

ХИМИЯ

УДК 665.642

М.О. Андропов, В.В. Жук, А.Н. Третьяков, Р.А. Чуркин, В.А. Яновский

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА СИБИРСКОГО УСРЕДНЕННОГО МАЗУТА МАРКИ М-40

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта № 14.515.11.0018.

Исследован процесс термолитического разложения мазута марки М-40 западно-сибирской нефти при различных температурах и давлениях. Проведен анализ фракционного состава исходного мазута. Получен материальный баланс процесса термолитического разложения мазута при различных условиях. Показано, что в зависимости от продолжительности проведения процесса, температуры и давления возможно получение высоковязкого жидкого остатка, пека или нефтяного кокса; увеличение давления термолитического разложения приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и тяжелого остатка (пека или кокса). Исследовано влияние температуры и давления термолитического разложения на фракционный состав дистиллятных фракций; основные характеристики получаемого нефтяного пека, такие как температура размягчения, коксующесть и содержание серы. Определено общее содержание серы в продуктах термолитического разложения.

Ключевые слова: нефтепереработка; жидкофазный термолитический разложение; мазут; нефтяной пек; нефтяной кокс; дистиллятные фракции.

В настоящее время нефтепереработка России существенно отстает в своем развитии от промышленно развитых стран мира. По разным оценкам глубина переработки нефти в США и Канаде достигает 95%, в Европе – около 90%, в России – около 72% (2010 г.), что соответствует доле выработки мазута около 28% [1]. Согласно Энергетической стратегии России до 2030 г. глубина переработки нефти должна вырасти до 83% к 2015 г., а к 2030 г. достичь 89–90% [2]. В связи с этим остро встает вопрос разработки новых процессов углубленной переработки остаточных тяжелых продуктов фракционирования нефти.

Наиболее освоенными и самыми дешевыми среди известных процессов переработки нефтяных остатков являются термодеструктивные процессы, такие как термкрекинг, висбрекинг, коксование и др. [3, 4]. Основное назначение термодеструктивных процессов – первичная подготовка сырья (получение термогазоя для сажевого производства, вакуумных газойлей для каталитического крекинга и гидрокрекинга) и выработка товарных остаточных продуктов (темное котельное топливо, нефтяной кокс, пек и т.д.).

Процесс термоконденсации нефтяных остатков с получением пеков (пекование) по технологическим условиям проведения во многом подобен термическому крекингу и висбрекингу, но отличается пониженной температурой (360–420°C) и давлением (0,1–0,5 МПа), а по продолжительности термолитического разложения (0,5–10 ч) и аппаратурному оформлению – замедленному коксованию [5, 6].

Целью настоящей работы является оценка пекования (термолитического разложения) нетрадиционного сырья (мазута) в традиционном и более жестком режимах. В настоящей работе рассмотрен процесс длительного термолитического разложения нефтяных остатков с получением газообразных и дистиллятных продуктов, высокоуглеродистых остатков.

Экспериментальная часть. В качестве сырья выбран усредненный мазут марки М-40 (ГОСТ 10585-99) западно-сибирской нефти производства Анжерского НПЗ (Кемеровская область). Характеристики мазута представлены в табл. 1.

Фракционный состав мазута определяли на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85. Массовую долю серы в

продуктах термолитического разложения определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии по ГОСТ Р 51947-2002. Температуру размягчения пеков определяли методом «кольцо-шар» по ГОСТ 11506-73, коксующесть – по ГОСТ 19932-99. Фракционный состав дистиллятных фракций термолитического разложения определяли по ГОСТ 2177-99.

Таблица 1

Характеристики мазута М-40

Определяемые параметры	Единицы измерения	Результаты измерения	НД на МВИ	Погрешность измерения
1. Массовая доля серы	%	0,844	ГОСТ Р 51947-2002	0,077
2. Зольность	% мас.	0,020	ГОСТ 1461-75	0,004
3. Плотность при 20°C	кг/м ³	0,9796	ГОСТ 3900-85	0,0011
4. Элементный состав: С Н N	%	86,48 11,51 0,128	ASTM D5291-10	–

Процесс жидкофазного термолитического разложения вели в обогреваемом стальном герметичном реакторе объемом 1,5 дм³ при барботировании инертного газа в периодическом режиме. Схема установки представлена на рис. 1.

