

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ ТЕРМОКРЕКИНГА ГУДРОНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

*Р.Г. Галлиев, профессор, *А.И. Луганский, аспирант,

В.Ф. Третьяков, профессор, *И.В. Мороз, инженер,

Н.А. Французова, ассистент, **А.Н. Ермаков, профессор

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти

**Институт энергетических проблем химической физики РАН

В статье приводятся данные о влиянии кислорода воздуха на динамику крекинга гудрона. Найдено, что поглощение гудроном 1 масс.% кислорода увеличивает отбор легких фракций в 2 раза. На примере гудрона Московского НПЗ удалось теоретически и экспериментально подтвердить, что кислород воздуха при определенных условиях является инициатором его термокрекинга. Показано, что при температуре 440 °С за 10 минут удается отобрать 35-40 об.% светлых фракций от загрузки сырья в реактор, до начала реакции уплотнения.

Ключевые слова: термокрекинг, гудрон, котельное топливо.

Ранее, при исследовании возможности использования кислорода воздуха для иницирования процесса термокрекинга гудрона, мы показали, что данный способ активации этого процесса достаточно эффективен [1].

Общепризнанной считается теория термокрекинга, разработанная Райсом [2-4], которая постулирует следующие основные положения:

1. Крекинг органических соединений происходит лишь при температурах, когда становится возможной реакция деструкции первичных тяжелых углеводородов.

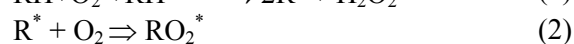
2. Реакция крекинга тяжелых углеводородов иницируется разрывом С-С-связей (250-320 кДж/моль), как менее прочных по сравнению с С-Н-связями (350-450 кДж/моль) [5].

Механизм процесса термического крекинга углеводородов может быть представлен в виде последовательных радикальных реакций (механизм Райса-Герцфельда) [6-9]:

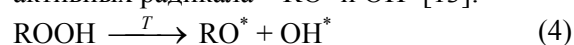
1. $M_1 \longrightarrow R_1 + R_2$ Зарождение цепи
2. $R_1 + M_1 \longrightarrow M_2 + R_2$ Развитие цепи
 $R_2 \longrightarrow M_3 + R_3$
3. $R_2 + R_3 \longrightarrow R_4$ Обрыв цепи
 $R_2 + R_2 \longrightarrow R_5$

Термокрекинг углеводородов, иницированный кислородом воздуха, протекает по иному механизму. Общеизвестно, что первичными продуктами некаталитического жидкофазного окисления углеводородов, протекающего по радикально-цепному механизму, являются гидропероксиды общей формулы ROOH. Эта закономерность была впервые установлена А.Н. Бахом [10], и

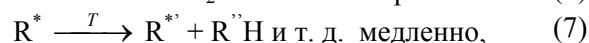
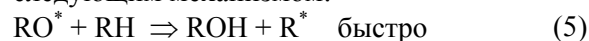
механизм их образования описан следующей схемой [11-13]:



Неустойчивые перекисные соединения ($E_{RO-OH} \sim 50$ кДж/моль) распадаются на два активных радикала – RO^* и OH^* [13]:



Нами экспериментально установлено, что при температурах 440-450 °С иницирование кислородом воздуха процесса термокрекинга тяжелых нефтяных остатков можно описать следующим механизмом:



где RH – молекула исходного углеводорода (УВ), R^* – первичный радикал, возникающий на стадии зарождения цепей (5)-(6), R^{**} – вторичный радикал, $R''H$ – молекула продукта термокрекинга (ТК).

При сравнении механизмов термического и термоокислительного процессов крекинга становится очевидным, что в условиях эффективного использования нарабатываемых по ходу окисления углеводородов (УВ) перекисных соединений достигается значительно большее образование светлых продуктов. Кроме того, при окислении УВ выделяется до 150 кДж/моль[O₂] тепла [14], которое также выступает в качестве фактора, иницирующего процесс термокрекинга.

С целью получения детальных данных о влиянии на термокрекинг гудрона иницирования кислородом воздуха были проведены

три серии экспериментов: контрольные эксперименты без инициатора, что было продиктовано необходимостью установления закономерностей протекания термокрекинга в условиях настоящих экспериментов; эксперименты с добавлением в сырье предварительно окисленной добавки гудрона; эксперименты с подачей воздуха в реактор при температурах крекинга.

Свойства гудрона, используемого в процессе, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства гудрона.

