

УДК 665.7.032.57 : 665.775

DOI: 10.15372/KhUR20170106

Состав масел продуктов крекинга высокосернистого природного битума в различных условиях

Е. Б. КРИВЦОВ, Н. Н. СВИРИДЕНКО, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия**E-mail: john@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Исследован состав сернистых соединений масел высокосернистого природного битума Ашальчинского месторождения (Россия) и продуктов его термокрекинга в различных условиях. Показано, что в зависимости от условий термообработки значительно изменяется газо- и коксообразование, состав жидких продуктов крекинга и содержание в них серы. Крекинг битума в реакторе-автоклаве приводит к незначительному снижению содержания гомологов бензотиофена в составе масел, продукты обогащаются производными дибензотиофена. Крекинг битума в проточном реакторе позволяет снизить содержание в жидких продуктах крекинга гомологов бензотиофена на 37 отн. %, а гомологов дибензотиофена – на 72 отн. %.

Ключевые слова: природный битум, крекинг, смолы, асфальтены, сернистые соединения

ВВЕДЕНИЕ

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжелых нефтей и природных битумов значительно превышают запасы легких и оцениваются более чем в 810 млрд т. Наиболее крупными запасами располагают Канада и Венесуэла, значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай [1]. Наиболее актуальным направлением совершенствования технологий переработки нефти является увеличение глубины переработки нефти и значительное повышение выхода товарных нефтепродуктов – высококачественных топлив и химических веществ для нефтехимического синтеза.

Сегодня, несмотря на множество технологий и вариантов конверсии тяжелых нефтяных остатков (ТНО) и природных битумов, их добыча, транспортировка, переработка и

доведение до товарного состояния нерентабельны вследствие высоких капитальных затрат, стоимости водорода и быстроты отравления (осмоление и коксование) активной поверхности катализатора. Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтовых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, повышенной коксуемостью. Высокие плотность и вязкость значительно увеличивают себестоимость их добычи и делают практически невозможной транспортировку по существующим нефтепроводам [2–6]. Экономически обоснованные добыча и переработка тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов возможны только благодаря новым эффективным технологиям [7–12]. В этой связи знание состава, строения и свойств серо-содержащих соединений природного битума имеет важное научное значение, поскольку позволяет перейти к изучению закономерностей их распределения, разработать более совершенные приемы извлечения отдельных

групп сернистых соединений для практического использования [13–15].

Цель данной работы – установление основных направлений трансформации высокомолекулярных компонентов и серосодержащих соединений (СС) масел битума Ашальчинского месторождения в процессе термокрекинга в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования служил природный битум Ашальчинского месторождения (Россия, Республика Татарстан), который характеризуется высоким содержанием серы (4.74 мас. %), азота (1.00 мас. %) и высокомолекулярных компонентов (32.4 мас. %, из них смолы – 26.2, асфальтены – 6.2 мас. %; массовая доля масел равна 67.7 %, серы в маслах содержится 3.7 мас. %. Отношение Н/С (степень водородонасыщенности) в объекте исследования составляет всего 1.52 (для нефтей этот показатель в среднем равен 1.7–1.9). Температура начала кипения (н. к.) битума равна 109 °С. Суммарное содержание дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С, не превышает 33 мас. % (с температурой от н. к. до 200 °С – 4.6 мас. %, 200–360 °С – 27.9 мас. %).

Термокрекинг битума

Крекинг битума в стационарных условиях проводили в автоклаве вместимостью 12 см³. Масса битума, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Крекинг проводили при температуре 450 °С, продолжительность 60, 100 и 120 мин. При проведении экспериментов фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленным к крекингу. После проведения термической обработки природного битума выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. После отделения продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разность между массой реактора до эксперимента и после определялась как масса твердых продуктов (кокс).

Крекинг битума в проточном режиме проводился на каталитической установке в условиях повышенных давлений (производитель ЗАО “Катакон”, Новосибирск) в среде азота при температуре 450 °С и давлении 20, 40 и 60 атм (скорость подачи газа 10 см³/ч). Проточный реактор ($d = 15.0$ мм) заполнялся кварцевой крошкой размером 0.5–1.0 мм, объем загружаемой крошки составлял 10 см³ с целью уменьшения рабочего объема реактора и увеличения поверхности крекинга. Сырье в реактор подавалось с помощью жидкостного дозирочного насоса Gilson-305, скорость подачи сырья составила 0.5 и 1.0 ч⁻¹. Жидкие продукты крекинга собирались в сепараторе высокого давления. В процессе крекинга отбирались газообразные продукты.