В реактор 5, снабженный электронагревательной рубашкой 10, загружалась навеска мазута, после чего реактор герметизировался, продувался азотом и опрессовывался на 0,5 МПа. Управление нагревом осуществлялось с помощью блока терморегуляции 11 (ПИД-регулирование). Во время нагрева сырья до температуры термолитического разложения барботаж газа не осуществлялся. Пары легких компонентов удалялись через верхний вентиль 9 в холодильник 12, где конденсировались и собирались в емкость 13. По достижении заданной температуры подавался азот на барботирование, обеспечивающий эффективное удаление летучих компонентов и интенсивное перемешивание. Регулирование подачи азота осуществлялось при помощи редуктора 2 в интервале 2–4 ндм³/мин, контроль расхода азота проводился по газовым часам 3 и 15. Избыточное давление в реакторе регулировали вентилем 9, контроль давления производился по манометру 6.

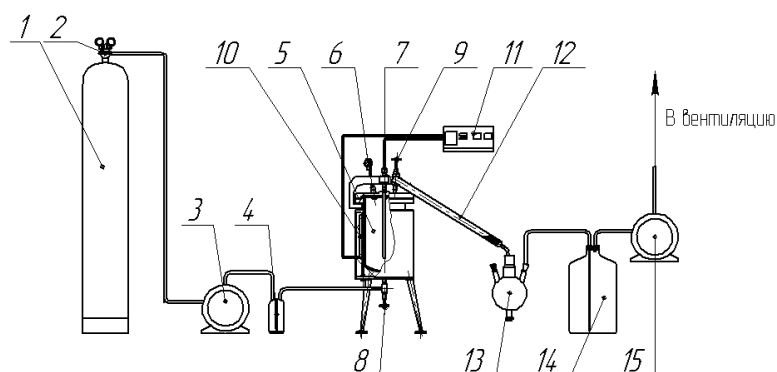


Рис. 1. Схема установки термолитза: 1 – баллон с газообразным азотом; 2 – редуктор; 3, 15 – газовые часы; 4 – осушительная склянка; 5 – автоклав; 6 – манометр; 7 – термоматчик; 8 – нижний вентиль; 9 – верхний вентиль; 10 – рубашка автоклава; 11 – блок терморегуляции; 12 – прямой холодильник; 13 – приемная емкость; 14 – каплеотбойник

Температура процесса 420/450°C, давление изб. 0,01/0,2 МПа. Реактор нагревался со скоростью 5–10 град./мин до заданной температуры, после чего температура поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Загрузка составляла ≈ 1 кг мазута.

Обсуждение результатов. По результатам анализа фракционного состава мазута (рис. 2) было определено, что остаточное содержание атмосферных фракций, выкипающих до 360°C, составляет 17%; содержание фрак-

ций, выкипающих при 360–480°C, около 40%; содержание остаточного гудрона около 40%. Усредненный мазут марки М-40 западно-сибирской нефти является малозольным, по содержанию серы малосернистым (относится к II виду) и имеет марку II ОКП 02 5211 0106.

Процесс термолитза мазута проводили в двух температурных режимах: при 420 и 450°C и давлении 0,01 и 0,2 МПа (изб.). Полученные результаты представлены в табл. 2.