Показатели	Образец гудрона с ОАО «МНПЗ»
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1002
Содержание воды	следы
Содержание механ. примесей, масс.%	0.2
Фракционный состав, масс.%, при соответствующей температуре выкипания:	
400 °С	–
450 °С	5.9
Элементный состав, масс.%:	
С	85.60
Н	10.72
S	2.06
N	0.30
O	1.32
Условная вязкость, ВУ	139.9
Групповой состав, масс.%	
Насыщенные углеводороды	9.47
Ароматические соединения	67.14
Смолы	16.62
Асфальтены	6.76

Экспериментальная часть

Эксперименты по изучению термокрекинга (ТК) гудрона в режиме барботирования контролируемым количеством воздуха проводились в реакторе цилиндрической формы 1 (рис. 1), в диапазоне температур 390÷440 °С. Сырье (гудрон Московского нефтеперерабатывающего завода) загружалось в реактор, подогреваемый электропечью (кварцевый стакан 12, с намотанной на него нихромовой проволокой). Температура нагрева реактора регулировалась трансформатором 11. Крекируемое сырье перемешивалось в течение всего процесса с помощью мешалки 2, приводимой в действие электромотором 3. Интенсивность перемешивания регулировалась с помощью трансформатора 8, сводя к минимуму температурные и концентрационные градиен-

ты в реакторе. Дополнительная турбулизация сырьевой массы осуществлялась за счет выноса легколетучих продуктов крекинга и барботирования воздуха. Максимальная величина температурного градиента не превышала 1°/см. Отбор светлых фракций, образующихся в процессе, производился через прямой холодильник 7 в цилиндрический мерник 10, а газовая фракция – через отвод 9 в ловушку с дизельной фракцией и далее сбрасывалась в атмосферу. Температура паров фиксировалась термометром 6, а температура куба с помощью термопары 4. Капилляр 5, необходимый для ввода воздуха, фиксировался в горловине реактора, который представляет собой медную трубку, с отверстиями диаметром 0.2–0.3 мм, погруженную в реакционную массу. В случае контрольных экспериментов, вместо капилляра 5 в горле реактора фиксировали стеклянную пробку. Воздух в реактор подавался компрессором 13.

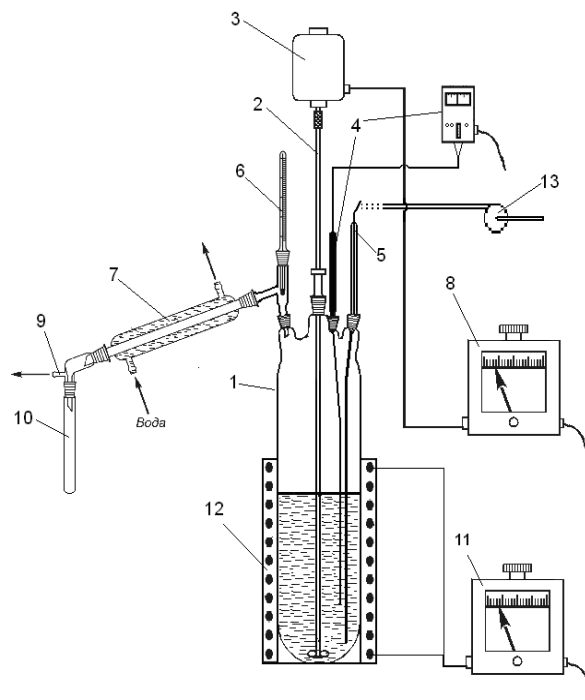


Рис. 1. Установка для исследования термокрекинга гудрона.

Серия 1. Термокрекинг без инициатора (контрольные эксперименты)

В качестве контрольного эксперимента был проведен термокрекинг без кислородного иницирования. Эксперименты проводили в интервале температур 410–440 °С при атмосферном давлении. В экспериментах через одинаковые промежутки времени (2 мин) фиксировались следующие параметры: количество отобранных светлых фракций, температура паров светлых фракций и температура

в реакторе. Результаты одного из экспериментов приведены в табл. 2 (опыт 1).

Серия 2. Термокрекинг гудрона с окисленной добавкой гудрона

В данной серии экспериментов процесс термокрекинга проводился при температурах 410–440 °С в присутствии окисленной добавки, которую получали окислением гудрона кислородом воздуха при температуре 150–200 °С. Количество добавки варьировалось таким образом, чтобы в реакционной смеси на 1 кг гудрона приходилось 5–10 г кислорода. Добавку вводили при температуре 390–440 °С.

