

УДК 665.642.4

DOI: 10.15372/ChUR2022367

EDN: QQCVSS

Термолиз мазута в реакторе полунепрерывного действия над оловянно-свинцовым расплавом

Г. В. БОЖЕНКОВ¹, Д. В. МЕДВЕДЕВ², А. А. ЧАЙКА¹, Е. В. РУДЯКОВА¹, Н. Д. ГУБАНОВ¹¹Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск (Россия)

E-mail: georgy.bozhenkov@yandex.ru

²ООО “Иркутская нефтяная компания”,
Иркутск (Россия)

(Поступила 06.07.21; после доработки 21.10.21)

Аннотация

Широко распространенные в настоящее время способы переработки мазутов, получаемых при первичном разделении нефти, представляют собой сложные многостадийные процессы, включающие предварительную вакуумную разгонку и последующий крекинг полученных вакуумных газойлей, а также окисление остаточного гудрона в битумы. Для производств небольшой мощности такие процессы являются высокочемическими, а в некоторых случаях – нерентабельными. В работе предложена технология термолитической переработки мазутов над оловянно-свинцовым расплавом в реакторе полунепрерывного действия. Основные достоинства представленной технологии – проведение процесса при невысоких температурах и давлениях, близких к атмосферному, а также практически полное исключение образования углеродистых отложений на стенках реактора. Приведены результаты опытов термического крекинга мазута, проведенного по двум вариантам деструктивной перегонки: 1) классическому; 2) с использованием оловянно-свинцового расплава. Показано, что при деструктивной перегонке на оловянно-свинцовом расплаве протекает более глубокий крекинг по сравнению с классическим вариантом. Содержание бензиновой фракции (н. к.–180 °С) и дизельной фракции (180–360 °С) в термогазойле, полученном при классической деструктивной перегонке, выше, чем в термогазойле, полученном при деструктивной перегонке на оловянно-свинцовом расплаве, а содержание фракций, выкипающих выше 360 °С, ниже. Групповой состав, плотность и динамическая вязкость термогазойлей различаются незначительно. Для термогазойля, полученного на оловянно-свинцовом расплаве, отмечается незначительное уменьшение содержания серы. Анализ термогазойлей на содержание олова и свинца показал их отсутствие. Термогазойли имеют высокое содержание ароматических соединений, что делает их перспективным сырьем для получения игольчатого кокса. Многократный анализ оловянно-свинцового сплава после завершения процесса показал: в сплаве отсутствуют механические примеси, присутствующие в мазуте; отсутствует кокс, выделяющийся в процессе термолитического распада; масса сплава остается постоянной, т. е. в данном случае сплав играет роль эффективного теплоносителя, позволяющего углубить процесс термолитического распада мазута.

Ключевые слова: термолитический распад, переработка мазута, реактор, оловянно-свинцовый расплав, дистиллятные фракции

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ключевой вектор развития российской нефтяной промышленности направлен на увеличение глубины переработки сырья за счет вовлечения мазута и тяжелых

нефтяных остатков в термолитические и термокаталитические процессы [1–4]. В то же время применение термо- и гидрокаталитических процессов при переработке мазута и тяжелых нефтяных остатков ограничивается рядом причин: относительно высокой стоимостью катали-

затора, большой капиталоемкостью и энергоемкостью этих производств. В отличие от термо- и гидрокаталитических процессов термолитические процессы достаточно просты по аппаратному оформлению, не требуют дорогостоящих катализаторов и характеризуются низкими капитальными и эксплуатационными затратами. Однако недостатком термолитических процессов является невысокий выход светлых фракций, в среднем не превышающий 50 мас. %. Еще одна актуальная проблема таких процессов переработки углеводородного сырья заключается в закоксовывании основного оборудования и трубопроводов, следствием которого является их дорогостоящий ремонт и простой. В результате снижается производительность установки и повышается себестоимость выпускаемой продукции.

На сегодняшний день опубликовано значительное число работ по исследованию термолитических процессов, но до сих пор не предложены достаточно простые технологии для глу-

бокой переработки мазута и тяжелых нефтяных остатков при умеренных температурах и давлениях. Исходя из анализа литературных данных, одним из перспективных термолитических способов переработки мазутов, по нашему мнению, является их термолиз с использованием неорганических расплавов [5–7].