Определение фракционного состава

Фракционный состав жидких продуктов термической деструкции битума определяли по данным термогравиметрического анализа. Его проводили в воздушной среде на дериватографе Q-1000 фирмы MOM (Венгрия), который позволяет фиксировать потерю массы образца аналитической пробы с повышением температуры до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Определение вещественного состава

Вещественный состав исходного битума и продуктов крекинга устанавливали по традиционной схеме: сначала определяли содержание асфальтенов в образце “холодным” методом Гольде. Затем адсорбционным способом определяли концентрацию смол в полученных мальтенах. С этой целью анализируемый продукт наносили на активированный силикагель АСК, помещали смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью (1 : 1).

Определение содержания серы

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного

анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан S” (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы составлял 0.002–5 %.

Определение группового состава сернистых соединений масел

Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили на хроматографе “Кристалл-2000М” с кварцевой капиллярной колонкой размером 25 м × 0.22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 °С/мин. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания индивидуальных соединений (ди-*n*-гексилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также привлекая литературные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследован состав исходного битума и жидких продуктов термокрекинга в различных условиях. Установлено, что увеличение продолжительности крекинга битума в реак-

торе-автоклаве приводит к деструкции преимущественно смолистых компонентов. При термическом воздействии на битум Апшальчинского месторождения в течение 60 мин образуются газ (0.4 мас. %) и кокс (1.1 мас. %). Выход масел и асфальтенов возрастает на 2.8 и 1.2 мас. % соответственно, а содержание смол снижается на 5.5 мас. % (табл. 1). Термообработка битума в течение 100 мин приводит к увеличению деструкции смолистых компонентов, суммарный выход газа и кокса возрастает практически в два раза. Увеличение продолжительности процесса до 120 мин приводит к глубокой деструкции смол и образованию значительного количества газа и кокса. Оптимальная продолжительность крекинга составила 100 мин: за это время содержание масляных компонентов выросло на 2.6 % при суммарном выходе газа и кокса в 2.8 мас. %, при этом деструкция высокомолекулярных компонентов составила 21 отн. %.

Крекинг исходного битума при температуре 450 °С и продолжительности 60 мин приводит к увеличению количества фракций с температурой кипения до 200 и 200–360 °С на 3.1 мас. % каждой, что указывает на протекание деструктивных процессов в реакционной среде. При дальнейшем увеличении продолжительности крекинга выход дистиллятных фракций не повышается, при этом незначительно снижается температура н. к. жидких продуктов крекинга.

ТАБЛИЦА 1

Состав продуктов крекинга битума в различных условиях

Условия крекинга	$T_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	Фракционный состав, мас. %			Состав продуктов, мас. %					
		Температура н. к., °С			Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Кокс	
		<200	200–360	>360						
Битум исходный	109	4.6	27.9	67.5	0.0	67.6	26.2	6.2	0.0	
Реактор-автоклав										
60 мин	113	7.7	31.0	59.8	0.4	70.4	20.7	7.4	1.1	
100 мин	106	7.7	30.1	59.4	1.0	70.2	19.7	7.3	1.8	
120 мин	103	8.3	29.6	56.1	2.6	68.9	18.0	7.1	3.4	
Проточный реактор										
60 атм, 1 ч ⁻¹	98	18.1	32.7	47.3	0.3	73.5	14.5	6.5	5.2	
40 атм, 1 ч ⁻¹	84	20.1	29.9	40.9	4.1	75.8	9.9	5.2	5.0	
20 атм, 1 ч ⁻¹	75	21.6	26.3	38.4	9.2	69.9	9.2	5.9	4.7	
60 атм, 0.5 ч ⁻¹	69	26.0	28.4	27.7	11.5	62.1	10.9	5.4	10.1	
40 атм, 0.5 ч ⁻¹	61	29.2	25.7	20.7	12.8	66.9	9.6	1.8	8.9	
20 атм, 0.5 ч ⁻¹	45	43.1	18.3	15.8	19.2	69.9	4.3	3.0	3.6	

