

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ / CHEMICAL TECHNOLOGY

УДК 665.642.3

M. A. Glikin, V. Yu. Tarasov*, E. Yu. Chernousov

*Technological Institute of East Ukraine V. Dal National University, 59-a, Sovetskiy Ave.,
Severodonetsk 93400, Ukraine*

CRACKING OF CRUDE OIL IN THE MOLTEN METALS

М. А. Глікін, В. Ю. Тарасов, Є. Ю. Черноусов

*Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету
імені В. Даля, пр. Радянський, 59-а, Северодонецьк 93400, Україна*

КРЕКИНГ СИРОЇ НАФТИ В РОЗПЛАВІ МЕТАЛІВ

М. А. Гликин, В. Ю. Тарасов, Е. Ю. Черноусов

*Технологический институт Восточноукраинского национального университета
имени В. Даля, пр. Советский, 59-а, Северодонецк 93400, Украина*

КРЕКИНГ СЫРОЙ НЕФТИ В РАСПЛАВЕ МЕТАЛЛОВ

В данной статье исследуется процесс крекинга сырой нефти и отдельных ее фракций в среде расплавленных металлов с целью получения светлых нефтепродуктов. Термодинамическими расчетами показана возможность применения свинца и олова, а также их сплавов в качестве расплава. Исследован процесс крекинга сырой западносибирской нефти в интервале температур 400-600 °С. Обнаружено, что при повышении температуры наблюдается увеличение содержания в бензинах ароматических углеводородов и олефинов, в то время как содержание нафтенов, *n*- и *i*-парафинов снижается. Оптимальной температурой крекинга в расплаве металлов является ~500 °С. Применение затопленной насадки увеличивает выход светлых продуктов на ~2%. Октановое число полученных бензинов составляет 82-87 пунктов по исследовательскому методу. Установлено, что выход светлых нефтепродуктов в зависимости от условий эксперимента увеличивается с 46,9 до 55,1-61,3% масс.

Ключевые слова: сырая нефть, крекинг, расплавы металлов, светлые нефтепродукты, каталитическая индифферентность.

Ограниченные ресурсы горючих ископаемых требуют постоянного усовершенствования технологий их переработки. Отраслью, с наиболее выраженной динамикой внедрения новейших разработок, безусловно, является нефтепереработка. Основная цель любого современного нефтеперерабатывающего предприятия – снижение затрат и увеличение глубины переработки нефти. Существует ряд процессов, увеличивающих глубину переработки нефти – термический и каталитический крекинг, пиролиз, гидрокрекинг, висбрекинг, замедленное коксование и др. Эти процессы существенно отличаются по технологическому и аппаратурному оформлению, но суть их одна – получение продуктов с более низкой молекулярной массой. Крекинг и пиролиз углеводородных фракций представляют собой наиболее эффективные методы глубокой переработки нефти с целью получения нужных для народного хозяйства продуктов [1]. В настоящее время ведется множество научных исследований по

* Corresponding author: Tel.: +380645240342; e-mail address: vatarasov@rambler.ru

усовершенствованию процесса крекинга углеводородов, однако уже несколько десятилетий существующая технология остается практически неизменной. Также стало очевидным, что повышение экономичности технологических процессов в любой отрасли промышленности связано не только с увеличением выхода целевых продуктов и углублением переработки сырья, но и с ростом степени утилизации вторичных тепловых энергоресурсов, зачастую низкопотенциальных [2]. Учитывая все это, вопрос изучения деструктивных процессов переработки углеводородов и поиск новых технологических решений для усовершенствования таких процессов не теряет своей актуальности.

Имеется множество литературных данных [1; 3-5] о перспективности проведения процессов пиролиза и крекинга углеводородного сырья в расплавах металлов, их солей и оксидов. Первые работы по использованию расплавленных теплоносителей были выполнены около 100 лет назад. Однако исследования таких процессов проводились не систематически, а имеющиеся данные носят, как правило, обзорный, качественный характер. Стоит также отметить, что целевыми продуктами в исследуемых процессах являлись, в основном, низшие олефины, а расплавленные среды рассматривались исключительно как индеферентные теплоносители [6]. Также имеются данные о целесообразности крекирования сырой нефти, минуя стадии глубокой очистки и первичной переработки [7].