Данная работа посвящена изучению процесса глубокого термолиза мазута над оловянно-свинцовым расплавом при давлениях, близких к атмосферному, и относительно невысоких температурах (до 420 °С).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для лабораторных исследований использовали мазут марки М-100 по ГОСТ 10585–2013, полученный из смеси западно-сибирских нефтей [8]. В табл. 1 представлены физико-химические параметры мазута М-100, а в табл. 2 – данные вакуумной разгонки

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические параметры мазута М-100

Показатель	Результаты испытаний	Метод испытания
Вязкость кинематическая, мм ² /с:		
при 100 °С	19.12	ГОСТ 33–2016
при 40 °С	150	ГОСТ 33–2016
Вязкость условная при 100 °С, градусы ВУ	2.2	ГОСТ 6258–85
Зольность, %	0.03	ГОСТ 1461–75
Массовая доля, %:		
механических примесей	0.03	ГОСТ 6370–83
воды	Отсутствие	ГОСТ 2477–2014
серы	1.11	ГОСТ Р 51947–2002
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	ГОСТ 6307–75
Массовая доля сероводорода, м. д.	0.4	ГОСТ Р 53716–2009
Температура вспышки, °С:		
в открытом тигле	146	ГОСТ 4333–2014
в закрытом тигле	130	ГОСТ 6356–75
Температура застывания, °С	23	ГОСТ 20287–91
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо, кДж/кг	41 082	ГОСТ 21261–91
Плотность при 15 °С, кг/м ³	932	ГОСТ 3900–85
Коксуемость, %	6	ГОСТ 19932–99

ТАБЛИЦА 2

Вакуумная разгонка мазута М-100 по ASTM D 1160

Температура, °С	Отгон, об. %													
	0	3	5	7	10	13	16	20	25	30	35	40	45	
при 1.5 мм. рт. ст.	55	105	124	139	156	181	190	198	247	255	263	309	320	
при 760 мм. рт. ст.	214	278	304	323	345	376	387	397	456	466	475	529	542	

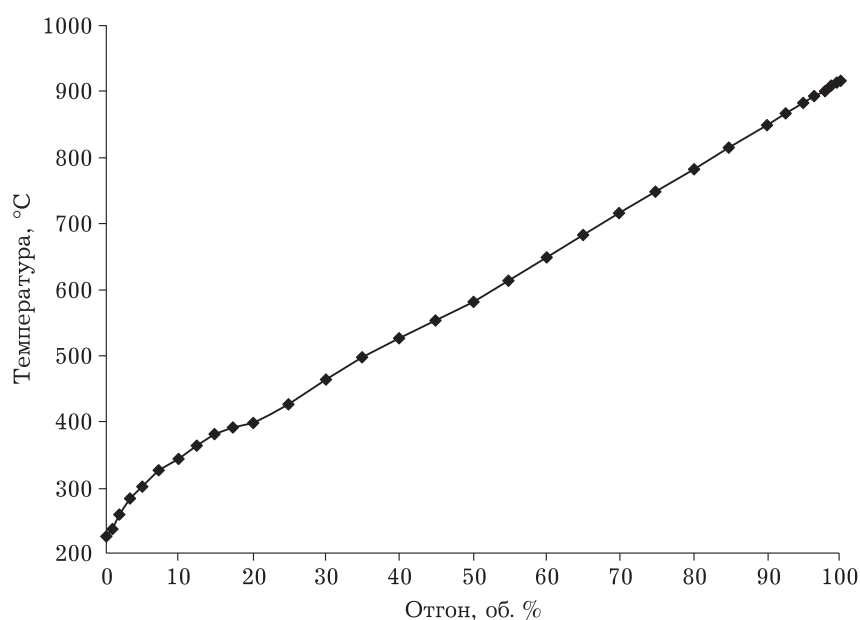


Рис. 1. Кривая истинных температур кипения мазута М-100.