По составу продукты крекинга битума в проточной установке значительно отличаются от продуктов крекинга в реакторе-автоклаве. Установлено, что при уменьшении давления (с 60 до 20 атм, скорость подачи сырья 1.0 ч^{-1}) значительно растет выход низкомолекулярных продуктов деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов (дистиллятных фракций и газа), при этом содержание кокса в продуктах падает. Максимальное содержание масел отмечено при давлении 40 атм; дальнейшее уменьшение давления до 20 атм приводит к деструкции 5.9 мас. % масел и к образованию дополнительных количеств газообразных и коксоподобных продуктов крекинга. По сравнению с исходным битумом содержание масел в жидких продуктах крекинга возрастает, смолисто-асфальтеновых компонентов снижается более чем на 35 отн. % при давлении 60 атм и свыше 50 отн. % – при давлениях 20–40 атм.

Крекинг битума в проточном реакторе (20–60 атм, скорость подачи сырья 1.0 ч^{-1}) позволяет значительно снизить температуру н. к. жидких продуктов крекинга (на $34 \text{ }^\circ\text{C}$). Установлено, что максимальное увеличение выхода дистиллятных фракций (температура начала кипения $360 \text{ }^\circ\text{C}$) фиксируется при давлении 60 атм и составляет 18.3 мас. %. Уменьшение давления в реакторе до 40 атм приводит к дополнительному приросту легкокипящих фракций на 17.5 мас. %. При давлении 20 атм наблюдается прирост бензиновых фракций на 17.0 мас. % и снижение содержа-

ния дизельных фракций (на 1.6 мас. %) вследствие деструкции части масел и образования дополнительного количества газа.

Уменьшение скорости подачи сырья до 0.5 ч^{-1} оборачивается более длительным пребыванием сырья в реакторе (продолжительностью термообработки) и, как следствие, значительно увеличивает глубину крекинга всех компонентов исходного битума. С понижением давления от 60 до 40 атм интенсифицируется образование газа (с 11.5 до 12.8 %) и масел (с 62.9 до 66.9 %), идет глубокая деструкция смол (остаточное содержание 9.6 мас. %), а также уменьшается количество асфальтенов и кокса в продуктах. Снижение давления до 20 атм изменяет направленность реакций деструкции высокомолекулярных компонентов битума в сторону образования значительного количества низкомолекулярных компонентов – газа (19.2 мас. %) и бензиновой фракции (43.1 мас. %). Содержание смол и асфальтенов уменьшается на 84 и 52 отн. %, а содержание масел увеличилось на 2.3 мас. %.

При скорости подачи сырья 0.5 ч^{-1} и давлении 60 атм растет содержание фракций с температурой кипения до 200 и $200\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$ в составе жидких продуктов крекинга на 21.4 и 0.5 мас. % соответственно по сравнению с исходным битумом. Снижение давления до 40 атм сопровождается снижением температуры н. к. продуктов на $48 \text{ }^\circ\text{C}$ и к увеличению содержания бензиновых фракций (на 24.6 мас. %). Напротив, содержание дизельных фракций уменьшается на 2.2 мас. %. Температура