Серия 3. Термокрекинг гудрона, иницированный кислородом воздуха

Экспериментальные опыты проводились при температуре 440 °С и подаче воздуха из расчета 10 г кислорода на 1 кг реакционной массы, что составляет 1 масс.%. Загрузка реактора сырьем в каждом опыте была одинакова и составляла 250 мл. Была определена зависимость скорости отбора и выхода светлых фракций от времени при различных количествах поданного в реактор

воздуха. Результаты процесса, полученные при этом режиме, представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 3.

Обсуждение результатов

Как видно из результатов контрольных экспериментов (табл. 2, опыт № 1), выход светлых фракций увеличивается во времени и достигает максимального значения (20.5 об.%) через 10 мин. Полученные результаты показали, что при температуре 410–440 °С скорость крекинга сначала быстро нарастает, а затем начинает падать. Ранее нами экспериментально показано, что повышение температуры процесса приводит к увеличению выхода светлых фракций [1].

Результаты, полученные в экспериментах с окисленной добавкой, практически не отличаются от результатов контрольных экспериментов, указывая на то, что окисленная добавка не оказывает иницирующего действия на процесс термокрекинга гудрона. Этот вывод полностью согласуется с нашими представлениями о механизме иницирования процесса термокрекинга кислородом воздуха, о чем будет сказано ниже.

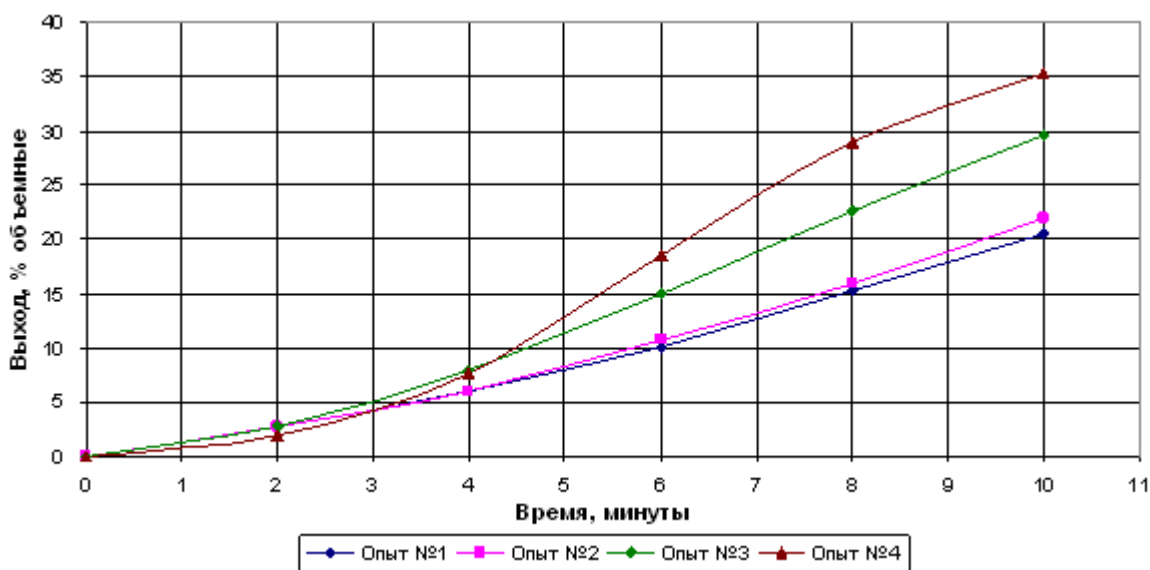


Рис. 2. Зависимость выхода светлых фракций от времени при различном количестве поданного воздуха.

Из зависимости, представленной на рис. 2, можно сделать вывод, что с увеличением количества подаваемого воздуха увеличивается образование светлых фракций. При подаче 0.5 масс.% кислорода (опыт № 2) за время крекинга 10 мин произведен отбор 22 об.% светлых фракций, а при подаче

1.0 масс.% – 35 об.% (опыт № 4), что на 60% больше.

Скорость образования светлых фракций в процессе крекинга при иницировании 1.0 масс.% кислорода (опыт № 4) более чем в 2 раза превосходит скорость в процессе без подачи воздуха (опыт № 1).

Таблица 2. Результаты термкрекинга гудрона, инициированного кислородом воздуха (давление атмосферное, 440 °С).