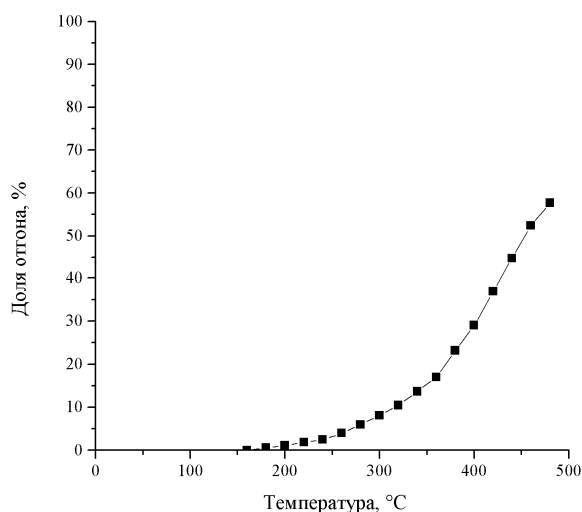


Рис. 2. Фракционный состав мазута

Таблица 2

Результаты термолитза

№ п/п	Температура, °С	Выход фракций, %			Время, ч	Характеристика тяжелого остатка
		Дистиллят	Газы	Тяжелый остаток		
P = 0,01 МПа						
1	420	65,00	7,69	27,31	4	Вязкий жидкий остаток
2	420	71,10	13,83	15,07	6,5	Пек
3	420	72,54	13,65	13,81	7	Пек
4	420	76,67	15,05	8,28	12	Кокс
5	450	63,04	7,35	29,61	3,5	Вязкий жидкий остаток
6	450	72,44	14,07	13,49	6	Пек
7	450	72,81	15,82	11,37	6	Пек
8	450	77,18	15,42	8,40	10	Кокс
P = 0,2 МПа						
9	420	63,50	10,30	26,20	5	Вязкий жидкий остаток
10	420	70,52	11,05	18,43	8,5	Пек
11	420	74,71	15,23	10,06	14	Кокс
12	450	64,23	11,56	24,21	3,5	Вязкий жидкий остаток
13	450	69,55	12,65	17,80	7	Пек
14	450	70,33	13,24	16,43	7	Пек
15	450	73,71	16,73	9,56	13,5	Кокс

Характеристики пека

№ эксперимента (по табл. 2)	Температура размягчения, °С	Коксуемость, %	Содержание серы, %
2	68	55,5	1,002
3	83	58,9	1,068
6	78	54,2	0,986
7	135	64,6	0,997
10	121	62,3	1,112
13	82	55,1	1,143
14	101	60,1	1,095

Анализ полученных данных показал следующее:

1. Нефтяные пеки (в широком диапазоне характеристик) получают при выходе газообразных и дистиллятных продуктов на сырье 80–90%. При выходе газообразных и дистиллятных продуктов менее 80% остаток представляет собой высоковязкий жидкий продукт, увеличение выхода выше 90% приводит к ожидаемому коксообразованию.

2. Максимальный выход дистиллятных фракций при получении пека составляет от 73,7 до 77,2% (эксперименты 4, 8, 11, 15).

3. Повышение температуры на 30°C приводит к увеличению выхода газообразных и дистиллятных продуктов, снижению выхода пека.

4. Повышение давления с 0,01 до 0,2 МПа приводит к уменьшению скорости термолитиза и увеличению его глубины, выраженных в увеличении выхода пека (от 11–15 до 16–19%).

Были исследованы основные характеристики полученных образцов нефтяного пека, результаты представлены в табл. 3.

Полученные образцы нефтяного пека имеют температуры размягчения от 68 до 135°C и коксуемость в диапазоне 54,2–64,6%. Условия проведения термолитиза не влияют на содержание серы в пеке: все образцы содержат около 1% серы. Получаемые нефтяные пеки могут представлять интерес в качестве связующих в производстве графитовых электродов [7–9].

Определен фракционный состав полученных в ходе термолитиза жидких продуктов термолитиза (дистиллят), результаты представлены на рис. 3, 4.

