

УДК 665.7.032.57:665.775

DOI: 10.15372/KhUR20170111

Деструкция смол и асфальтенов природного битума на никельсодержащем катализаторе

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

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия**E-mail: dark_elf26@mail.ru*

Аннотация

Исследовано влияние каталитической добавки мезопористого алюмосиликата на состав продуктов крекинга в реакторе-автоклаве природного битума Ашальчинского месторождения с содержанием фракций с температурой начала кипения 200 °С, равным 4.6 мас. %. Показано, что добавка катализатора в количестве 5 мас. % увеличивает деструкцию смол и выход легкокипящих фракций. Установлено, что модификация катализатора наноразмерным порошком никеля замедляет коксообразование. При крекинге битума с мезопористым алюмосиликатом, модифицированным никелем, выход фракций с температурой начала кипения 360 °С повышается на 35.2 мас. %, а деструкция смол и асфальтенов составляет 48 отн. % по сравнению с исходным битумом.

Ключевые слова: природный битум, катализатор, смолы, асфальтены, наноразмерный порошок никеля

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые нефти и природные битумы будут играть все более важную роль в удовлетворении мирового спроса на энергетические углеводородные ресурсы. В настоящее время тяжелые нефти и битумы, как правило, сначала преобразуются в «синтетические» нефти, которые далее могут использоваться для производства светлых нефтепродуктов и промышленных химических веществ [1]. Одна из основных проблем, возникающих при переработке тяжелого углеводородного сырья, связана с высоким содержанием в нем высокомолекулярных гетероатомных соединений – асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [2–5].

Для разработки эффективных способов переработки тяжелой нефти или природного битума необходима информация о влиянии температуры и природы катализаторов на различные функциональные группы в структуре молекул смол и асфальтенов [6–9], приводящем к их деструкции. Эти данные важ-

ны для более глубокого понимания трансформаций смол и асфальтенов в процессах термического и каталитического крекинга, для выбора оптимальных схем модернизации установок и определения режимов для переработки тяжелого углеводородного сырья нефтеперерабатывающими предприятиями [10–12].

В данной работе исследовано влияние содержания наноразмерного порошка никеля в мезопористом алюмосиликате на выход и состав продуктов природного битума в процессе каталитического крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Объектом исследования служил природный битум Ашальчинского месторождения, основные физико-химические характеристики представлены в табл. 1. Битум высокосернистый ($S_o = 4.66\%$), с низким содержанием дистиллятных фракций (содержание фракций,

ТАБЛИЦА 1

Характеристика битума Ашальчинского месторождения

Показатели	Значения
Элементный состав, мас. %:	
углерод	82.10
водород	10.41
сера	4.74
азот	1.05
кислород	1.78
Н/С	1.52
Компонентный состав, мас. %:	
масла	67.6
смолы	26.2
асфальтены	6.2
Температура начала кипения, °С	109
Содержание фракций, мас. %, с температурой начала кипения, °С:	
200	4.6
200–360	27.9
360–500	41.6
Остаток >500	24.9

выкипающих до 360 °С, равно 32.5 %) и высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (более 30 мас. %). Атомное отношение Н/С низкое и равно 1.52, что свидетельствует о значительном количестве циклических и ароматических соединений в составе битума.

Каталитическая система

В качестве носителя выбран мезопористый алюмосиликат (МП), синтезированный в Институте нефтехимии и катализа РАН (Уфа), с размерами пор 50 нм [13]. Активный компонент катализатора – наноразмерный порошок никеля (НРП Ni) со средним размером частиц 20 нм. Модификацию носителя никелем проводили в вибротельнице смешением. Наличие мезопористой структуры в синтезированном алюмосиликате обеспечивает доступ-

ность его активных центров, расположенных в объеме, для крупных молекул смол и асфальтенов, где они подвергаются деструкции. Частицы никеля способствуют диспропорционированию и перераспределению водорода от высокомолекулярных соединений к компонентам бензиновых и дизельных фракций. Количество модификатора (НРП Ni) катализатора варьировали от 0.5 до 5.0 мас. %. Характеристики мезопористого катализатора и НРП никеля приведены в табл. 2.

