

*А. И. ЮСЕВИЧ, М. А. ТИМОШКИНА, В. А. ДОБЫШ*

## ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ РАПСОВОГО МАСЛА

*Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Тенденция к утяжелению добываемых нефтей, а также ужесточение экологических требований к котельным топливам и падение спроса на них стимулируют переработку наиболее тяжелых остаточных нефтяных фракций в светлые нефтепродукты. В этой связи становятся вновь актуальными процессы термодеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков, такие как термокрекинг, висбрекинг, коксование [1], которые проще по технологическому оформлению и дешевле в эксплуатации по сравнению с каталитическими гидрогенизационными процессами, но позволяют получать сырье для производства высококачественных моторных топлив. В современных термических процессах широко применяют добавки-промоторы, усиливающие конверсию и/или подавляющие коксообразование при переработке тяжелого нефтяного сырья. Промотирующим действием могут обладать вещества – инициаторы или ингибиторы радикальных процессов, переносчики цепи, окислители, доноры водорода и др. [2]. Разработка и внедрение эффективных промотирующих композиций позволяют существенно улучшить технико-экономические показатели термических процессов и поэтому являются актуальными.

Еще одной важной тенденцией в мировом производстве моторных топлив является использование наряду с минеральным возобновляемого растительного сырья. В частности, в европейских странах приобрело популярность так называемое биодизельное топливо, компонентом которого является продукт перезтерификации растительных масел, чаще всего – рапсового. Считается, что такое топливо обладает лучшими экологическими и эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционным дизельным топливом [3] и, кроме того, позволяет снизить зависимость страны, не располагающей значительными минеральными ресурсами, от стран-поставщиков углеводородного сырья. Однако, биодизелю присущ и ряд существенных недостатков. Во-первых, при этерификации растительных масел образуется значительное количество сточных вод, а также побочный продукт – глицерин низкого качества, доведение которого до товарной чистоты требует дополнительных затрат. Во-вторых, высока стоимость самого растительного масла, обусловленная большими затратами при выращивании и переработке масличных культур, что делает производство биодизеля рентабельным только при условии государственных дотаций и налоговых льгот.

С другой стороны, существует возможность получения топлива на базе растительного сырья с меньшими затратами. Так, в работе [4] показано, что при пиролизе рапсового масла в определенных условиях возможно получить продукт, близкий по основным эксплуатационным характеристикам к нефтяному дизельному топливу.

В свете вышесказанного представляет интерес изучение возможности совмещения термической переработки тяжелых нефтяных остатков и растительного сырья с целью получения компонентов моторных топлив.

В рамках настоящей работы исследовалось влияние добавки рапсового масла марки Т на закономерности термодеструкции гудрона, полученного вакуумной дистилляцией мазута на ОАО «Мозырский НПЗ», методом термогравиметрии. Характеристика объектов исследования представлена в табл. 1 и 2. Термогравиметрию образцов осуществляли на дериватографе Паулик-Эрдей в диапазоне температур от 20 до 500 °С при скорости нагрева 5°/мин в атмосфере парогазов. Дериватограммы представлены на рис. 1. Потеря массы всеми образцами сопровождалась эндотермическими эффектами, установленными по кривым ДТА (на рис. 1 не показаны).

Как видно из данных термического анализа, разложение образца гудрона происходит в диапазоне температур 350–480 °С и, судя по характеру кривой ДТГ, включает несколько стадий. До 410 °С потеря массы происходит с невысокой медленно растущей скоростью и обусловлена, по-видимому, разрывом слабых химических связей в молекулах гудрона с выделением летучих веществ. При температурах выше 410 °С скорость потери массы резко возрастает, что может быть связано с интенсивной деструкцией основных структурных фрагментов смолисто-асфальтеновых веществ.

Рапсовое масло подвергается разложению при температурах 260–460 °С, причем в области наиболее интенсивной термодеструкции на кривой ДТГ можно выделить две стадии процесса: в диапазоне 360–420 °С, по-видимому, происходит разрушение сложноэфирных связей глицеридов жирных кислот, тогда как выше 420 °С расщеплению подвергаются углеродные цепи жирно-кислотных остатков.

Таблица 1. Характеристика гудрона ОАО «Мозырский НПЗ»

Показатель	Значение
Температура кипения, °С	≥ 540
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	979,3
Средняя молекулярная масса <sup>1</sup>	595,7
Групповой углеводородный состав <sup>2</sup> , мас. %:	
масла	68,94
смолы	23,24
асфальтены	5,24
Элементный состав, мас. %:	
N	0,529
C	85,975
S	2,674
H	8,048
Зольность, %	<0,1

<sup>1</sup> Определяли спектроскопически [5]

<sup>2</sup> Определяли по Маркусону [6]

Таблица 2. Характеристика рапсового масла марки Т

Показатель	Значение
Цвет	Желтый
Цветное число, мг йода, не более	95
Кислотное число, мг КОН/г, не более	6,0
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,25
Массовая доля не жировых примесей, %, не более	0,2
Температура вспышки экстракционного масла, °С, не ниже	230