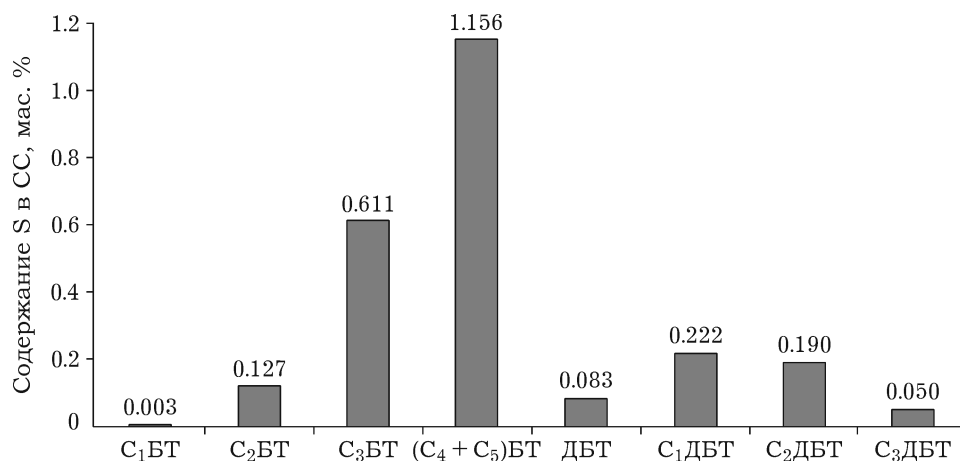


Рис. 1. Групповой состав СС масел асфальтинского битума.

н. к. жидких продуктов крекинга при 20 атм составляет всего 45 °С, наблюдается максимальный выход фракций с температурой н. к. 200 °С (43.1 мас. %), обусловленный глубоким крекингом смолисто-асфальтовых компонентов и керосино-газойлевых фракций битума. Таким образом, увеличение скорости подачи сырья и давления замедляет реакции крекинга высокомолекулярных компонентов битума с образованием дистиллятных фракций.

Состав сернистых соединений масел исходного битума представлен на рис. 1. В маслах ашальчинского битума преобладают замещенные бензотиофены (БТ). С увеличением степени замещенности содержание гомологов БТ увеличивается, а дибензотиофенов (ДБТ) снижается. Содержание сульфидной серы (определялось по разности) составляет 1.26 мас. %.

На основании хроматографических данных по содержанию гомологов БТ и ДБТ в исходном битуме и продуктах крекинга в различных условиях произведен расчет группового состава СС (сера общая, сера в маслах, Σ БТ, Σ ДБТ) выделенных масел (табл. 2). В маслах ашальчинского битума содержится 78 отн. % от общего количества серы в составе сырья, в том числе сульфидной серы – 1.26 мас. %. Установлено, что крекинг природного битума в реакторе-автоклаве приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах крекинга и маслах (на 14 отн. %). Увеличение про-

должительности термокрекинга битума с 60 до 120 мин способствует незначительному увеличению обессеривания жидких продуктов крекинга. Содержание гомологов БТ практически не изменяется, гомологов ДБТ снижается, но превосходит таковое в исходном битуме. Вероятно, молекулы смол этого битума содержат атомы серы преимущественно в составе дибензотиофеновых структур, которые при крекинге попадают в масла. Снижение содержания гомологов ДБТ при увеличении продолжительности термокрекинга битума, возможно, обусловлено их участием в протекающих реакциях конденсации соединений по маршруту: смолы → асфальтены → кокс.

Крекинг битума в проточном реакторе позволяет значительно увеличить степень обессеривания жидких продуктов (до 49 отн. %), масел – до 44 отн. %, а также существенно снизить содержание сульфидной серы в маслах. Состав СС масел продуктов крекинга битума в проточной установке значительно отличается от продуктов крекинга в реакторе-автоклаве. Установлено, что уменьшение давления (с 60 до 20 атм, скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹) приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах и маслах, причем количество сульфидной серы уменьшается более чем в два раза по сравнению с исходным. Степень удаления гомологов БТ не превышает 31 отн. %, гомологов ДБТ – 8 отн. %.

ТАБЛИЦА 2

Содержание сернистых соединений в продуктах крекинга битума в различных условиях

Условия крекинга	Содержание, мас. %				
	$S_{\text{общ}}$	S в маслах	$S_{\text{сул}}$	Σ БТ	Σ ДБТ
Битум исходный	4.74	3.70	1.26	10.92	3.46
Реактор-автоклав					
60 мин	4.06	3.17	0.81	8.81	5.04
100 мин	4.00	3.12	0.90	8.56	4.35
120 мин	3.98	3.12	0.94	8.81	3.78
Проточный реактор					
60 атм, 1 ч ⁻¹	3.21	2.74	0.64	8.50	3.95
40 атм, 1 ч ⁻¹	3.08	2.56	0.62	7.08	4.25
20 атм, 1 ч ⁻¹	2.99	2.48	0.60	7.57	3.17
60 атм, 0.5 ч ⁻¹	3.11	2.88	0.64	9.73	2.82
40 атм, 0.5 ч ⁻¹	2.90	2.41	0.51	8.48	3.59
20 атм, 0.5 ч ⁻¹	2.41	2.06	0.28	6.91	0.96

Вероятно, это связано с протеканием реакций деструкции молекул смол и асфальтенов и переходом низкомолекулярных серосодержащих фрагментов (новообразованных гомологов БТ и ДБТ) в состав масел.