Целью данной работы является изучение процесса крекинга сырой нефти в расплавах неорганических соединений с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов.

Предлагается технология крекинга сырой нефти и ее фракций в расплавах легкоплавких металлов – свинца и олова. Известными достоинствами проведения энергоемких процессов в расплавах являются интенсификация массо- и теплообмена, пониженная чувствительность к составу сырья, отсутствие необходимости разбавления сырья водой и другими веществами. Благодаря высокой теплоемкости и теплопроводности расплавленных металлов упрощается процесс подвода тепла в зону реакции, уменьшается коксообразование на стенках реакционной аппаратуры, практически полностью отсутствует температурный градиент в реакторе и зоны перегрева, т.е. создаются изотермические условия, что не только повышает безопасность процесса, но и увеличивает его селективность.

Результаты и их обсуждение. В качестве рабочего расплава используется легкоплавкий сплав свинца и олова в массовом соотношении 6,5:1. Данные металлы (табл. 1) имеют высокие значения теплопроводности и теплоемкости, низкое давление насыщенных паров при рабочих температурах, широкий интервал температур плавления и кипения.

Таблица 1

Свойства металлов

Металл	Давление насыщенных паров, Па			$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	ρ , г/см ³
	1073°С	1273°С	1473°С			
Олово	-	$6,67 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	232	2620	7,29
Свинец	$5,43 \cdot 10^{-3}$	1,48	59,6	327	1745	11,34

Для комплексной оценки любого технологического процесса необходимо проведение термодинамического анализа. При этом основным критерием является возможность протекания той или иной реакции при заданных условиях. Значения логарифма константы равновесия наиболее вероятных реакций в исследуемом процессе приведены в табл. 2. Расчеты проводились при условии, что процесс проходит при атмосферном давлении и основным регулирующим параметром является температура.

Термодинамическая оценка процесса

Реакция	lgK _p		
	400°C	500°C	600°C
$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$	33,88	28,05	23,57
$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{SnS}_2 + 2\text{H}_2$	2,08	1,12	0,39
$\text{Sn} + \text{C} = \text{SnC}$	Карбиды олова не образуются		
$\text{Sn} + 2\text{H}_2 = \text{SnH}_4$	Гидрид олова разлагается при $t \geq 150^\circ\text{C}$		
$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	-2,58	-3,73	-4,67
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,24	-0,35	0,32
$\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CO}_2$	-3,20	-1,33	0,10
$\text{SnS}_2 + \text{C} = \text{Sn} + \text{CS}_2$	-9,72	-7,09	-5,07
$2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$	23,59	19,17	15,77
$\text{Pb} + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS} + \text{H}_2$	3,76	2,98	2,39
$\text{Pb} + \text{C} = \text{PbC}$	Карбиды свинца не образуются		
$\text{Pb} + 2\text{H}_2 = \text{PbH}_4$	Гидрид свинца крайне неустойчив		
$\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	-10,25	-10,91	-11,48
$\text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	4,52	4,23	4,06
$2\text{PbO} + \text{C} = 2\text{Pb} + \text{CO}_2$	7,09	7,55	7,90
$2\text{PbS} + \text{C} = 2\text{Pb} + \text{CS}_2$	-15,16	-11,94	-9,46

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод, что используемые металлы являются относительно инертными компонентами в условиях проведения процесса. Высокая термодинамическая вероятность окисления металлов кислородом может стать серьезной проблемой при контакте расплава с воздухом, однако полная герметичность установки исключает такую возможность. К тому же, вероятно восстановление оксидов свинца и олова в присутствии образующегося кокса и водорода. Содержание воды в сырье является допустимым, т.к. она не взаимодействует с металлами. Также свинец и олово в условиях эксперимента не образуют карбиды и гидриды. Возможное взаимодействие с сероводородом можно рассматривать с положительной стороны: расплав сорбирует серу, тем самым, уменьшая ее содержание в продуктах. При этом сульфиды свинца и олова не восстанавливаются углеродом, т.е. очистку расплава от серы можно проводить периодически или в отдельной зоне.