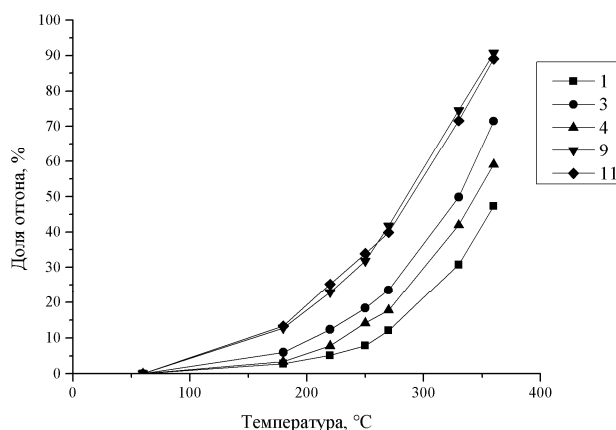


Рис. 3. Фракционный состав дистиллята термолитиза при 420°C

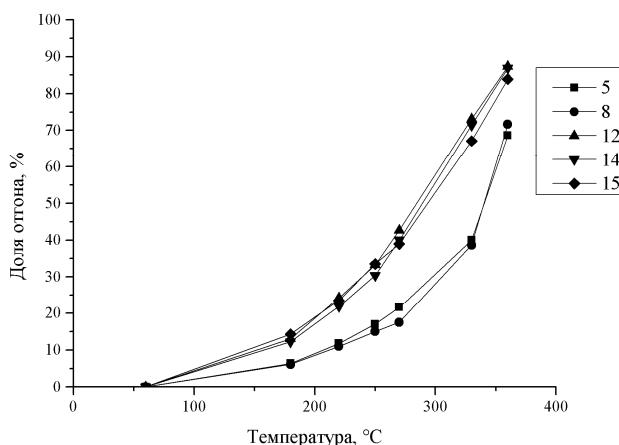


Рис. 4. Фракционный состав дистиллята термолитиза при 450°C

Дистиллят, полученный при давлении 0,01 МПа и 420°C (эксперименты 1, 3, 4), содержит около 3–6% бензиновых фракций (<180°C), 30–44% легких газойлевых (180–330°C) и 50–67% тяжелых газойлевых фракций (более 330°C). При повышении температуры термолитиза до 450°C (эксперименты 5, 8) наблюдается незначительное увеличение выхода бензиновых фрак-

ций до 6–7% при уменьшении выхода легких газойлевых до 32–34% и тяжелых газойлевых фракций до 59–62%.

Более существенно на фракционный состав дистиллята влияет давление термолитиза. При повышении давления до 0,2 МПа (эксперименты 9, 11, 12, 14, 15) выход бензиновых и легких газойлевых фракций увели-

чивается в два-три раза: до 12–15 и 53–62% соответственно; при этом резко сокращается содержание тяжелых газойлевых фракций: до 23–35%. Следует отметить, что для термолiza при повышенном давлении фракционный состав дистиллята практически не зависит от температуры термолiza.

Кроме этого, анализ полученных кривых показывает, что степень конверсии сырья при прочих равных условиях практически не влияет на фракционный состав получаемого дистиллята.

Увеличение давления внутри реактора с 0,01 до 0,2 МПа понижает парциальное давление паров углеводородов реакционной массы, что приводит к увеличению их температуры кипения. Таким образом, при одной и той же температуре при повышенном давлении из реактора в виде паров могут быть удалены только более легкие компоненты, это приводит к увеличению времени пребывания тяжелых углеводородов и их дальнейшему термолizu. Увеличение выхода газов, бензиновых и легких газойлевых фракций за счет уменьшения доли тяжелых газойлевых фракций подтверждает это. При более глубоком термолize тяжелых углеводородов, помимо легких, получают тяжелые продукты поликонденсации, что подтверждается увеличением выхода пека (табл. 2).

Получаемый в процессе термолiza дистиллят представлен преимущественно непредельными и ароматическими углеводородами. Массовая доля органических веществ, реагирующих с концентрированной серной кислотой (определяемых по ГОСТ 6994-74) в получаемых дистиллятах, составляет 98–100%. Таким образом, тяжелые газойлевые фракции дистиллята могут быть интересны в качестве сырья для производства техуглерода [10].

Важной характеристикой нефтепродуктов является содержание в них серы. Нами было определено общее содержание серы в продуктах на примере термолiza мазута при 420°C, 0,01 МПа (эксперимент 3). Полученные данные представлены на рис. 5. Содержание серы в газах определяли расчетным методом по разнице абсолютного содержания серы в исходном мазуте, дистиллятных фракциях и высокоуглеродистом остатке (пеке).

Данные свидетельствуют о том, что в процессе термолiza происходит значительное перераспределение серосодержащих компонентов в получаемых продуктах. Концентрирование сернистых соединений наблюдается преимущественно в газовой фракции, а также в высокоуглеродистом остатке. Содержание серы в дистиллятных фракциях меньше, чем в исходном мазуте, и увеличивается с ростом температуры их кипения.

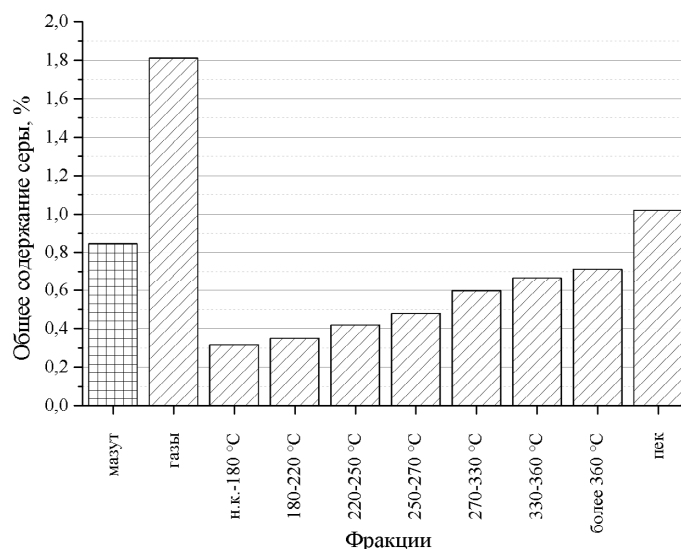


Рис. 5. Общее содержание серы в продуктах термолiza (эксперимент 3)