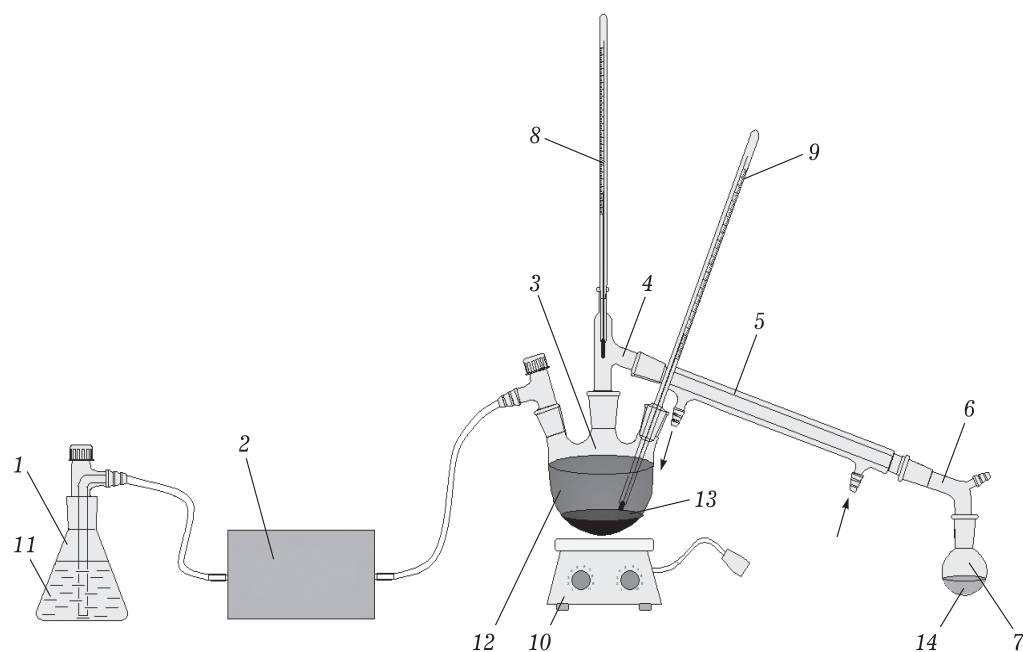


Рис. 2. Лабораторная установка полунепрерывной деструктивной перегонки мазута: 1 – колба Эрленмейера; 2 – дозировочный перистальтический насос ВТ100S; 3 – круглодонная трехгорлая колба; 4 – насадка с боковым отводом; 5 – нисходящий холодильник; 6 – алонж; 7 – приемник; 8, 9 – термометры; 10 – колбонагреватель; 11 – мазут; 12 – реакция масса; 13 – оловянно-свинцовый расплав; 14 – термогазойль.

мазута М-100 по стандарту Республики Казахстан ASTM D 1160.

На основании данных табл. 2 выполнен расчет кривой истинных температур кипения (ИТК) в программе Nysys. Кривая ИТК мазута приведена на рис. 1.

На рис. 2 представлена схема лабораторной установки для деструктивной перегонки мазута. Деструктивную перегонку проводили в двух вариантах.

В первом варианте оловянно-свинцовый сплав (массовое соотношение олово/свинец = 3 : 2)

объемом 95 мл и массой 835 г разрезали на небольшие кусочки и помещали в отгонную колбу 3 (объем 500 мл), которую затем нагревали до полного расплавления металла (сплав полностью становится жидким в интервале температур 180–200 °С). После охлаждения расплава в колбе 3 до комнатной температуры собирали установку, как показано на рис. 2.

Во втором варианте термоллиз протекал классическим способом за счет непосредственного нагревания сырья в отгонной колбе (в колбе отсутствовал металлический сплав).

Процесс по варианту 1 проводили следующим образом: из колбы 1 (объем 1000 мл) дозирующим насосом 2 предварительно подогретый до 60 °С мазут подавали в круглодонную колбу 3 выше слоя оловянно-свинцового сплава. Оловянно-свинцовый сплав занимал примерно 1/6 объема круглодонной колбы (поверхность зеркала сплава, контактирующая с мазутом, равна 65 см²). Мазут подавали до заполнения 2/3 объема колбы, включая сплав, затем насос отключали. Необогреваемую часть колбы теплоизолировали с помощью стеклоткани. Далее включали обогрев колбы 3. При температуре в слое мазута около 380 °С начинался процесс термоллиза (температуру контролировали термометром 8). Процесс термоллиза мазута протекал в интервале температур 380–420 °С. При этом отбирали дистиллят – термогазойль, а в колбе образовывался неперегоняемый остаток. Одновременно с началом отгонки термогазойля из колбы 3 включали дозирующий насос 2. В колбу 1 добавляли мазут по мере его расходования, поддерживая его постоянный уровень. Скорость подачи мазута в отгонную колбу 3 регулировали таким образом, чтобы температура в отгонной колбе была 415–420 °С. Пары термогазойля из колбы 3, проходя холодильник 4, охлаждаемый проточной водой со средней температурой 15 °С, конденсировались и собирались в приемнике 6. Температуру паров термогазойля контролировали термометром 9. Температура отгоняемых паров составляла 310–370 °С. По окончании подачи сырья термоллиз и нагрев продолжали до тех пор, пока температура остатка в отгонной колбе не начала подниматься выше 460 °С, а температура паров снизилась до 200 °С. После завершения процесса термоллиза и охлаждения реакционной массы в колбе 3 до комнатной температуры, колбу 3 осторожно разбивали, стекло удаляли, твердый остаток отделяли от сплава и взвешивали. Следует отметить, что остаток от металла отделялся легко.

