

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТНЫХ ФРАКЦИЙ МИКРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ

М.А. Копытов, А.К. Головкин

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: mikhel@7um.ru

Исследовано превращение компонентов мазута в процессе термического крекинга при 350...500 °С в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол. Показано, что выход дистиллятных фракций в присутствии указанных фракций в сравнении с термическим крекингом без введения добавок в зависимости от температуры увеличивается от 4,5 до 25,0 %.

Ключевые слова:

Мазут, нефть, нефтяной остаток, микросферы энергетических зол, термический крекинг, высокомолекулярные компоненты нефти.

Key words:

Mazut, oil, petroleum residue, energy ash microspheres, thermal cracking, high-molecular oil components.

В настоящее время вследствие быстрого истощения разведанных запасов лёгких нефтей увеличение глубины переработки и вовлечение нетрадиционного сырья для производства моторных топлив становится всё более актуальной задачей.

В среднем по России глубина переработки нефти составляет не более 70 %, в то время как в развитых странах достигает 90...95 %. Мазут, получаемый на малотоннажных нефтеперерабатывающих установках в России, используется преимущественно в качестве котельного топлива, что является не рациональным.

Проблему увеличения выхода легких фракций можно решать как путём создания на действующих нефтеперерабатывающих заводах вторичных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков, так и разработки новых способов крекинга остаточных фракций. Получение «синтетической нефти» из водорододефицитного сырья (мазута, тяжелых нефтей, природных битумов, асфальтитов) позволило бы использовать это сырье без существенной модернизации действующих нефтеперерабатывающих заводов.

Ранее [1, 2] было показано, что использование оксидов железа и железоксидных минералов в качестве добавки в процессе термической переработки тяжелого углеводородного сырья увеличивает выход светлых нефтепродуктов. Особый интерес в подобных процессах представляет использование магнитных микросфер энергетических зол содержащих оксиды железа, что обусловлено их большими запасами и относительной дешевизной.

Целью данного исследования ставилось выявление влияния магнитных фракций микросфер (МС) энергетических зол на увеличение выхода дистиллятных фракций в процессе термического крекинга нефтяного остатка (мазута).

Объекты исследования

Объектом крекинга выбран мазут нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). Физико-химиче-

ские свойства нефти и полученного из неё мазута представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства нефти месторождения Зуунбаян и мазута

Показатели	Нефть	Мазут
Плотность при 20 °С, кг/м ³	887,5	895,2
Кинематическая вязкость, мм ² /с:		
при 30 °С	не течёт	не течёт
при 40 °С	46,3	не течёт
при 50 °С	31,4	не течёт
Содержание, мас. %:		
асфальтенов	0,22	0,37
смола	14,67	25,50
масел, в том числе:	85,11	74,13
н-алканов	18,01	26,40
твёрдых парафинов	11,12	15,71
Фракционный состав:		
начало кипения, °С	90	365
выкипает об. % об.:		
до 150 °С	6,0	–
до 250 °С	17,0	–
до 350 °С	38,0	–
Температура застывания, °С	29,0	63,0
Элементный состав, мас. %:		
сера	следы	0,08
азот	0,46	0,67
углерод	86,28	87,14
водород	12,23	11,07
кислород	0,93	1,04
Молекулярная масса, а.е.м.	397	550

Выбор данного мазута обусловлен высоким содержанием высокомолекулярных компонентов: смола – 25,5 мас. % и твердых парафинов – 15,71 мас. %, которые в ходе термического крекинга в присутствии МС должны подвергаться деструкции и увеличивать выход легких фракций.

В качестве активирующих добавок использовали магнитные фракции микросфер энергетических зол постоянного состава с содержанием магнитной составляющей 95...99 %, предоставленные для наших

исследований сотрудниками лаборатории каталитических превращений малых молекул Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск). Характеристика МС приведена в табл. 2.