Крекинг битума

Крекинг битума проводили в автоклавах вместимостью 12 см³ при температуре 450 °С и продолжительности 100 мин в среде воздуха. Предварительно битум с катализатором гомогенизировали и помещали в автоклав, навеска битума составляла 7 г, количество катализатора – 5 мас. % от массы битума.

При проведении экспериментов фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленного 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).

Определение фракционного состава жидких продуктов

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газожидкостной хроматографии: хроматограф “Кристалл-2000М” с кварцевой капиллярной колонкой размером 25 м × 0.22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Прибор

ТАБЛИЦА 2

Характеристика мезопористого катализатора (МП) и наноразмерного порошка никеля (НРП Ni)

Катализаторы	Размер пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Силикатный модуль	Средний размер частиц, нм
МП	50	600	20	–
НРП Ni	–	34.8	–	20.0

оснащен пламенно-ионизационным детектором (ПИД), линейное повышение температуры – от 80 до 290 °С, скорость нагрева термостата колонки – 15 °С/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограмм на бензиновую (температура начала кипения, н. к., 200 °С) и дизельную (200–360 °С) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

Определение вещественного состава жидких продуктов

Содержание смол и асфальтенов в природных битумах и в полученных жидких продуктах крекинга определяли по стандартной методике. Для выделения асфальтенов навеску образца разбавляли 40-кратным объемом гексана, выдерживали в течение 1 сут и отфильтровывали выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета отмывали гексаном от масел и смол, далее асфальтены вымывали из патрона хлороформом. Деасфальтенизированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего последовательно экстрагировали в аппарате Сокслета на углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и на смолы, выделяемые смесью бензол/этанол (1 : 1).

Определение серы в жидких продуктах крекинга

Содержание серы в исследуемых образцах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан S” (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы составлял 0.0002–5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Крекинг битума

Результаты анализа фракционного состава исходного битума и жидких продуктов крекинга представлены в табл. 3.

Видно, что с увеличением продолжительности крекинга содержание бензиновых фракций незначительно возрастает. Так, при продолжительности крекинга 60 мин содержание фракций с температурой н. к. 200 и 200–360 °С повышается на 3.1 и 3.1 мас. % соответственно, а температура н. к. жидких продуктов возрастает на 4 °С. Крекинг в течение 100 мин приводит к снижению температуры н. к. жидких продуктов на 3 °С и к увеличению на 5.3 мас. % содержания фракций, выкипающих до 360 °С. Крекинг битума в течение 120 мин не сопровождается значительными изменениями фракционного состава. Выход побочных продуктов (газообразных и твердых) с увеличением продолжительности процесса от 60 до 120 мин процесса повышается от 1.5 до 6.0 мас. %.

Из данных рис. 1 следует, что с увеличением времени крекинга деструкция смолистых компонентов возрастает до 8.2 мас. %, однако при этом начинают разрушаться масла.

Каталитический крекинг битума

Каталитический крекинг природного битума при 450 °С и продолжительности 100 мин характеризуется максимальным выходом светлых фракций при минимальных выходах газа и кокса (табл. 4, рис. 2). Видно, что в присутствии 5 мас. % катализатора растет глубина крекинга. Выходы газообразных и твердых продуктов по сравнению с крекин-

ТАБЛИЦА 3

Фракционный и компонентный состав продуктов термокрекинга битума (температура крекинга 450 °С)

Продолжительность крекинга, мин	Температура н. к., °С	Содержание продуктов, мас. %				
		Жидкие			Твердые	Газ
		Фракции с температурой н. к., °С				
<200	200–360	>360				
60	113	7.7	31.0	59.8	1.1	0.4
100	106	7.7	30.1	59.4	1.8	1.0
120	103	8.3	29.6	56.1	3.4	2.6