В литературе описана близкая к разработанной нами технология деструктивной перегонки углеводородов в оловянно-свинцовом сплаве, отличающаяся конструкцией реактора и способом ввода сырья в реактор [7]. В работе [7] применен проточный реактор барботажного типа с вводом сырья под слой расплава. При использовании такой схемы ввода мазута (под слой сплава) в нашей лабораторной установке происходило закоксовывание поверхности колбы, контактирующей с расплавом, приводящее к ухудшению процесса термоллиза мазута. Также, по нашему мнению, такой ввод сырья будет создавать проблемы при пуске промышленной установки, когда сплав металла находится в твердой фазе, а узел ввода сырья – в слое сплава.

Процесс по варианту 2 проводили аналогично варианту 1. После окончания процесса термоллиза отгонную колбу с кубовым остатком охлаждали до 100 °С. Жидкость из колбы сливали в термостойкий стакан, где она при дальнейшем охлаждении застывала с образованием твердого остатка.

Термогазойль, полученный по первому и по второму варианту термоллиза, анализировали на содержание олова и свинца. Измерения проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра АА 6200 (Shimadzu, Япония) с пламенным атомизатором (пламя C_2H_2 -воздух, поток C_2H_2 – 3.0 л/мин), режим абсорбции с дейтериевым корректором фона. Для определения Pb и Sn использовали одноэлементные лампы с полым катодом и аналитические линии 283.3 и 286.3 нм соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Материальный баланс процесса по вариантам 1 и 2 представлен в табл. 3. Выход углеводородного газа рассчитывали как разность меж-

ТАБЛИЦА 3
Материальный баланс процесса термоллиза мазута

Параметр	Вариант 1	Вариант 2
Масса мазута, поданного на термоллиз, г	812	870
Масса термогазойля, г	704	687
Масса остатка, г	85	131
Масса выделившихся газов, г	23	52
Выход термогазойля, мас. %	87	79
Выход остатка, %	10	15
Выход газа, %	3	6

ТАБЛИЦА 4

Фракционные составы термогазойлей по ГОСТ 2177–99 (ASTM D 86), полученных по вариантам 1 и 2

Температура, °С	Отгон, об. %														
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Газойль, вариант 1	43	112	175	222	264	291	310	328	340	350	360	368	378	—	—
Газойль, вариант 2	47	102	149	195	230	260	280	298	311	326	335	345	352	363	369

ду массой мазута, израсходованного в процессе термолиза, и суммой масс полученного термогазойля и остатка. Фракционные составы термогазойлей, полученных по вариантам 1 и 2, определены по ГОСТ 2177–99 [9] и приведены в табл. 4. и на рис. 3.

На основании данных фракционной перегонки (см. табл. 4) выполнены расчеты кривых ИТК в программе Nysys. Кривые ИТК термогазойлей, полученных по вариантам 1 и 2, представлены на рис. 4.

Содержание непредельных соединений в газойлях определяли методом титрования [10], а ароматических углеводородов – по ГОСТ EN 12916–2017 [11].

Исходя из кривых ИТК термогазойлей видно, что содержание бензиновой фракции (н. к. – 180 °С) и дизельной фракции (180–360 °С) в термогазойле, полученном по варианту 2, выше, чем в термогазойле, полученном по варианту 1, а содержание фракций, выкипающих выше 360 °С, ниже. Групповой состав, плотность и динамическая вязкость термогазойлей различаются не-

значительно. Для термогазойля, полученного на металлическом сплаве (вариант 1), отмечается незначительное уменьшение содержания серы (табл. 5). Наличие сероводорода в газообразных продуктах определялось по потемнению полоски бумаги, смоченной раствором нитрата свинца, взаимодействующим с сероводородом.

