

ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА С РАСТИТЕЛЬНЫМ МАСЛОМ

Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: н.с., К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: logacheva_dasha@list.ru

THERMAL CONVERSION OF PETROLIUM REDIDUE WITH VEGETABLE OIL

D.N. Logacheva, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: researcher K.B. Krivtsova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: logacheva_dasha@list.ru

***Abstract.** Combined conversion of the petroleum residue produced from highly paraffinic heavy oil of the Usinsk oil field and unrefined vegetable oil. Vegetable oil is used to increase the yield of light distillates due to its structure. Conclusions are drawn on the composition of the products, depending on the amount of oil.*

Введение. В связи с истощением запасов лёгкой нефти возникает вопрос о более глубоком вовлечении тяжелого сырья в процесс переработки. Увеличение выхода светлых нефтепродуктов из нефти можно достигнуть с помощью деструктивных процессов переработки, таких, как гидрокрекинг, каталитический и термический крекинг, воздействие на сырье внешних источников энергии разной природы и тд [1]. Для данных методов переработка тяжелого нефтяного сырья (ТНС) является очень затруднительной из-за содержания высокомолекулярных соединений — смол и асфальтенов. Смолисто-асфальтовая часть в своем составе содержит металлы и гетероатомные соединения, которые выступают в роли каталитических ядов, в процессах переработки. Еще одним отрицательным качеством ТНС является склонность к конденсации и коксообразованию, что затрудняет использование традиционных процессов переработки тяжелых остатков. Именно поэтому в настоящее время актуальным становится вопрос об использовании новых нетрадиционных методов переработки: использование плазмы, озонолиз, электромагнитное воздействие на реакцию смесь и использование различных возобновляемых материалов, таких как биомасса[2]. Растительное масло считается биомассой с рядом преимуществ: низкая себестоимость, доступность и, конечно, возобновляемость.

Цель работы — изучить влияние, которое оказывает растительное масло на выход продуктов при добавлении его к ТНС в процессе термического крекинга.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были выбраны мазут тяжелой нефти Усинского месторождения и нерафинированное подсолнечное масло (НПМ), физико-химические характеристики которых представлены в таблице 1 и таблице 2.

Для того, чтобы иметь представления о продуктах превращения мазута, сначала проводили крекинг без добавления масла. Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см³, оснащённом термопарой, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали сырьё, продували аргоном

(для исключения попадания кислорода воздуха) и герметично закрыли. Эксперименты проводили при температуре 450 °С в течение 2 ч.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исходной нефти и полученного из него мазута

Показатели	Усинская нефть	
	исходная	мазут
Плотность, кг/м ³	966,7	976,5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	827,0	- *
Температура застывания, °С	- 14,0	82,0
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	365	620
Элементный состав, мас. %:		
С	84,94	85,42
Н	11,98	10,28
S	1,98	2,41
N	0,63	0,71
О	0,47	1,18
Н/С	1,68	1,43
Содержание, мас. % :		
- n-алканов	1,27	1,72
- твёрдых парафинов	1,24	1,62
Компонентный состав, мас. %:		
- масел	73,9	54,5
- смол силикагелевых	18,0	37,0
- асфальтенов	8,1	8,5
Начало кипения, °С	140	350

*-вязкость не определяли, так как при данной температуре нет свободного истечения

После проведения термоллиза и охлаждения автоклава до 25 °С газообразные продукты собирались в пробоотборник, жидкие и твердые продукты помещались в бюкс. После проводили крекинг мазута тяжелой нефти с добавкой НПМ в количестве 2% от массы при тех же условиях. Затем, для газообразных продуктов проводился хроматографический анализ с помощью хроматографа Кристалл-5000.

Результаты. Хроматографический анализ газов представлен в таблице 3.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов

Газ	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти, молярная доля	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти+ 2% мас. НПМ, молярная доля
H ₂	8,837	2,526
CH ₄	49,730	63,965
CO ₂	2,064	5,193
C ₂ H ₄	0,188	0,048
C ₂ H ₆	13,992	22,412

Продолжение Таблицы 3

Газ	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти, молярная доля	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти+ 2% мас. НПМ, молярная доля
C ₃ H ₆	0,000	0,001
C ₃ H ₈	5,512	15,180
i-C ₄ H ₁₀	0,747	1,945
C ₄ H ₈	0,000	0,000
n-C ₄ H ₁₀	1,158	4,221
C ₅ H ₁₀	0,012	0,001
i-C ₅ H ₁₂	0,321	0,842
n-C ₅ H ₁₂	0,224	0,882

Из данных хроматографического анализа можно увидеть тенденцию к увеличению выхода алканов и алкенов C₁ – C₅, а также увеличение концентрации CO₂, что подтверждает механизм разложения НРМ в ходе процесса крекинга, а также разрушение смолисто-асфальтовых веществ. Состав жидких продуктов крекинга определяли с помощью вещественного анализа по ГОСТ 11858-66, используя в качестве растворителей гексан, хлороформ и смесь этиловый спирт : бензол (1:1). Продукты термолитиза выгружали из реактора с помощью гексана для осаждения асфальтенов. Смолы, асфальтены и масла разделяли в аппарате Сокслета. В первую очередь выделяли мальтены с помощью гексана, с последующей экстракцией смол и масел при помощи смеси этиловый спирт : бензол (1:1) и гексана соответственно. Результаты анализа после проведения крекинга мазута тяжелой нефти и мазута тяжелой нефти с добавкой (+2%масс. НПМ) можно увидеть в таблице 4.

Таблица 4

Результаты вещественного анализа

Компонент	Мазут тяжелой нефти		Мазут тяжелой нефти +2% НПМ	
	г, г.	% мас.	г, г.	% мас.
Газ	0,75	12,41	0,78	13,31
Масла	3,03	50,41	3,19	54,27
Смолы	0,31	5,03	0,26	4,44
Асфальтены	0,55	9,13	0,42	7,10
Твёрдые	1,38	23,02	1,23	20,88

Закключение. При совместном термолитизе НПМ и мазута существенно меняется выход всех компонентов. Видно, что увеличивается выход газа и масел, уменьшается выход смол, асфальтенов и твердых компонентов. Это связано с тем, что компоненты растительного масла, образующиеся во время термолитиза, инициируют деструкцию смол и затрудняют образование асфальтенов и твёрдых продуктов. С увеличением массы масляной добавки будет наблюдаться увеличение глубины конверсии мазута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзаев Х.Х. Каталитическая переработка тяжелого углеводородного сырья с предварительным электромагнитным воздействием: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2015. – 5 с.
2. Морозов М.А. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск, 2019. – 5 с.