Магнитные фракции микросфер выделены из золы уноса от сжигания угля комплексом процессов магнитной сепарации, гидродинамической и гранулометрической классификации [3]. Концентрат магнитной фракции микросфер энергетических зол был получен в диапазоне напряжённости поля от 0,065 до 0,65 Тл, содержание магнитной составляющей и химический состав определялись по ГОСТ 5382-91 [4].

Выбор микросфер обусловлен тем, что они содержат оксиды железа, которые могут проявлять каталитические свойства и инициировать деструкцию высокомолекулярных компонентов. Кроме того, МС являются доступным и дешёвым сырьём, которое можно в ходе дальнейшей переработки не выделять и не регенерировать, а вместе с остаточными продуктами перегонки использовать для получения дорожных битумов. Наличие микросфер в битуме для дорожного строительства не ухудшит качество дорожного полотна, а будет в асфальтобетонных композициях играть роль минеральной добавки, чтобы заполнить пустоты между крупными обломками минерального наполнителя.

Таблица 2. Характеристики магнитных фракций микросфер энергетических зол

Показатели	Значения
Насыпная плотность, г/см ³	1,87
Пикнометрическая плотность, г/см ³	3,69
Диаметр фракций микросфер, мм	0,20...0,40
Остаточная намагниченность, Тл·см ³ /г	(4,5...5,5)·10 ⁻⁴
Химический состав, мас. %:	
SiO ₂	4,00
Al ₂ O ₃	1,90
Fe ₂ O ₃ + FeO	84,20
CaO	8,40
MgO	1,00
Na ₂ O	0,25
K ₂ O	0,07
TiO ₂	0,18

Экспериментальная часть

Перед проведением термолиза микросферы нагревали до 800 °С (для окисления соединений двухвалентного железа до гематита Fe₂O₃) и выдерживали в муфельной печи 2 ч. Образцы вводили в реакционную массу в количестве от 2,0 до 20,0 мас. %.

Термолиз образцов проводили в герметичном реакторе объемом 10 см³, реактор с помощью специально печи со скоростью 15 °С/мин разогревали до заданной температуры и поддерживали температуру на достигнутом уровне в течение 2 ч, затем быстро охлаждали до 25 °С/мин проточной холодной водой.

Ввиду незначительного объёма исходного сырья и продуктов его термолиза для оценки фракционного состава образцов использовали термогравиметрический метод. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия), позволяющем фиксировать изменения массы образца аналитической пробы с повышением температуры в процессе нагрева до 350 °С со скоростью 10 °С/мин. При температурах до 300...350 °С погрешность метода для подобных объектов не превышает 2,0 %. Результаты термогравиметрического анализа продуктов термолиза и условия проведения экспериментов представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 1 и 2.

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа продуктов термолиза мазута

Пределы выкипания, °С	Потеря массы (%) продуктов крекинга, полученных при температуре, °С			
	350	400	450	500
Исходный мазут				
0...100	0,0	0,0	0,0	4,0
100...150	0,0	0,0	0,0	5,0
150...200	0,0	0,5	0,0	7,0
200...250	0,5	1,0	1,0	10,0
250...300	4,0	4,5	7,0	12,5
300...350	10,0	9,5	15,0	13,0
Мазут с МС (2 мас. %)				
0...100	0,0	0,0	0,0	3,0
100...150	0,0	0,0	0,0	6,5
150...200	0,5	1,0	0,0	8,5
200...250	1,0	2,0	2,0	11,0
250...300	4,0	7,0	8,0	13,5
300...350	10,0	11,0	14,0	15,5

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа продуктов термолиза мазута

Пределы выкипания, °С	Потеря массы (%) продуктов крекинга мазута при 450 °С в присутствии МС в количестве, мас. %			
	2	10	15	20
0...100	0,0	0,0	1,5	2,5
100...150	0,0	3,0	4,0	4,5
150...200	0,0	4,0	5,0	7,5
200...250	2,0	4,5	9,0	9,5
250...300	8,0	7,0	11,5	12,0
300...350	14,0	12,5	12,0	13,5

Примечание: потеря массы исходного мазута составляет при 200...250 °С 0,5 %, при 250... 300 °С 6,0 % и при 300...350 °С 10,0 %

Содержание смол и асфальтенов в полученных продуктах термолиза определяли по стандартной методике [5]. Асфальтены получали осаждением 40-кратным объемом н-гексана. Деасфальтенированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего последовательно экстрагировали в аппарате Соклета на углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы, выделяемые смесью бензол+этанол 1:1.