В работе [6] приведена оценка протекания наиболее вероятных реакций в ходе крекинга нефти в расплаве металлов при условии, что процесс осуществляется при атмосферном давлении в интервале температур 400–600 °С. Анализируя представленные в работе данные, можно сделать вывод, что используемые металлы являются относительно инертными в условиях проведения процесса термолиза. Вероятность образования сульфидов металлов оценена как маловероятная. Высокая термодинамическая вероятность окисления металлов кислородом воздуха исключается в связи с полной герметичностью установки. В то же время, допуская образование оксидов и сульфидов металлов, в условиях эксперимента будет протекать восста-

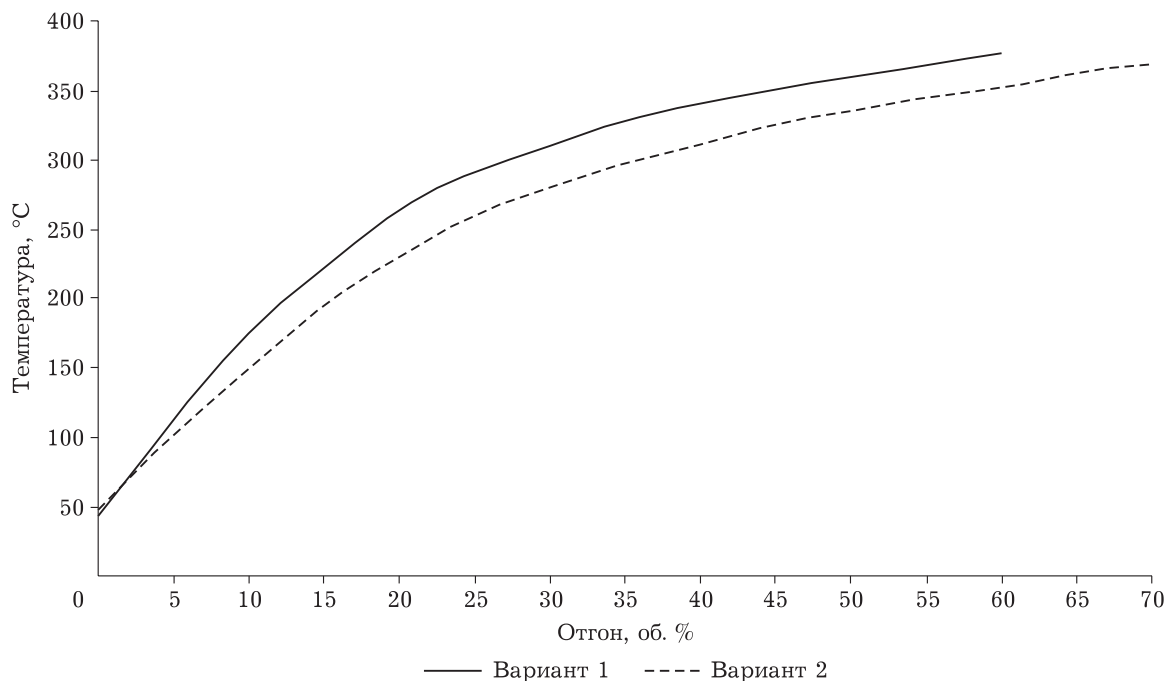


Рис. 3. Фракционная разгонка термогазойлей по ГОСТ 2177–99.