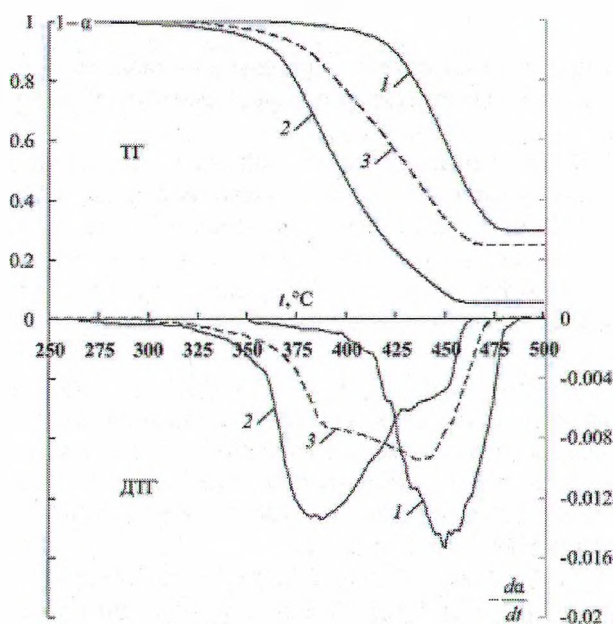


Рис. 1. Дериватограммы образцов гудрона (1), рапсового масла (2) и смеси гудрона с 10 мас. % рапсового масла (3)

Добавление к гудрону рапсового масла в количестве 10 мас. % приводит к появлению на кривой ДТГ двух локальных максимумов. Первый максимум находится в области 389–391 °С, что практически совпадает с температурой максимальной скорости термодеструкции индивидуального рапсового масла (388 °С). Второй максимум наблюдается при температуре 440 °С, что на 10° ниже температуры, при которой достигается максимальная скорость разложения чистого гудрона. Отмеченный факт указывает, по-видимому, на инициирующее действие молекул рапсового масла по отношению к реакциям термораспада молекул гудрона.

Для подтверждения промотирующего эффекта рапсового масла по данным термогравиметрии был проведен формально-кинетический анализ процесса термолитиза гудрона в присутствии рапсового масла и без него. Определены параметры кинетического уравнения

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{k_0}{\omega} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n,$$

где  $\alpha$  – степень конверсии исходного вещества в летучие продукты;  $T$  – температура, К;  $\omega$  – скорость нагрева, °/мин;  $k_0$  – предэкспонента, мин<sup>-1</sup>;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $n$  – порядок реакции.

Выравнивание кинетических зависимостей в координатах  $X = \frac{1}{T}$  и  $Y = \ln \left[ \frac{\omega}{(1-\alpha)^n} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]$  дало второй порядок

реакций с коэффициентом корреляции  $r = 0,99$  для стадии 410–470 °С процесса термического разложения гудрона. При найденном порядке реакций были рассчитаны энергии активации. Установлено, что при введении добавки рапсового масла в гудрон энергия активации термодеструкции последнего снижается с 255,8 до 142,3 кДж/моль.

Таким образом, данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о возможности совмещения процессов термодеструктивной переработки гудрона и рапсового масла. Для проверки этого был осуществлен термокрекинг гудрона в присутствии рапсового масла в периодических условиях в автоклаве Рагг 4651 в среде аргона. Изучалось влияние добавки рапсового масла (10 мас. %) и температуры термообработки на выход продуктов. Максимальную температуру процесса варьировали в пределах 400–426 °С, средняя скорость нагрева составляла 9°/мин, продолжительность термообработки – 12±0,5 мин. Зависимости выхода продуктов реакции от температуры процесса представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, степень конверсии сырья (т. е. сумма выходов газа, бензина и дизельной фракции) увеличивается с ростом температуры. При этом следует отметить, что степень конверсии смешанного сырья (гудрон + рапсовое масло) на 3–10 % выше, чем при термолитизе чистого гудрона во всем исследованном диапазоне температур. Это, очевидно, обусловлено, как вкладом конверсии собственно рапсового масла, которое крекируется легче гудрона, так и его влиянием на реакционную способность компонентов нефтяного сырья при совместной термодеструкции.

В исследованном диапазоне температур больше газа образуется в варианте термокрекинга с добавкой рапсового масла (рис. 2). Как показало газохроматографическое исследование (хроматограф Цвет-800, 1 м насадочная колонка, адсорбент – цеолит NaX, газ носитель – водород), особенностью крекинг-газа от переработки сырьевой смеси является повышенная концентрация монооксида углерода (11–12 мас. % против 4–5 мас. % при крекинге чистого гудрона), что, вероятно, обусловлено деструкцией сложнэфирных групп в молекулах глицеридов жирных кислот растительного масла.

