

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА

Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: tmurzagaleev@yandex.ru

*Изучен процесс крекинга тяжелой нефти в отсутствие и присутствии цеолитов структурного типа – ZSM-5, морденит,  $\gamma$ ,  $\beta$  – в активной водородной форме. Процесс проводили при температуре 450 °С, давлении 0,5...0,7 МПа и продолжительности реакции 60 и 120 мин. Установлено, что наибольший выход дистиллятных фракций, выкипающих до 350 °С, наблюдается при крекинге нефти с добавкой 7 % цеолита HY в течение 60 мин. Получены и обсуждены данные элементного, группового и вещественного состава продуктов термического и каталитического крекинга тяжелой нефти.*

### **Ключевые слова:**

*Тяжелая нефть, нефтяные фракции, термический и каталитический крекинг, цеолитный катализатор.*

### **Key words:**

*Heavy oil, oil fractions, thermal and catalytic cracking, zeolite catalyst.*

Снижение запасов и объемов добычи маловязких, так называемых «легких», нефтей во многих нефтедобывающих странах, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот нетрадиционных, сравнительно новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь – тяжелых нефтей и природных битумов [1]. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по запасам тяжелых углеводородных ресурсов, которые, по различным оценкам, составляют 6,3...13,4 млрд т [2]. Рост добычи тяжелых нефтей требует повышения эффективности способов их переработки с получением максимально возможного количества светлых нефтепродуктов с улучшенными характеристиками.

Проблема переработки тяжелых нефтей не является новой, однако по-прежнему остается актуальной. На сегодняшний день на российских нефтеперерабатывающих заводах отсутствуют приемлемые технологии переработки тяжелых нефтей, и поэтому предварительно они смешиваются с легкой нефтью или легкими дистиллятами [3]. Переработка высоковязких нефтей очень затруднительна, энергоемка и, как следствие, во многих случаях низкорентабельна и даже убыточна [4]. В настоящее время наиболее распространенными являются каталитические процессы углубленной переработки нефти, однако они не обеспечивают достаточно эффективные технико-экономические показатели при переработке тяжелых видов сырья. Одна из проблем их переработки связана с высоким содержанием высокомолекулярных соединений – смол, асфальтенов и полинафтоаренов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов. Количество смол и асфальтенов в тяжелых нефтях и нефтяных остатках определяет свойства их дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в условиях крекинга. Эти соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации

и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы. В связи с этим получение из тяжелого нефтяного сырья более легкой нефти с уменьшенным содержанием смол, асфальтенов и гетеросоединений является одной из важнейших задач нефтеперерабатывающей промышленности [5–7].

Целью данной работы являлось исследование активности цеолитов различного структурного типа в процессе крекинга тяжелой нефти и оценка их влияния на выход светлых нефтяных фракций.

В качестве объекта исследований использовалась усинская нефть, относящаяся по своим свойствам к тяжелому углеводородному сырью: плотность – 966,7 кг/м<sup>3</sup>, вязкость – 3852,39 мм<sup>2</sup>/с, содержание смол – 18,0 %, асфальтенов – 8,1 %, серы – 1,98 %, количество фракции, выкипающей до 200 °С, составляет 5,0 %, а до 350 °С – 33,0 %.

Процесс крекинга нефти проводили в стальном реакторе объемом 10 см<sup>3</sup> в периодическом режиме в среде азота при температуре 450 °С и давлении 0,5...0,7 МПа. Продолжительность эксперимента составляла 60 и 120 мин. В качестве катализаторов использовались цеолиты различного структурного типа – ZSM-5, морденит (M),  $\gamma$ ,  $\beta$  – в активной водородной форме. Эффективность действия катализаторов оценивали по увеличению выхода светлых фракций (выкипающих до 350 °С), определяемого по потере массы образцов методом дериватографического анализа. Анализ состава газообразных продуктов крекинга нефтяного сырья проводили газохроматографическим методом. Для определения состава бензиновых фракций использовали газожидкостную хроматографию, а для определения вещественного анализа – колоночную хроматографию. Количество углерода и водорода в образцах определяли методом сжигания.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что в процессе крекинга нефти с катализаторами и без них образуются газообразные и жидкие продукты (легкий и средний дистиллят), а также остаток (фракция >350 °С). После термокрекинга исходной

нефти в течение 60 мин происходит повышение выхода светлых фракций, а при увеличении времени термообработки до 120 мин наблюдается значительный рост выхода бензиновой фракции и побочных продуктов – газа и кокса (7,8 и 10,5 %, соответственно). Наибольшее количество легкого и среднего дистиллята содержится в жидком продукте крекинга нефти, полученном в присутствии цеолита HУ в течение 60 мин реакции, и составляет соответственно 17,0 и 37,2 %.