Выводы:

1. Исследован процесс термолiza сибирского усредненного мазута марки М-40 при температурах 420 и 450°C и давлениях 0,01 и 0,2 МПа (изб.). Получен материальный баланс процесса термолитического разложения мазута при различных условиях. Показано, что в зависимости от продолжительности проведения процесса, температуры и давления возможно получение высоковязкого жидкого остатка (20% и более), пека (11–19%) или нефтяного кокса (8–10%). Максимальный выход дистиллята, при условии проведения процесса до образования кокса, составляет от 73,7 до 77,2%. Показано, что увеличение давления термолiza приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и тяжелого остатка (пека или кокса).

2. Определены характеристики нефтяного пека. Полученные образцы имеют температуры размягчения от 68 до 135°C и коксуюемость в диапазоне 54,2–64,6%, содержание серы около 1%.

3. Исследовано влияние температуры и давления термолiza на фракционный состав дистиллятных фракций. Повышение давления пекования приводит к увеличению выхода бензиновых и легких газойлевых фракций за счет уменьшения выхода тяжелых газойлевых фракций.

4. Определено общее содержание серы в продуктах термолiza. Показано, что концентрирование сернистых соединений происходит преимущественно в газовой фракции и высокоуглеродистом остатке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышева Е.А. Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России // Бурение и нефть. 2011. № 5. URL: <http://burneft.ru/archive/issues/2011-05/2>
2. Энергетическая стратегия России на период до 2030 г.: утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. № 1715-р. URL: <http://www.atominform.ru/files/strateg/strateg.htm> (дата обращения: 02.09.2013).
3. Теляшев Э., Хайрудинов И. Нефтепереработка: новые-старые разработки // Химический журнал. 2004. № 10–11. С. 68–71.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
5. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Ч. 2: Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
6. Запылкина В.В., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.П. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава // Нефтегазовое дело. 2012. № 5. С. 507–515. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Zapylkina/Zapylkina_1.pdf
7. Сравнение требований к качеству нефтяных и каменноугольных пеков для электродной промышленности / Нешев А.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 11. С. 50–57.
8. Исследование, разработка технологии и получение в промышленных масштабах нового композиционного вяжущего – нефтяного пека ПНД / А.А. Угапов и др. // Ползуновский альманах. 2010. № 2. С. 314–316.
9. Хайрудинов И.П., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L, № 1. С. 25–28.
10. Зув В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1965. 328 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 17 января 2014 г.

A STUDY OF THE THERMOLYSIS OF A COMPOSITE SAMPLE OF SIBERIAN M-40 MAZUT

Tomsk State University Journal. No. 382 (2014), 225–229. DOI: 10.17223/15617793/382/37

Andropov Mikhail O. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: hudojnick@ya.ru

Zhuk Vladislav V. MedKontrastSintez, Ltd. (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vladzhuk1980@gmail.com

Tretyakov Aleksei N. Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tretyakov@tpu.ru

Churkin Ruslan A. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ru-line@yandex.ru

Yanovskiy V.A. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: yavatpu@yandex.ru

Keywords: oil refining; liquid-phase thermolysis; mazut; petroleum pitch; petroleum coke; distillate.