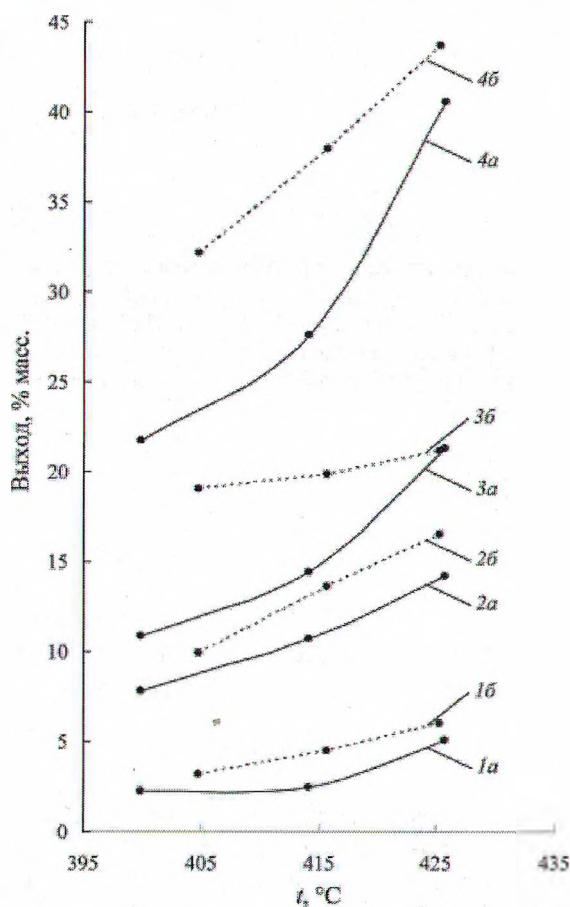


Рис. 2. Зависимости выхода продуктов термокрекинга от температуры процесса: 1 – газ; 2 – бензин; 3 – дизельная фракция; 4 – степень конверсии; а – сырье – гудрон; б – сырье – смесь гудрона и 10 мас. % рапсового масла

Влияние добавки рапсового масла на выход дистиллятных фракций при термокрекинге гудрона неоднозначно. Так, добавка обеспечивает прирост в выходе бензина в исследованном диапазоне температур, наблюдается также значительное увеличение выхода дизельной фракции при температурах до 425 °С (рис. 2). Однако с ростом температуры выход дизельной фракции возрастает в большей степени при термоллизе индивидуального гудрона, что указывает на большую энергию активации химических превращений в этом случае. По всей видимости, при крекинге смешанного сырья в области относительно низких температур преобладающим является химическое инициирование реакций распада молекул гудрона за счет предварительного разрыва связей С–О в молекулах рапсового масла. С повышением же температуры до 425 °С доминирующим становится термическое инициирование за счет разрыва С–С-связей углеродных цепей.

Таким образом, рапсовое масло может рассматриваться как дополнительное сырье, обладающее к тому же промотирующим эффектом, в процессах термодеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков в топливные фракции.

Работа выполнена в рамках ГППИ «Полимерные материалы и технологии», задание 3.16.

## Литература

1. Везилов Р. Р., Обухова С. А., Теляшев Э. Г. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 5–9.
2. Zanotti Andrea, Magri Francesco // Пат. 0818524 А1 Европейский Союз, МКИ С 10 G 9/00; Заявл. 02.07.1997; Опубл. 14.01.1998, Бюл. № 3. 1998.
3. Коскинен М., Сурандер М., Нурминен М. // Нефтегазовые технологии. 2006. № 6. С. 104–107.
4. Ola A. Megahed, Nabil M. Abdelmonem, Dalia M. Nabil // Energy Sources. 2004. N 26. С. 1033–1042.
5. Долматов М. Ю., Хашпер Л. М. // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 7. С. 35–36.
6. Исагулянец В. И., Егорова Г. М. Химия нефти. М., 1965.

*A. I. USEVICH, M. A. TSIMOSHKINA, V. A. DOBISH*

### THERMAL DECOMPOSITION OF VACUUM RESIDUE IN THE PRESENCE RAPESEED OIL

#### Summary

Thermal conversion of petroleum vacuum residue and rapeseed oil blend has been researched by thermogravimetric (TG) analysis. Kinetic equations parameters for homogeneous processes of thermal decomposition of vacuum residue, rapeseed oil and their mixture have been determined on the basis of TG data formal kinetic analysis. Co-pyrolysis of petroleum residue and plant oil has been studied in batch reactor. The rapeseed oil was shown to undergo thermal co-processing with heavy petroleum residues leading to the additional distillates formation.

УДК 544.773

*Н. В. ЯКОВЕЦ*

### КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск*

В настоящее время во всех областях промышленности и народного хозяйства широко применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Их используют для самых различных целей: в качестве моющих агентов, для стабилизации дисперсных систем – эмульсий, пен, суспензий. В связи с этим исследование их коллоидно-химических свойств особенно актуальны при создании новых технологий и материалов. Организованные растворы ПАВ являются наиболее распространенными наноструктурированными жидкими системами, которые обладают способностью радикально изменять свойства при адсорбции на поверхности раздела фаз и тем самым влиять на многие важные свойства дисперсных систем. Большой интерес вызывают растворы, содержащие два и более ПАВ, так как на практике почти всегда имеют дело не с индивидуальными ПАВ, а с их смесями [1]. При комбинировании различных ПАВ существенно легче