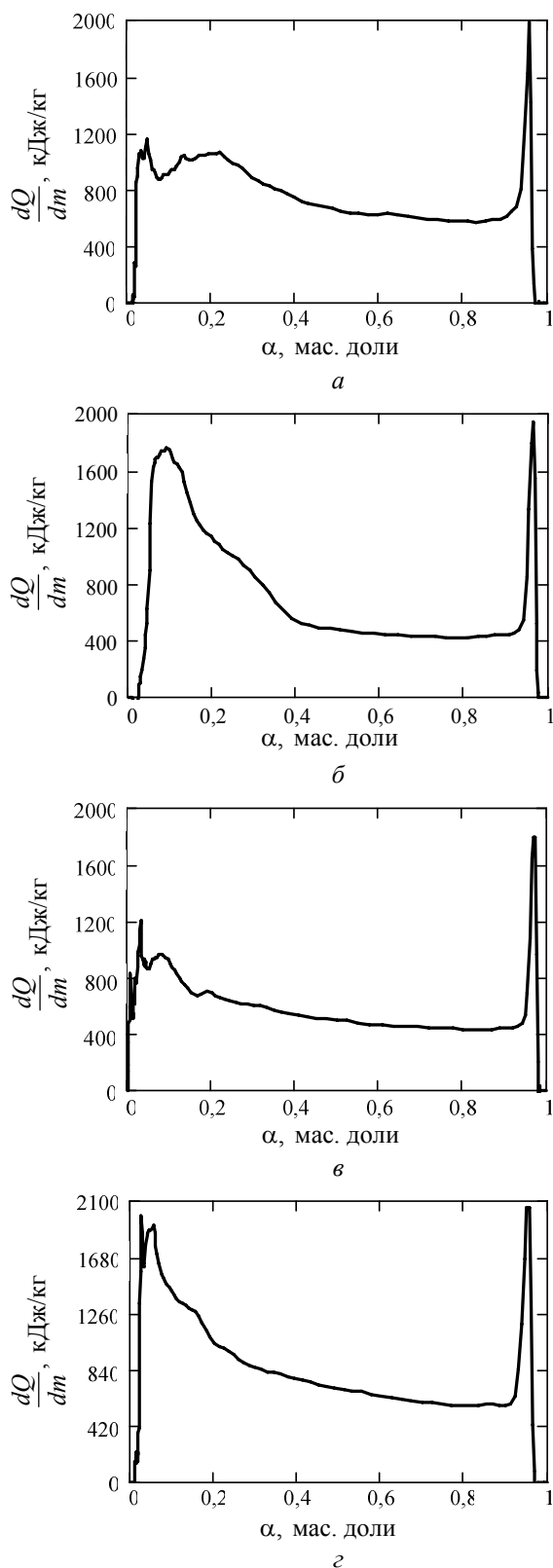


Рис. 3. Зависимости удельного теплового эффекта от степени конверсии нефтяных остатков:
 а – Н.О.1; б – Н.О.2;
 в – 74 мас. % Н.О.1 + 26 мас. % Н.О.2; г – Н.О.3;
m – текущая масса образца нефтепродукта

После 450°C образование летучих продуктов деструкции резко замедляется и к 520°C практически прекращается. Однако при 480–500°C происходит достаточно активное химическое превращение остатков, не связанное с потерей массы, о чем свидетельствуют интенсивные эндотермические пики на кривых ДСК всех образцов. Вероятно, в указанном температурном диапазоне протекают реакции поликонденсации и уплотнения, приводящие к образованию коксовых структур.

Заключение. Удаление из гудрона масляных компонентов в процессе деасфальтизации приводит к снижению активности нефтяного остатка в отношении реакций крекинга, что выражается в уменьшении доли летучих продуктов, образующихся при относительно низких температурах. Поэтому при работе установки висбрекинга по мазутному варианту вводить асфальт в состав сырья в больших количествах нежелательно.

Области температур, в которых протекают реакции крекинга и конденсации, достаточно четко разделены у нефтяных остатков как первичного, так и вторичного происхождения. Поэтому для увеличения выхода светлых нефтепродуктов сырье установки замедленного коксования целесообразно предварительно подвергать термокрекингу в мягких условиях (при температурах до 470°C).

Литература

1. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А. И. Юсевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 52–57.
2. Shen, H. Thermal conversion – an efficient way for heavy residue processing / H. Shen, Z. Ding, Rui Li // Proc. 15th World Pet. Congr. – 1998. – Vol. 2. – P. 907–915.
3. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов [и др.]. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
4. Долматов, М. Ю. Спектроскопический метод определения молекулярной массы / М. Ю. Долматов, Л. М. Хашпер // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 7. – С. 35–36.
5. Исагулянц, В. И. Химия нефти / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517 с.
6. Химия нефти / И. Н. Дияров [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.