Уменьшение скорости подачи сырья приводит к увеличению глубины деструкции компонентов сырья и, как следствие, к значительному увеличению степени деструкции всех групп СС. Уменьшение давления (с 60 до 20 атм, скорость подачи сырья 0.5 ч^{-1}) позволяет дополнительно удалить 0.7 мас. % серы из состава продуктов, содержание серы в маслах снижается на 0.82 мас. %, в том числе сульфидной – на 0.36 мас. %. Фиксируется значительная деструкция гомологов БТ и ДБТ – 37 и 72 отн. % от исходного количества. Учитывая высокий выход газообразных продуктов крекинга, можно предположить, что сера удаляется из состава сырья преимущественно в виде сероводорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что крекинг битума Ашальчинского месторождения в реакторе-автоклаве приводит к незначительной деструкции смол и асфальтенов. Отвод продуктов крекинга из реакционной зоны позволяет увеличить деструкцию смолистых компонентов (до 63.0 отн. %), за счет чего повышается выход дистиллятных фракций на 28.9 мас. % и снижается содержание серы в продуктах крекинга на 51 отн. %.

Крекинг битума в реакторе-автоклаве приводит к незначительному снижению содержания гомологов БТ в составе масел. Продукты обогащаются производными ДБТ. Вероятно, молеку-

лы смол этого битума содержат атомы серы преимущественно в составе ДБТ-структур.

Крекинг битума в проточном реакторе позволяет снизить содержание гомологов БТ на 37 отн. %, а гомологов ДБТ – на отн. 72 %. Уменьшается содержание гомологов ДБТ, вероятно, за счет протекания реакций конденсации по маршруту: смолы → асфальтены → кокс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Okunev A. G., Parkhomchuk E. V., Lysikov A. I., Parunin P. D., Semeikina V. S., Parmon V. N. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. No. 9. P. 987–999.
- 2 Haohua Gao, Gang Wang, Rong Li, Chunming Xu, and Jinsen Gao. // *Energy&Fuels*. 2012. No. 3. P. 1880–1891.
- 3 Liu M., Wang M., Zhang L. // *Energy&Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 2. P. 702–710.
- 4 Shahandeh H., Li Z. // *Energy&Fuels*. 2016. Vol. 30. P. 5202–5213.
- 5 Jinhong Zhang, Honghong Shan, Xiaobo Chen, Chunyi Li, Chaohe Yang. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. No. 2. P. 658–668.
- 6 Zhang J. X., Zhou Y., Xu Y., Tian H. P. // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. 2014. Vol. 16. P. 7–11.
- 7 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. Vol. 52, No. 3. P. 285–292.
- 8 Du H., Liu D., Li M., Wu P., Yang Y. // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 2. P. 626–633.
- 9 Guo A., Zhou Y., Chen K., Xue Z., Wang Z., Song, H. // *J. Analyt. and Appl. Pyrolysis*. 2014. P. 109–115.
- 10 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K. // *Fundamental Research*. 2014. No. 8 (4). P. 854–858.
- 11 Ongarbayev Y. K., Golovko A. K., Krivtsov E. B., Imanbayev Y. I., Tileuberdi E., Tuleutaev B., Mansurov Z. A. // *Solid Fuel Chemistry*. 2016. Vol. 50, No. 2 P. 81–87.
- 12 Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. // *Energy & Fuels*. 2011. No. 25. P. 1566–1570.
- 13 Sviridenko N. N., Golovko A. K., Dombrovskaya A. S., Krivtsova N. I. // *Proc. Chem.* 2014. No. 10. P. 326–331.
- 14 Fernando Trejo, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana. // *Energy&Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 429–439.
- 15 Hauser A., Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M. A. // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P. 4321–4332.