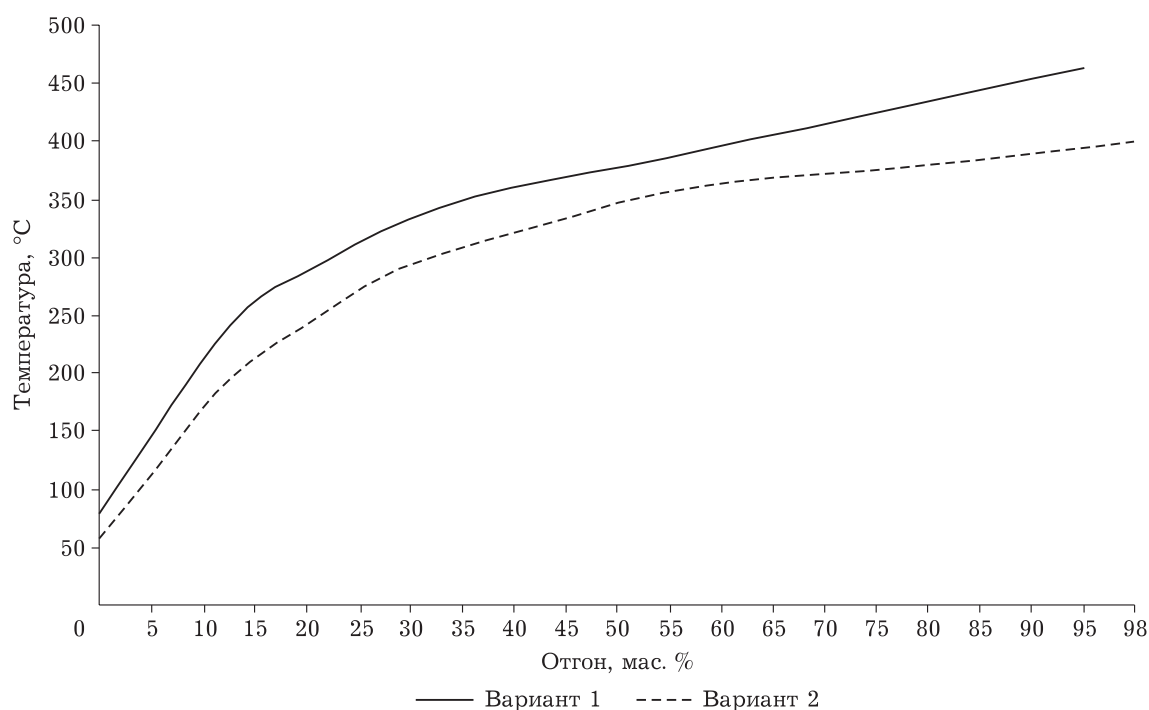


Рис. 4. Кривая истинных температур кипения продуктов термолиза мазута (термогазойля).

новление этих соединений в присутствии образующегося кокса и водорода, выделяющегося в ходе ароматизации сырья при термолизе.

По представленным данным (см. табл. 5) видно, что термогазойли имеют высокое содержание ароматических соединений, что делает их перспективным сырьем для получения игольчатого кокса [12].

Пересчет выхода светлых фракций на исходный мазут приведен в табл. 6.

ТАБЛИЦА 5

Характеристические показатели термогазойлей

Показатель	Результаты испытаний термогазойля	
	Вариант 1	Вариант 2
Количество фракции, мас. %:		
н. к.–180 °C	10.0	13.0
180–360 °C	32.5	44.5
>360 °C	57.5	42.5
Плотность при 20 °C, кг/м ³	877	860
Динамическая вязкость при 20 °C, мПа·с	13	8
Содержание серы, мас. %	0.700	0.800
Групповой состав, мас. %:		
Ароматические соединения	65	67.00
Непредельные соединения	5	5.27
Парафиновые соединения	30	27.73

Зольность и летучесть остатков определяли по ГОСТ 55661–2013 [13], результаты определения представлены в табл. 7.

Следует отметить, что при термолизе мазута над оловянно-свинцовым расплавом наблюдается более высокий выход термогазойля, чем при деструктивной перегонке без металла (87 и 79 мас. % соответственно, см. табл. 3), а выход углеводородного газа – более низкий (3 и 6 мас. % соответственно, см. табл. 3). Это связано с тем, что при деструктивной перегонке без металла (вариант 2) неперегоняемый углеводородный остаток, образующийся в отгонной колбе, непрерывно отлагается на теплопередающей поверхности колбы и при определенной толщине

ТАБЛИЦА 6

Пересчет выхода светлых фракций на исходный мазут

Показатель	Результаты испытаний термогазойля	
	Вариант 1	Вариант 2
Выход фракции, мас. %:		
н. к.–180 °C	8.70	10.27
180–360 °C	28.28	35.15
>360 °C	50.02	33.58
Выход остатка, мас. %	10.00	15.00
Выход газа, мас. %	3.00	6.00
ИТОГО	100.00	100.00

ТАБЛИЦА 7

Характеристики остатков

Показатель	Результаты испытаний термогазойля	
	Вариант 1	Вариант 2
Зольность, %	30	22
Летучесть, мас. %	20	55

не отложений скорость теплопередачи падает до нуля. При этом остаток продолжает уплотняться с выделением легких углеводородных фракций и углеводородного газа, что и объясняет более высокое содержание в термогазойле деструктивной перегонки фракций н. к. -180°C и $180-360^{\circ}\text{C}$, а также более высокий выход углеводородного газа (см. табл. 3 и 5). При термолизе над металлическим сплавом рабочая поверхность (поверхность расплава, на которой происходит термолиз) постоянно обновляется, кокс, образующийся в процессе термолиза, не растворяется в расплаве и не удерживается его поверхностью, вследствие чего рабочая зона реактора не закоксовывается. Выделяющийся кокс в результате интенсивного кипения жидкой фазы все время находится во взвешенном состоянии в смеси мазута и продуктов его разложения. В такой системе сохраняется очень высокая

скорость теплопередачи, что способствует увеличению выхода термогазойля.