At present in Russia oil refining essentially lags in its development behind industrialized countries. According to various estimations the depth of oil refining in the United States and Canada reaches 95%, in Europe – about 90%, in Russia – about 72% by 2010 data, which corresponds to the share of mazut production of about 28%. According to the Energy Strategy of Russia until 2030, the depth of oil refining should grow up to 83% by 2015, and by 2030 it should reach 89–90%. In this connection, there is an acute question of development of new processes of deep refining of residual heavy products of oil fractionation. The most developed and cheapest among the known processes of oil residues refining are thermal destructive processes such as thermal cracking, visbreaking, coking, etc. The main purpose of thermal destructive processes is the primary preparation of raw material (preparation of thermo gas oil for soot production, of vacuum gas oils for catalytic cracking and hydrocracking) and production of commercial residual products (dark boiler fuel, petroleum coke, pitch, etc.). The purpose of this paper is to estimate the thermolysis of mazut in traditional and harder modes. In this paper we investigated the process of thermolysis of the averaged mazut of M-40 brand of the West Siberian oil produced by Angersk oil-processing plant of Kemerovo Oblast at different temperatures and pressures. The analysis of the fractional composition of the initial mazut was performed. The process of liquid phase thermolysis was conducted in the heated steel sealed reactor by bubbling of the inert gas in the periodic mode. The material balance of thermolytic decomposition process of mazut under various conditions was obtained. It is shown that depending on the duration of the process, temperature and pressure it is possible to obtain a highly viscous liquid residue, pitch or petroleum coke. It is shown that increase in pressure of the thermolysis leads to increase in the yield of gaseous products and of the heavy residue (pitch or coke). The characteristics of petroleum pitch (the softening temperature, coking capacity, sulfur content) are defined. The effect of temperature and pressure of thermolysis on the fractional composition of distillate fractions was studied. It is found that increase in pressure of thermolysis leads to an increase in the yield of gasoline and light gas oil fractions by reducing the yield of heavy gas oil fractions. The total sulfur content of the products of thermolysis was determined. It is shown that the concentration of sulfur compounds occurs predominantly in the gaseous fraction and the high carbon residue.

REFERENCES

1. Chernysheva E.A. Challenges and development trends of deeper oil conversion in Russia. *Burenie i nef't' – Drilling and Oil*, 2011, no. 5. Available at: <http://burneft.ru/archive/issues/2011-05/2>. (In Russian).
2. Energy Strategy of Russia for the period up to 2030: approved by the Decree No. 1715-r of the Government of the Russian Federation on November 13, 2009. Available at: <http://www.atominform.ru/files/strateg/strateg.htm>. (Accessed: 02nd September 2013). (In Russian).
3. Telyashev E., Khayrudinov I. Neftepererabotka: novye-starye razrabotki [Oil Refining: new-old developments]. *Khimicheskii zhurnal – The Chemical Journal*, 2004, no. 10–11, pp. 68–71.
4. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nef'ti i gaza* [The technology of deep processing of oil and gas]. Ufa: Gilem Publ., 2002. 672 p.
5. Kapustin V.M., Gureev A.A. *Tekhnologiya pererabotki nef'ti. Chast' 2. Destruktyvnye protsessy* [Technology of oil processing. Part 2. Destructive processes]. Moscow: KolosS Publ., 2007. 334 p.
6. Zapylkina V.V., Zhirnov B.S., Khayrudinov I.R. Dependence of petroleum pitch caking power on its chemical group composition. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal "Neftegazovoe delo" – Electronic scientific journal "Oil and Gas Business"*, 2012, Issue 5, pp. 507–513. Available at: http://www.ogbus.ru/authors/Zapylkina/Zapylkina_1.pdf. (In Russian).
7. Neshchev A.V., Budnik V.A., Khaybullin A.A., Muratshin R.R. Comparison of the quality requirements of oil and coal pitches for electrode industry. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2011, no. 11 pp. 50–57. (In Russian).
8. Ugap'ev A.A., Kim I.V., Vershillo E.A., Lubinskiy M.I. et al. Issledovanie, razrabotka tekhnologii i poluchenie v promyshlennyykh masshtabakh novogo kompozitsionnogo vyazhushchego – nef'tyanogo peka PND [Research, technology development and obtaining on an industrial scale of a new composite binder – HDP petroleum pitch]. *Polzunovskiy al'manakh*, 2010, no. 2, pp. 314–316.
9. Khayrudinov I.R., Akhmetov M.M., Telyashev E.G. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya proizvodstva koksa i peka iz nef'tyanogo syr'ya [Status and prospects of production of coke and pitch from petroleum feedstocks]. *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal*, 2006, vol. L, no. 1, pp. 25–28.
10. Zuev V.P., Mikhaylov V.V. *Proizvodstvo sazhi* [Production of soot]. Moscow: Khimiya Publ., 1965. 328 p.

Received: January 17, 2014