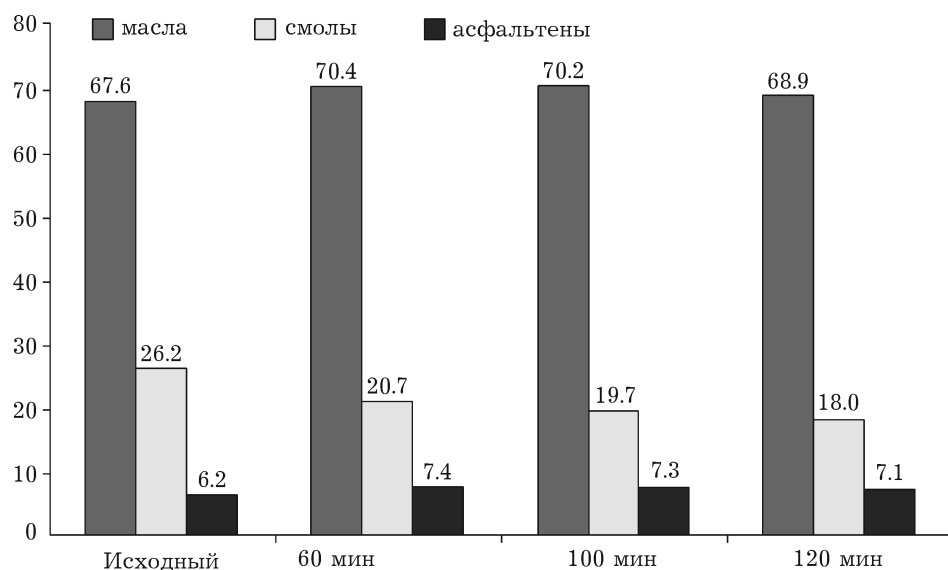


Рис. 1. Вещественный состав исходного битума и продуктов термокрекинга.

гом без катализатора увеличились в 5 и 2 раза соответственно. При этом выход газообразных продуктов выше, чем твердых, тогда как при термолизе наблюдается обратная картина. Согласно данным фракционного анализа, температура н.к. снижается до 51 °С. Выход легкокипящих фракций вырос на 21.0 мас. % за счет прироста бензиновых (13.8 мас. %) и дизельных фракций (7.2 мас. %). Деструкция смолистых компонентов составила 11.6 мас. % (на 5 мас. % больше, чем при крекинге), содержание масел достигло 71.4 мас. %, а выход асфальтенов составил 5.1 мас. %, что меньше, чем в исходном битуме.

Модификация катализатора НРП никеля оказывает значительное влияние на конеч-

ные продукты. Уже при 0.5 мас. % НРП никеля в катализаторе выход твердых продуктов снижается по сравнению с немодифицированным катализатором с 3.9 до 1.1 мас. %. Температура н.к. жидких продуктов крекинга составила 43 °С, что на 66 °С меньше по сравнению с таковой для исходного битума. При крекинге битума с катализатором, модифицированным 0.5 % НРП никеля, выход фракций, выкипающих до 360 °С, растет за счет увеличения содержания бензиновых (на 17.7 мас. %) и дизельных фракций (на 11.9 мас. %). Содержание масел возрастает на 4.1 мас. % и достигает 75.5 мас. %, за счет увеличения деструкции смолистых компонентов на 1.9 мас. %.

ТАБЛИЦА 4

Фракционный и компонентный состав продуктов каталитического крекинга битума в присутствии мезопористого алюмосиликата (температура крекинга 450 °С, продолжительность 100 мин)

Содержание никеля в образце МП, мас. %	Температура н. к., °С	Содержание продуктов, мас. %				
		Жидкие			Твердые	Газ
		Фракции с температурой н. к., °С				
		<200	200–360	>360		
0	51	18.4	35.1	37.6	3.9	5.0
0.5	43	22.3	39.8	31.3	1.1	5.5
1.0	42	24.8	42.9	27.0	0.4	4.9
3.0	42	22.4	36.9	33.4	0.6	4.8
5.0	40	20.5	34.3	41.3	0.8	3.1