Из приведённых в табл. 3 и 4 и рис. 1 и 2 данных видно, что в присутствии МС лёгкие фракции, вы-

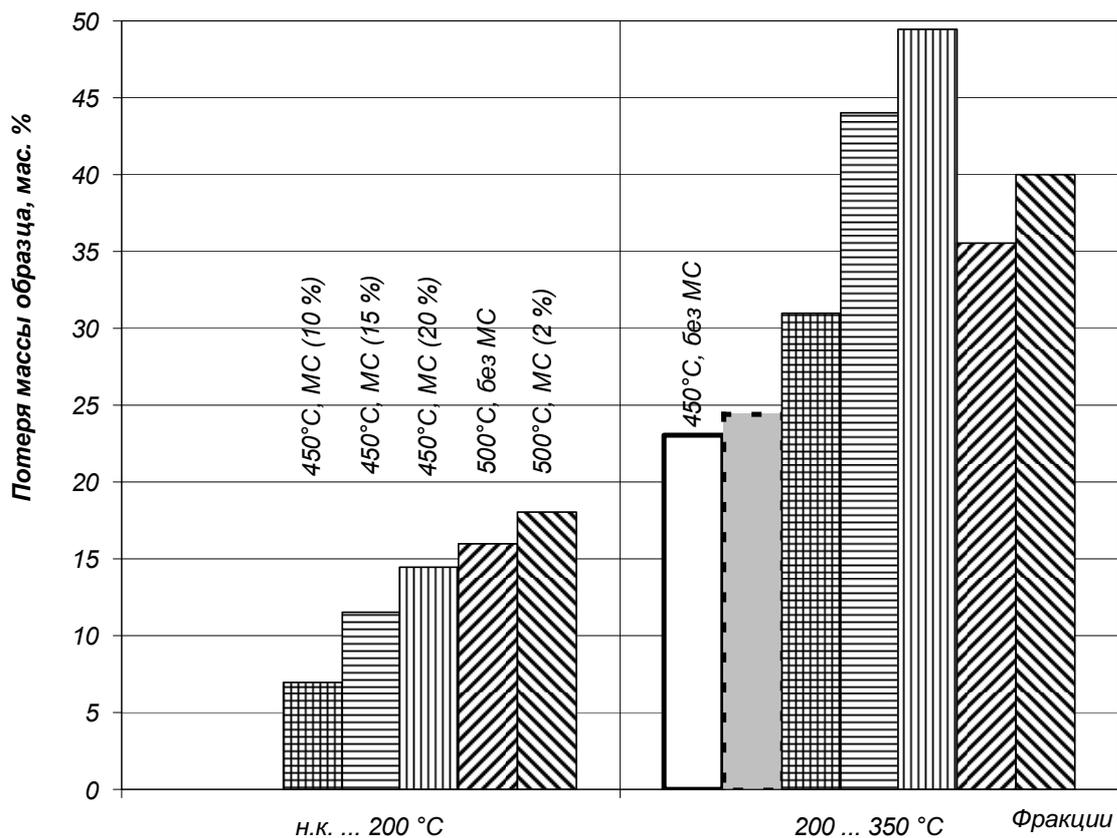


Рис. 1. Количество фракций в продуктах крекинга мазута при 450 и 500 °С

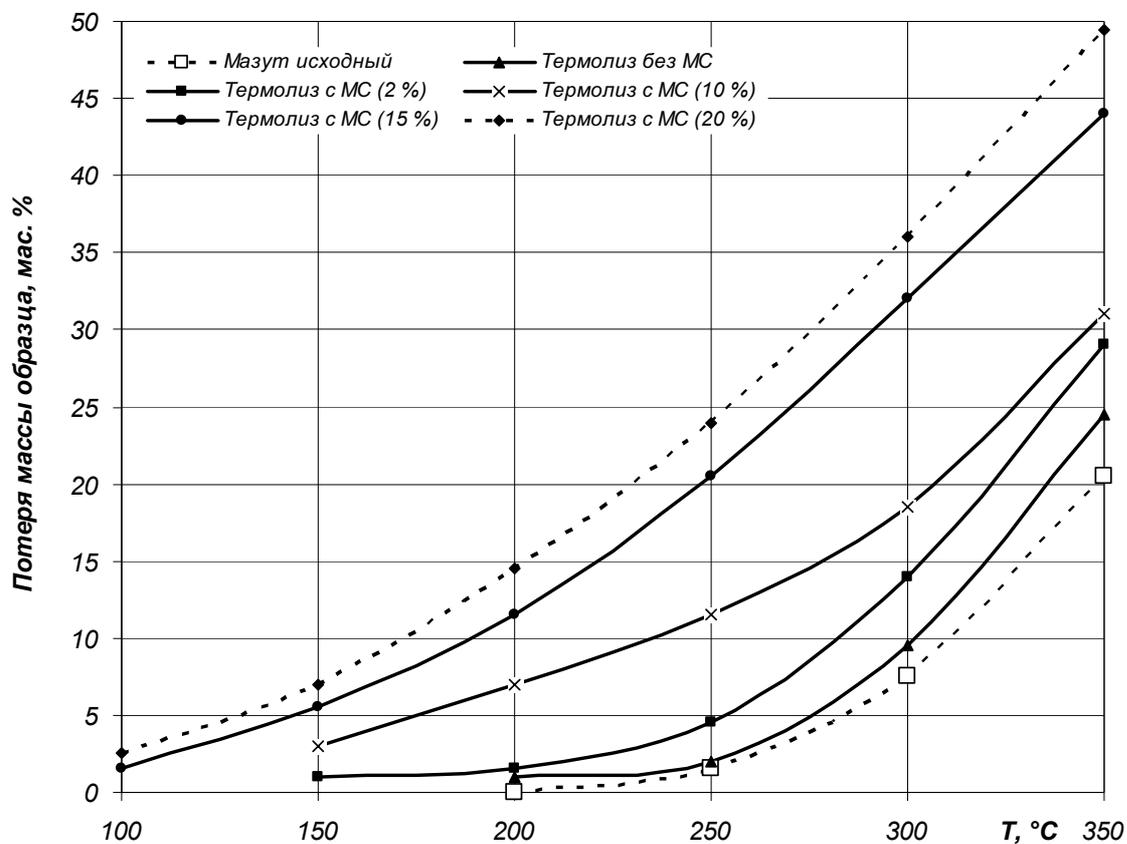


Рис. 2. Кривые потери массы продуктов крекинга мазута при 450 °С (по данным ТГА)

кипяющие до 200 °С, образуются уже при температуре крекинга мазута при 350 °С в количестве 0,5 мас. % и достигает 18,0 мас. % при температуре 500 °С. При крекинге мазута без МС бензиновые фракции образуются в основном при 500 °С.

Таблица 5. Вещественный состав жидких продуктов термолита мазута

Продукты термолита	Термолит при температуре, °С			
	350	400	450	500
	Без МС			
Масла	75,5	76,5	76,0	73,1
н-алканы	–	–	27,9	–
твёрдые парафины	–	–	15,3	–
Смолы	22,2	21,1	19,2	18,2
Асфальтены	2,3	2,4	4,8	8,7
	В присутствии МС (2,0 мас. %)			
Масла	73,0	72,9	72,1	75,5
н-алканы	–	–	28,5	–
твёрдые парафины	–	–	14,5	–
Смолы	24,1	23,4	20,5	14,5
Асфальтены	2,4	2,7	7,4	10,0