Опыт № 1			
Контрольный эксперимент (без воздуха)			
Время, мин	Объем отобранных светлых фракций, мл	Выход, об. %	Скорость образования светлых фракций, мл/мин
0	0	0	0
2	7	2.8	3.5
4	15	6.0	4.0
6	25	10.0	5.0
8	38	15.3	6.5
10	51	20.5	6.5

Опыт № 2			
Доля кислорода воздуха в реакционной смеси, масс. %			0.5
Объем подаваемого воздуха, л/мин			0.5
Время, мин	Объем отобранных светлых фракций, мл	Выход, об. %	Скорость образования светлых фракций, мл/мин
0	0	0	0
2	7	2.8	3.5
4	15	6.0	4.0
6	27	10.8	6.0
8	41	16.3	6.5
10	55	21.9	7.5

Опыт № 3			
Доля кислорода воздуха в реакционной смеси, масс. %			0.8
Объем подаваемого воздуха, л/мин			0.8
Время, мин	Объем отобранных светлых фракций, мл	Выход, об. %	Скорость образования светлых фракций, мл/мин
0	0	0	0
2	7	2.8	3.5
4	20	7.9	6.5
6	38	15.0	9.0
8	57	22.5	9.5
10	75	29.6	9.0

Опыт № 4			
Доля кислорода воздуха в реакционной смеси, масс. %			1.0
Объем подаваемого воздуха, л/мин			1.0
Время, мин	Объем отобранных светлых фракций, мл	Выход, об. %	Скорость образования светлых фракций, мл/мин
0	0	0	0
2	5	2.0	2.5
4	19	7.6	7.0
6	46	18.5	13.5
8	72	28.9	13.0
10	88	35.3	8.0

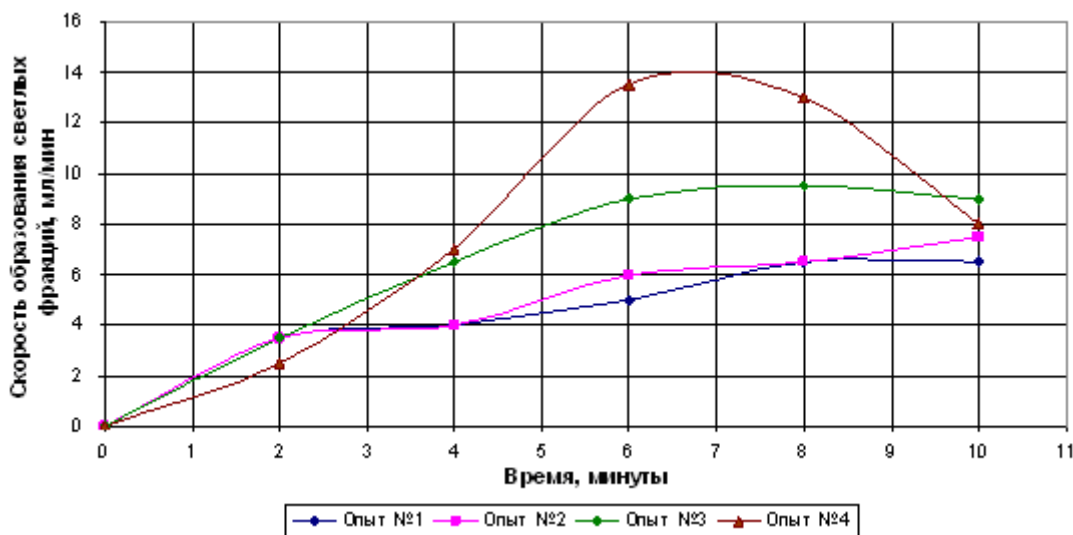


Рис. 3. Зависимость скорости образования светлых фракций от времени при различном количестве поданного воздуха.

Наблюдаемый эффект подтверждает механизм инициирования термокрекинга тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха, который может быть сформулирован следующим образом: подача воздуха в реактор при температуре крекинга обеспечивает быстрое накопление первичных радикалов за счет распада пероксидов, образующихся при окислении тяжелого углеводородного сырья. Кроме этого, выделяющееся при окислении тепло поддерживает цепную реакцию деструкции молекул тяжелых углеводородов. В то время как при использовании заранее окисленной добавки инициирующее воздействие отсутствует.

Важно отметить, что экспериментально установлено оптимальное время проведения процесса термокрекинга при температуре 440 °С, за которое возможно максимальное образование светлых фракций до начала активной реакции уплотнения.