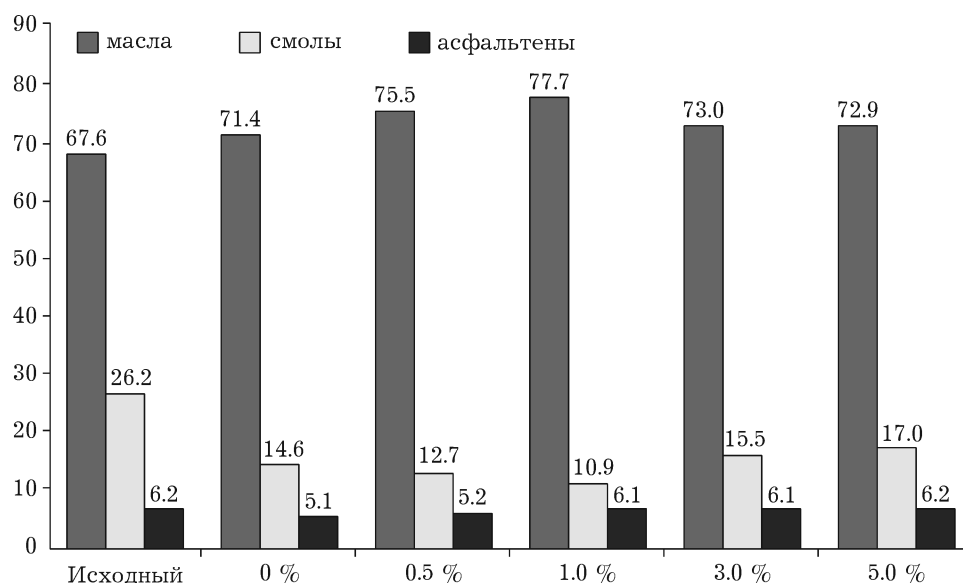


Рис. 2. Вещественный состав исходного битума и продуктов каталитического крекинга сырья с мезопористым алюмосиликатом, модифицированным НРП никеля.

Увеличение содержания НРП никеля до 1.0 мас. % снижает выход твердых продуктов до 0.4 мас. %, что в 4.5 раза меньше, чем при крекинге, и в 10 раз меньше, чем при крекинге битума с немодифицированным катализатором. По данным фракционного состава, 1.0 мас. % НРП никеля в катализаторе обеспечивают максимальное увеличение выхода бензиновых (на 20.2 мас. %) и дизельных фракций (на 15.0 мас. %), а суммарный выход светлых фракций, выкипающих до 360 °С, составляет 67.7 мас. %. Деструкция смол в этом случае максимальная и достигает 58 отн. %, содержание масляных компонентов увеличивается на 10.1 мас. %, а содержание асфальтенов остается на уровне исходного битума.

Дальнейшее увеличение содержания НРП никеля до 3 и 5 % в катализаторе ухудшает характеристики получаемых продуктов. Выходы газообразных продуктов уменьшаются и составляют 4.8 и 3.1 мас. % для образцов с содержанием НРП никеля в катализаторе 3 и 5 мас. % соответственно. Содержание масляных компонентов в ряду 1, 3 и 5 мас. % НРП никеля в катализаторе снижается с 77.7 до 73.0 и 72.9 мас. % соответственно, тогда как количество смол возрастает с 10.9 до 15.5 и 17.0 мас. % соответственно. Изменения вещественного и фракционного состава носят

одинаковый характер. Содержание бензиновых и дизельных фракций уменьшается.

На рис. 3 приведены данные по изменению содержания серы в жидких продуктах крекинга природного битума с использованием немодифицированного катализатора и катализатора, модифицированного НРП Ni. В случае немодифицированного катализатора значительно снижается содержание серы в смолах, асфальтенах и маслах – на 0.69, 0.25 и 0.18 мас. % соответственно. Добавление 0.5 мас. % Ni в катализатор уменьшает выход кокса в 3 раза (см. табл. 4), за счет чего снижение серы в жидких продуктах меньше, чем в случае катализатора без никеля. Содержание серы в асфальтенах не изменяется и остается на уровне 0.35 мас. %, в смолах оно снижается всего на 0.04 мас. %. При этом содержание серы в маслах продуктов увеличивается на 0.28 мас. %, вероятно, за счет деструкции смол на 2.0 мас. % и увеличения выхода масляных компонентов на 4 мас. %. По-видимому, серосодержащие фрагменты молекул смол в результате деструкции образуют серосодержащие соединения масел, а поскольку при добавке Ni в катализатор коксообразование низкое, то количество компонентов серы в маслах возрастает с 3.44 до 3.68 мас. %.