**Таблица 1.** Фракционный состав исходной нефти и продуктов крекинга нефти в отсутствие и присутствии цеолитов\*

Образцы**	Количество катализатора, мас. %	Продолжительность процесса, мин	Содержание, мас. %				
			Газ	Кокс	Фракции, °С		
					<200	200...350	>350
Исходная нефть	–	–	–	–	5,0	28,0	67,0
Без катализатора	–	60	6,7	2,0	13,5	33,2	44,6
Без катализатора	–	120	7,8	10,5	34,6	22,1	25,0
С HZSM-5	10	60	7,0	2,0	14,5	35,5	41,0
С НМ			2,0	1,7	15,5	36,2	44,6
С β			4,0	1,5	15,0	34,0	45,5
С HУ			4,2	1,0	17,0	37,2	40,6

\*HZSM-5 – цеолит типа пентасила в H-форме, НМ – морденит в H-форме, β – цеолит типа Бета в H-форме, HУ – цеолит Y в H-форме.

\*\*Исходное нефтяное сырье и продукты его термического и каталитического крекинга.

Сравнительно низкая активность цеолитов типа ZSM-5, морденита и β в процессе крекинга нефти обусловлена, по-видимому, относительно небольшим диаметром их пор (соответственно: 5,5; 5,6; 6,5 Å), в которые не могут проникнуть крупные молекулы углеводородов исходного сырья, в результате уменьшается доля доступной активной поверхности катализатора. Использование в процессе крекинга нефти цеолита HУ позволяет получить наибольший выход светлых фракций и наименьший выход побочных продуктов – газа и кокса, что связано с более высоким диаметром его пор (7,4 Å) и, следовательно, доступностью части объемных активных центров этого цеолита для высокомолекулярных компонентов нефтяного сырья.

Добавка к нефти различного количества цеолита HУ приводит к значительному изменению выхода светлых фракций, газа и кокса, что видно из приведенных в табл. 2 данных. Так, при содержании в нефти 1, 3 и 5 % цеолита HУ наблюдается наибольший выход бензиновой фракции, газа и кокса, а при его содержании 7, 9 и 10 % – наибольший выход дизельной фракции и наименьший выход газа и кокса. Наибольшее количество светлых фракций (55,2 %) и сравнительно низкое количество газа и кокса образуется при добавке к нефти 7 % цеолита HУ и продолжительности времени реакции 60 мин. Сравнение продуктов кре-

кинга нефти при добавке 7 % цеолита HУ и продолжительности процесса 60 и 120 мин показывает, что увеличение времени реакции приводит к существенному росту образования побочных продуктов – газа (25,0 %) и кокса (29,0 %), и уменьшению выхода светлых фракций (36,2 %).

**Таблица 2.** Выход продуктов крекинга нефти, образующихся в присутствии различного количества цеолита HУ

Количество цеолита, мас. %	Продолжительность процесса, мин	Содержание, мас. %				
		Газ	Кокс	Фракции, °С		
				<200	200...350	>350
0	60	6,7	2,0	13,5	33,2	44,6
1	60	13,0	16,0	31,5	18,2	21,3
3	60	10,6	15,8	32,0	18,9	22,7
5	60	8,5	16,5	33,5	19,8	21,7
7	60	2,5	2,5	23,9	31,3	39,8
9	60	2,5	2,0	22,5	27,5	45,5
10	60	4,2	1,0	17,0	37,2	40,6
0	120	7,8	10,5	34,6	22,1	25,0
7	120	25,0	29,0	26,1	10,1	9,8

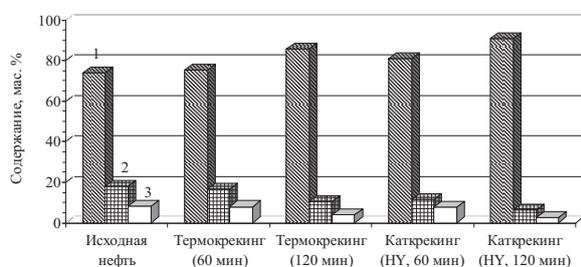
Исследования состава газообразных продуктов крекинга нефти показали, что в продуктах каталитического крекинга содержится существенно больше низших олефинов (4,7 %) – пропилена, бутенов и пентенов, и меньше алканов C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> (93,0 %) по сравнению с газовой фазой, образующейся при термокрекинге (табл. 3). Кроме этого, можно отметить высокое содержание алканов изостроения (14,1 %) и заметное количество водорода (1,0 %) в газообразных продуктах, образующихся при крекинге нефти в присутствии катализатора, что свидетельствует о протекании реакций дегидрирования и перераспределения водорода.