Из зависимости, представленной на рис. 3, следует, что до 7-8 мин скорость образования возрастает, а затем начинает падать, что, по-видимому, связано с возрастающим влиянием реакции уплотнения. Таким образом, время, за которое можно производить отбор светлых фракций, не повышая вязкость остатка, при температуре 440 °С составляет ~10 мин. За это время, как видно из табл. 2, удастся отобрать до 35 об.% светлых фракций, против 21 об.% в контрольном эксперименте.

Отмечено, что одновременно с прекращением отбора светлых фракций необходимо быстро охладить остаток, чтобы не допустить образование продуктов уплотнения в про-

цессе остывания. Охлаждение осуществлялось впрыском определенного количества фракции углеводородов с интервалом кипения 60–180 °С. Впрыск данной фракции не нарушал баланса эксперимента, так как при быстром охлаждении остатка она полностью испарялась и возвращалась в полученный легкий продукт крекинга.

После охлаждения остатка определялась его условная вязкость при температуре 80 °С, в соответствии с ГОСТ 6258-85. Во всех экспериментах ее значение составляло 25–40 ВУ, что соответствует близкому по качеству котельному топливу – мазуту марки М-100.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов инициирования термокрекинга гудрона кислородом воздуха можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально подтверждено, что кислород воздуха при определенных условиях является инициатором термокрекинга гудрона Московского НПЗ.

2. Показано, что инициирование обеспечивается быстрым накоплением первичных радикалов, образующихся при распаде гидропероксидов, и выделением тепла при частичном окислении тяжелых углеводородов.

3. Установлено, что использование 1 масс.% кислорода воздуха для инициирования процесса термокрекинга при температуре 440 °С позволяет отобрать за 10 мин до 35-40 об.% светлых фракций и в остатке получить близкое по качеству к мазуту М-100 котельное топливо.

Эти результаты дают основание

утверждать, что использование кислорода воздуха для инициирования термокрекинга позволяет создать оригинальную ресурсосберегающую технологию переработки тяжелых нефтяных остатков в рамках углубления переработки нефти, что для России является важной стратегической задачей настоящего времени.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Инициирование процесса термокрекинга тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха / Р. Г. Галиев, А. И. Луганский, В. Ф. Третьяков, А. Н. Ермаков // Мир нефтепродуктов. – 2007. – № 8. – С. 16–19.
2. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил. – М. : Химия, 1976. – 313 с.
3. Термические процессы конверсии нефтяных остатков – основной путь углубления переработки нефти / Р. Р. Везиров [и др.] // Современная технология и производство экологически чистых топлив в первом десятилетии XXI века : докл. Междунар. конф., С.-Пб., Россия, 1999. – С.-Пб., 1999. – С. 12.
4. Чередниченко, В. В. Процесс термокрекинга и висбрекинга / В. В. Чередниченко. – С.-Пб. : Итера, 1991. – 124 с.
5. Хайрудинов, И. В. Термический крекинг и новые резервы углубления переработки нефти / И. В. Хайрудинов, А. Ф. Ишкильдин, М. М. Максименко. – Уфа : изд. УГНТУ, 1995. – 206 с.
6. Степухович, А. Д. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга / А. Д. Степухович, В. А. Улицкий. – М. : Химия, 1975. – 257 с.
7. Бенсон, С. Основы химической кинетики / С. Бенсон. – М. : Мир, 1964. – 604 с.
8. Закономерности превращения тяжелого гудрона в процессе термической конверсии / А. Р. Давлетшин [и др.] // Материалы секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000. – С. 63-64.
9. Обухова, С. А. Направления интенсификации термических процессов / С. А. Обухова, Г. С. Дегтярев, А. Р. Давлетшин // Докл. 7 Международной конференции в рамках выставки «Газ. Нефть – 99». – Уфа, 1999. – С. 14–15.
10. Бах, А. Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления / А. Н. Бах // Журн. русского физ.-хим. общества (ЖРФХО). – 1897. – Т. 29. – С. 373–398.
11. Хавкинс, Э. Дж. Э. Органические перекиси / Э. Дж. Э. Хавкинс. – М. : Химия, 1964. – 536 с.
12. Толстикова, Г. А. Реакции гидроперекисного окисления // Г. А. Толстикова. – М. : Мир, 1977. – 606 с.
13. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 386 с.
14. Curci, R. Organic peroxides / R. Curci, J. O. Edwards, V. I. D. Swern (Ed). – N-Y – London – Toronto : Wiley-Interscience, 1970. – P. 199–264 с.