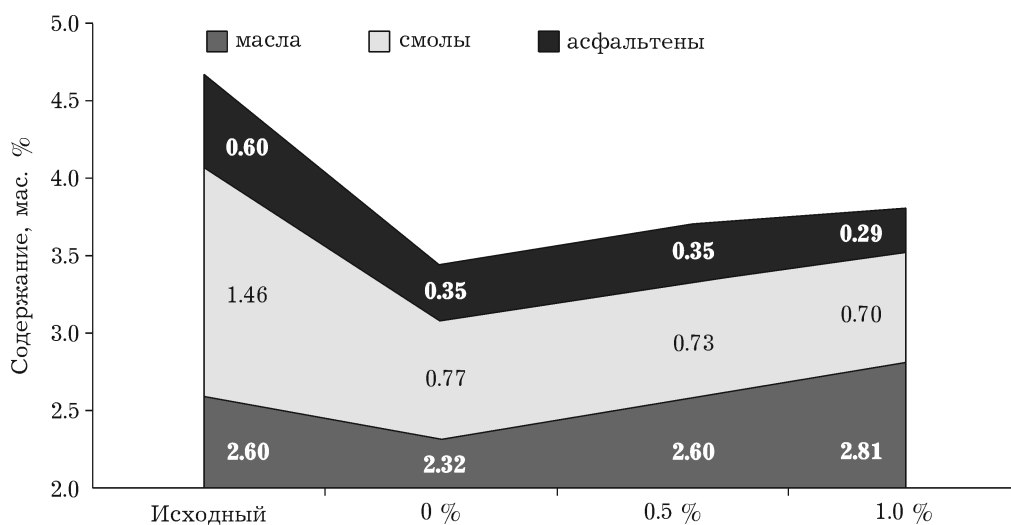


Рис. 3. Изменение содержания серы в компонентах жидких продуктов каталитического крекинга.

Использование катализатора с 1 мас. % НРП Ni уменьшает содержание серы в смолах и асфальтенах по сравнению с исходным битумом на 0.76 и 0.31 мас. % соответственно, по сравнению с продуктами крекинга с МП-катализатором – на 0.07 и 0.06 мас. % соответственно, по сравнению с МП-катализатором, модифицированным 0.5 % Ni, – на 0.03 и 0.06 мас. %. Содержание серы в маслах в случае катализатора с 1 мас. % НРП Ni выше по сравнению с продуктами крекинга с МП-катализатором без Ni и модифицированным 0.5 мас. % Ni на 0.49 и 0.21 мас. % соответственно, а содержание общей серы составило 3.80 мас. %. Это также подтверждает вывод, что продуктами деструкции смол являются серосодержащие соединения, которые остаются в легкокипящих фракциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что присутствие мезопористого алюмосиликата при крекинге природного битума Ашальчинского месторождения позволяет значительно повысить выход моторных топлив и масляных дистиллятов. Выявлено и показано влияние содержания НРП никеля в составе катализатора на выход получаемых продуктов. Пока-

зано, что оптимальное количество НРП никеля составляет 1.0 мас. %: оно обеспечивает максимальное увеличение содержания фракций выкипающих до 360 °С (35.2 мас. %) и замедляет образование кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. // Усп. химии. 2015. № 9. С. 987–999.
- 2 Shahandeh H., Li Z. // Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. P. 5202–5213.
- 3 Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25, No. 4. P. 1566–1570.
- 4 Fernando Trejo, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana. // Energy&Fuels. 2009. Vol. 23. P. 429–439.
- 5 Sodero A. C. R., Silva H. S., Level P. G., Bouyssiere B., Korb J.-P., Carrie H., Alfarrá A., Berguer D., Baraille I. // Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. P. 4758–4766.
- 6 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K. // Chem. Technol. Fuels and Oils. 2016. Vol. 52, No. 3. P. 285–292.
- 7 Свириденко Н. Н., Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Фундаментальные исследования. 2014. № 8 (4). С. 854–858.
- 8 Dhir S., Mahapatra N., Kurian V., Alipour M., Gupta R. // Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. P. 6132–6142.
- 9 Gabrienko A. A., Martyanov O. N., Kazarian S. G. // Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. P. 4750–4757.
- 10 Jia N., Zhao H., Yang T., Ibatullin T., Gao J. // Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. P. 5291–5299.
- 11 Hauser A., Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M. A. // Energy&Fuels. 2014. Vol. 28. P. 4321–4332.
- 12 Zhang J. X., Zhou Y., Xu Y., Tian H. P. // China Petroleum Processing & Petrochemical Technology. 2014. Vol. 16. P. 7–11.
- 13 Agliullin M. R., Grigor'eva N. G., Danilova I. G., Magaev O. V., Vodyankina O. V. // Kinet. Catal. 2015. Vol. 56. P. 501–508.