На рис. 1 приведены результаты исследований вещественного состава исходной нефти и продуктов ее термического и каталитического крекинга при продолжительности процесса 60 и 120 мин. Содержание масел в жидком продукте термического и каталитического крекинга увеличилось, а количество смол и асфальтенов уменьшилось по сравнению с их содержанием в исходной нефти. В продуктах термического и каталитического крекинга нефти при продолжительности реакции 60 мин количество асфальтенов практически одинаково, больше масел и меньше смол присутствует в продукте, полученном при каталитическом крекинге. По-видимому, в процессе каталитического крекинга происходит превращение смол в масла, асфальтены не претерпевают изменений, а при термокрекинге наблюдается частичная деструкция смол в масла с отрывом боковых цепочек от ароматических колец их конденсированных структур.

В продуктах термического и каталитического крекинга нефти при продолжительности процесса 120 мин значительно уменьшается содержание смол и асфальтенов и увеличивается количество масел, что связано, по-видимому, не только с превращением смол и асфальтенов в масла, но и с повышенным образованием кокса.

**Таблица 3.** Состав газообразных продуктов крекинга нефти в отсутствие и присутствии катализатора (7,0 % цеолита НУ) при температуре 450 °С, давлении 0,5...0,7 МПа и продолжительности процесса 60 мин

Продукт	Концентрация, мас. %	
	Без катализатора	С катализатором
H <sub>2</sub>	0,1	1,0
CO <sub>2</sub>	2,6	1,3
CH <sub>4</sub>	39,3	25,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	26,4	11,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,3	0,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	21,8	26,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,5	2,8
и-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,4	13,7
н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,6	13,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	–	0,8
и-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	–	0,4
н-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	–	2,5
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	–	1,0



**Рис. 1.** Вещественный состав жидких продуктов при термическом и каталитическом крекинге нефти: 1) масла; 2) смолы; 3) асфальтены

В продукте каталитического крекинга нефти, образующегося за 120 мин реакции, смол и асфальтенов содержится меньше (9,1 %), чем при термокрекинге (14,5 %), что связано с высокой активностью катализатора в процессах деструкции и коксообразования.

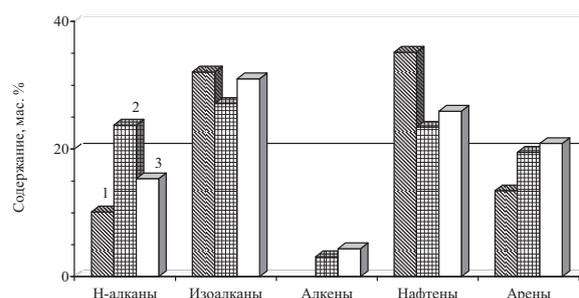
**Таблица 4.** Элементный состав жидких продуктов термического и каталитического крекинга нефти (температура 450 °С, давление 0,5...0,7 МПа)

Образец	Содержание, мас. %				Соотношение Н/С
	Углерод	Водород	Сера	Другие элементы	
Исходная нефть	84,94	11,98	1,98	1,10	1,69
Термокрекинг (60 мин)	84,99	11,65	1,87	1,49	1,64
Термокрекинг (120 мин)	83,82	9,68	1,55	4,95	1,39
Каталитический крекинг (цеолит НУ, 60 мин)	84,94	11,53	1,72	1,81	1,63
Каталитический крекинг (цеолит НУ, 120 мин)	83,91	9,36	1,38	5,35	1,34

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что элементный состав и соотношение Н/С жидкого продукта термического и каталитического крекинга нефти при продолжительности процесса 60 мин изменяется незначительно по сравнению с ее исходным составом. Это свидетельствует о том, что

имеет место лишь перераспределение углерода и водорода в продукте с образованием более низкомолекулярных соединений. При увеличении продолжительности процессов термического и каталитического крекинга нефти до 120 мин наблюдается снижение соотношения водорода к углероду и уменьшение количества углерода и водорода в жидком продукте, что связано с повышенным газо- и коксообразованием.

Прямогонная бензиновая фракция исходной нефти и бензиновые фракции продуктов ее термического и каталитического крекинга существенно отличаются по групповому углеводородному составу (рис. 2).