Анализ термогазойля, полученного по первому и по второму варианту термолиза, на содержание олова и свинца показал, что указанные металлы в термогазойле отсутствуют.

Возможное негативное воздействие паров используемых тяжелых металлов на окружающую среду и человека исключается, поскольку давление насыщенных паров при температуре и давлении протекающего процесса для свинца составляет $9.6 \cdot 10^{-5}$ Па [14] и для олова – $6.67 \cdot 10^{-6}$ Па [15], что говорит о практически нулевом содержании паров тяжелых металлов в отводимых из реактора потоках углеводородов.

Многочисленный анализ металлического сплава после завершения процесса показал: в сплаве отсутствуют механические примеси, присутствующие в мазуте; отсутствует кокс, выделяющийся в процессе термолиза; масса сплава остается постоянной, т. е. можно сказать, что в данном случае металлический сплав играет роль эффективного теплоносителя, позволяющего углубить процесс термолиза мазута.

Разработанный процесс (полунепрерывный) включает стадии: 1) загрузки и нагрева реактора и выхода процесса на рабочие параметры;

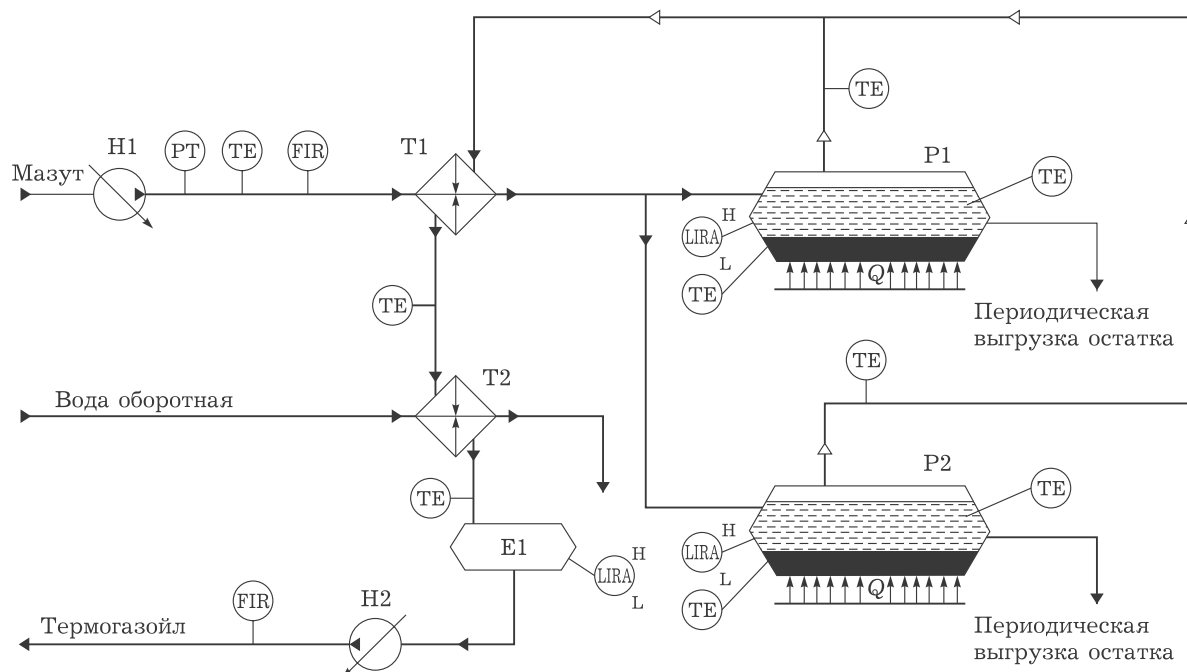


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема непрерывного термолиза мазута: H1, H2 – насосы для подачи сырья и вывода продукта соответственно; P1, P2 – реакторы термолиза мазута; T1, T2 – кожухотрубчатые теплообменники; E1 – промежуточная емкость для термогазойля; PT – датчик давления; TE – датчик температуры; FIR – расходомер; LIRA – датчик уровня (L и H – максимальный и минимальный уровни заполнения соответственно); Q – теплота, подводимая к реактору.