Таблица 6. Вещественный состав жидких продуктов термолита мазута при 450 °С в присутствии МС

Продукты термолита	Содержание МС, мас. %			
	2,0	10,0	15,0	20,0
Масла	72,1	78,2	85,1	86,3
н-алканы	–	29,4	–	–
твёрдые парафины	–	14,2	–	–
Смолы	20,5	15,9	12,6	11,5
Асфальтены	7,4	5,7	2,3	2,2

Примечание: вещественный состав исходного мазута: масла – 74,1 мас. % (в том числе н-алканы – 26,4 мас. %, твёрдые парафины – 15,7 мас. %), смолы – 25,5 мас. %, асфальтены – 0,4 мас. %

Эффект увеличения образования дистиллятных фракций до 350 °С проявляется наиболее заметно при температуре крекинга 450 °С в присутствии 10,0 мас. % МС и растёт с повышением температуры и количества введённой добавки. Так, при температуре 450 °С и увеличении количества введенных МС от 2,0 до 20,0 мас. % выход дистиллятных фракций увеличивается соответственно с 24,5 до 64,0 мас. %

Для получения представлений о превращениях компонентов мазута в присутствии МС продукты

термолита были разделены на масла, смолы и асфальтены. Вещественный состав представлен в табл. 5 и 6, из которых видно, что вещественный состав продуктов термолита существенно изменяется в присутствии МС при температурах термолита выше 450 °С в сравнении с составом исходного мазута (см. табл. 1). Крекинг с МС при данных температурах приводит к увеличению выхода масел, снижению содержания смол и твёрдых парафинов, что свидетельствует о более интенсивном протекании крекинга в присутствии МС и деструкции высокомолекулярных компонентов.

Таким образом, показано, что введение магнитных микросфер энергетических зол в качестве активирующей добавки при переработке мазута приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций углеводородов.

Выводы

1. Исследовано влияние добавок магнитных фракций микросфер энергетических зол на термический крекинг мазута в температурном интервале 350...500 °С.
2. Установлено, что ведение микросфер заметно влияет на состав продуктов термолита мазута при температурах крекинга свыше 450 °С. Например, при содержании микросфер 2,0 мас. % и температуре термолита 500 °С выход дистиллятных фракций возрастает с 51,5 до 58,0 мас. %. Одновременно заметно меняется и вещественный состав итогового продукта.
3. Показано, что вещественный и фракционный состав продуктов термолита мазута зависит от количества введенных магнитных фракции, т. е. микросферы увеличивают степень деструкции высокомолекулярных компонентов мазута. При температуре термолита 450 °С и увеличении содержания магнитных фракции от 2,0 до 20,0 мас. % выход дистиллятных фракций увеличивается с 24,5 до 64,0 %, содержание асфальтенов снижается более чем в 3 раза с 7,4 до 2,2 мас. %, а смол и твердых парафинов с 20,5 до 11,5 мас. % и с 15,3 до менее 14,5 мас. % соответственно.

Работа выполнена в рамках совместного интеграционного проекта № 50 СО РАН и АН Монголии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 3. – С. 287–291.
2. Теляшев Э.Г., Журкин О.П., Везиров Р.Р., Ларионов С.Л., Имашев У.Б. Термокаталитическая переработка мазута в присутствии железоксидного катализатора // Химия твердого топлива. – 1991. – № 3. – С. 57–62.
3. Фоменко Е.В., Низов В.А., Аншиц А.Г. и др. Выделение магнитных микросфер постоянного состава из энергетических зол и изучение их физико-химических свойств // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 105–118.

4. Шаронова О.М., Аншиц Н.Н., Оружейников А.И., Акимочкина Г.В., Саланов А.Н., Низовский А.И., Семёнова О.Н., Аншиц А.Г. Состав и морфология магнитных микросфер энергетических зол каменных углей Экибастузского и кузнецкого бассейнов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 673–682.
5. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирлов П.П. и др. Нефтяные смолы и асфальтены // Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 177–264.

Поступила 05.06.2009 г.