**Рис. 2.** Групповой углеводородный состав прямогонных бензиновых фракций (<180 °С) исходной нефти (1) и жидкого продукта термического (2) и каталитического (3) крекинга нефти

В полученных бензиновых фракциях содержится больше н-алканов и ароматических углеводородов, присутствуют алкены, и ниже концентрация изоалканов и нафтенов. Октановые числа бензиновых фракций продуктов каталитического и термического крекинга нефти составляют 72 и 71, соответственно, это на 6–7 пунктов выше, чем для прямогонной бензиновой фракции исходной нефти. Отличие в механизме превращения углеводородов нефти в процессах термического и каталитического крекинга отражается в различном составе получаемых бензинов. В бензине продукта термокрекинга нефти содержится существенно больше алканов нормального строения и несколько меньше изоалканов, аренов, алкенов и нафтенов, чем в бензине жидкого продукта каталитического крекинга. При каталитическом крекинге нефти на цеолите НУ основными реакциями превращения углеводородов являются крекинг, дегидрирование, изомеризация и ароматизация, а при термическом крекинге – разрыв связи С–С и поликонденсация.

Таким образом, использование цеолитного катализатора позволяет значительно увеличить содержание светлых фракций в продуктах крекинга тяжелой нефти и повысить их качество. В то же время требуется довольно высокий расход катализатора на единицу объема перерабатываемой нефти, поэтому необходимо продолжить поиск более эффективных каталитических систем или иных интенсификаторов крекинга тяжелых нефтяных компонентов (например, доноров водорода и добавок) и осо-

бенно высококонденсированных соединений – смол, асфальтенов, полинафтоаренов и др.

#### Выводы

1. Использование цеолита НУ в крекинге тяжелой нефти позволяет получить более высокий выход светлых фракций по сравнению с применением цеолитов других структурных типов и термокрекинга. Наибольший их выход наблюдается при добавке к нефти цеолита НУ в количестве 7 %, времени реакции 60 мин, температуре 450 °С и давлении 0,5..0,7 МПа.
2. При каталитическом превращении компонентов тяжелой нефти протекают реакции, приво-

дящие к образованию продуктов с меньшим содержанием смол и большим количеством масел, чем в продуктах, образующихся при термическом крекинге нефти.

3. В бензиновых фракциях продуктов каталитического крекинга нефти содержится значительное количество высокооктановых компонентов – изоалканов и аренов, и они характеризуются более высокими показателями октанового числа, чем бензиновые фракции продуктов термокрекинга и прямогонная бензиновая фракция исходной нефти.

*Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 73.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромышленное дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
2. Брагинский О.Б. Мировой нефтегазовый комплекс. – М.: Наука, 2004. – 605 с.
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
4. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.

5. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
6. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
7. Василенко В.В., Калугин В.М., Польшисарян Т.Г. К переработке тяжелых нефтей Татарстана // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 5. – С. 3–5.

*Поступила 04.05.2011 г.*

УДК 665.66

## УДАЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ КОМБИНАЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ

К.Б. Кривцова, Е.Б. Кривцов, А.К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск  
E-mail: john@ipc.tsc.ru

*Представлены результаты процесса окислительного обессеривания (комбинация окисления с последующей экстракцией) прямогонной дизельной фракции с высоким исходным содержанием серы. Показаны характерные изменения группового состава получаемых продуктов. Установлены закономерности изменения индивидуального состава сернистых соединений и различных углеводородов, происходящие при окислении образца и последующей экстракционной очистке полученных продуктов.*

#### Ключевые слова:

*Сернистые соединения, окисление, жидкостная экстракция, дизельная фракция, диметилформамид, ацетонитрил.*

#### Key words:

*Sulfur compound, oxidation, liquid extraction, diesel fraction, dimethylformamide, acetonitrile.*

#### Введение

С 2005 г. в странах Европы использовалось моторное топливо с содержанием серы не более 50 ppm, а с января 2009 г. допускаются к использованию топлива с содержанием серы до 0,001 мас. % [1]. В России стандарт ЕВРО-3 (содержание серы не более 0,035 мас. %) начал действовать с января 2009 г., а ЕВРО-4 (0,005 мас. % серы) – с января 2010 г. [2]. По данным главного управления стратегического развития и инвестиционного анализа ОАО «ЛУКОЙЛ», производство дизельного топли-

ва стандарта Евро-4 и Евро-5 к 2017 г. в России увеличится более чем в 2 раза по сравнению с 2009 г., а потребность в современных катализаторах гидроочистки возрастет в 3...4 раза. Повышение затрат на производство малосернистого топлива обусловлено увеличением парциального давления водорода в системе и снижением производительности установок [3–5]. Полагают [6], что улучшением катализаторов [7, 8] и аппаратуры, оптимизацией технологических процессов можно получить моторное топливо, удовлетворяющее самым