2) работы установки до наработки критического количества неперегоняемого остатка; 3) останковки и охлаждения установки, выгрузки застывшего твердого остатка. Для осуществления процесса в промышленных масштабах и непрерывных условиях необходимо применение минимум двух реакторов, работающих попеременно. Объемы реакторов должны быть рассчитаны таким образом, чтобы время загрузки и наработки остатка в одном реакторе превышало время охлаждения и разгрузки второго реактора. Исходя из этих условий, нами предложена принципиальная технологическая схема термолиза мазута, представленная на рис. 5.

Исходный мазут с температурой 90 °С из товарно-сырьевого парка насосом Н1 подается в теплообменник Т1 для предварительного подогрева за счет тепла отходящих паров термогазойля. После теплообменника Т1 мазут поступает в реактор термического крекинга Р1. В реакторе протекает термолиз мазута с образованием термогазойля, который непрерывно отгоняется из реактора, и остаточного продукта, который накапливается в реакторе.

Пары термогазойля поступают на конденсацию и охлаждение в теплообменник Т1, подогревая исходный мазут. Окончательное охлаждение термогазойля до температуры 40 °С протекает в теплообменнике Т2. После теплообменника Т2 охлажденный термогазойль собирается в промежуточной емкости Е1, откуда насосом Н2 откачивается в товарно-сырьевой парк.

Реакторы Р1 и Р2 работают попеременно: один находится в работе, а другой освобождается от остатка. Разгрузка реактора производится после его отключения и охлаждения до температуры не более 60 °С. После охлаждения реактор вскрывается и освобождается от остатка ручным механическим способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе эксперимента показано, что при деструктивной перегонке на металлическом сплаве (вариант 1) выход термогазойля выше по сравнению с классической деструктивной перегонкой (вариант 2), при этом практически исключается закоксовывание стенок реактора.

Предложена технология полунепрерывной термолитической переработки мазута. Применение этой технологии является перспективным способом переработки мазута и увеличивает глубину переработки нефти.

Проводимые исследования вносят вклад в создание технологий, позволяющих перерабатывать тяжелые нефти, производство продуктов из которых в настоящее время весьма затруднительно и энергоемко.

Авторы выражают благодарность Иркутскому институту химии им. А. Е. Фаворского СО РАН в лице заведующего лабораторией функциональных полимеров Позднякова А. С. за предоставленную возможность проведения анализа термогазойлей на содержание олова и свинца методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бородачева А. В., Левинбук М. И. Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и экономические особенности нефтепереработки в России // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52, № 6. С. 37–43.
- 2 Чернышева Е. А. Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России // Бурение и нефть. 2011. № 5. С. 8–13.
- 3 Энергетическая стратегия России на период до 2035 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1026> (дата обращения: 29.06.2021).
- 4 Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
- 5 Андропов М. О., Жук В. В., Третьяков А. Н., Чуркин Р. А., Яновский В. А. Исследование термолиза сибирского усредненного мазута марки М-40 // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2014. № 382. С. 225–229.
- 6 Гликин М. А., Тарасов В. Ю., Черноус Е. Ю. Крекинг сырой нефти в расплаве металла // Вестн. Днепропетровск. ун-та. 2013. № 19. С. 111–117.
- 7 Гликин М. А., Тарасов В. Ю., Зубцов Е. И., Черноус Е. Ю. Исследование процесса деструктивной перегонки углеводородов в неорганических расплавах. Влияние управляющих параметров // Технолог. аудит и резервы пр-ва. 2015. Т. 3, № 4 (23). С. 57–63.
- 8 ГОСТ 10585–2013. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2020. 22 с.
- 9 ГОСТ 2177–99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. М.: Стандартинформ, 2006. 25 с.
- 10 ГОСТ 2070–82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 6 с.
- 11 ГОСТ EN 12916–2017. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления. М.: Стандартинформ, 2018. 16 с.
- 12 Лапшин И. Г., Валитов Р. Э., Сиразитдинова А. Р., Гильмутдинов А. Т. Разработка технологии коксования низкосернистого и высокоароматического сырья для получения кокса анизотропной структуры // Universum: Технические науки. 2019. № 12–3 (69). С. 24–32.
- 13 ГОСТ Р 55661–2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М.: Стандартинформ, 2014. 29 с.
- 14 Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995 г.
- 15 Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 9-е / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: СпецЛит, 1998. 232 с.