Экспериментальная часть. Крекинг обезвоженной и обессоленной западносибирской нефти проводились на лабораторной установке (рис. 1). Реактор 1 погружен в электропечь 2, температура в которой регулируется с помощью ЛАТРа и постоянно измеряется термопарой 4 с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. Шприцевым дозатором 3 нефть с необходимым расходом подается в реактор 1. Жидкие продукты крекинга конденсируются в аппарате 5 и собираются в конденсаторприемнике 6. Газообразные продукты направляются в сосуд Мариотта 7.

Лабораторный реактор представляет собой устройство барботажного типа, обеспечивающее подачу реагентов под слой расплава. Поверхность раздела фаз постоянно обновляется за счет ведения процесса в барботажном режиме, что исключает влияние поверхностных явлений на ход процесса. Объем реактора составляет 110 см^3 . Состав жидких и газообразных продуктов анализировался газохроматографическим методом. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяется методом атмосферной разгонки по Энглеру [8].

Проведены исследования влияния температуры на ход процесса и выход продуктов. С целью увеличения выхода жидких продуктов выбран диапазон рабочих температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ и расход нефти $1,15\text{ мл/мин}$.

Результаты экспериментов по определению влияния температуры на выход продуктов крекинга представлены в табл. 3.

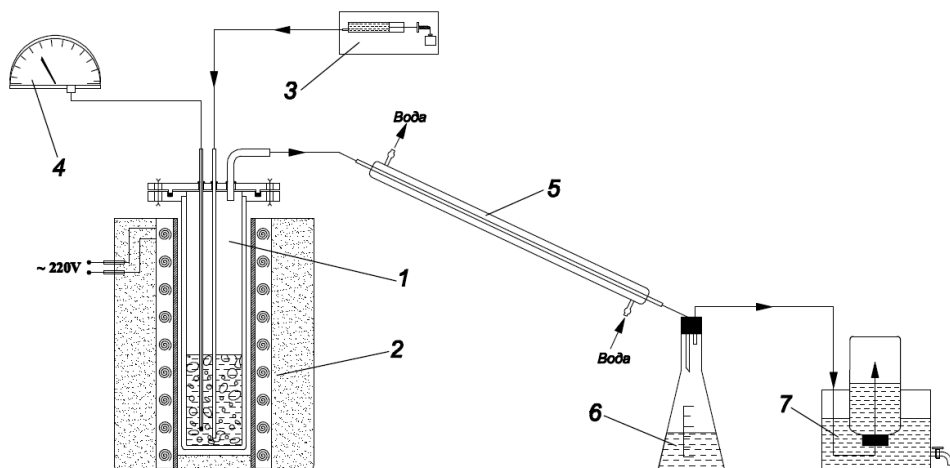


Рис. 1: Схема лабораторной установки.

1 – реактор с расплавом; 2 – электропечь; 3 – дозатор подачи сырья; 4 – термопара с потенциометром; 5 – конденсатор; 6 – конденсатоприемник; 7 – сосуд Мариотта

Таблица 3

Влияние температуры на состав продуктов крекинга

Продукт	Сырая нефть	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
	% масс.					
Газы	0	0,8	2,7	3,8	4,2	4,9
Бензин (н.к.-180°C)	14,9	15,5	19,1	19,2	19,4	20,0
Дизельное топливо (180-350°C)	32,0	33,8	36,0	40,2	40,6	36,5
Тяжелый газойль (>350°C)	52,1	47,8	38,0	27,5	24,7	24,5
Твердые продукты + потери	1,0	2,1	4,2	9,3	11,1	14,1

С повышением температуры выход бензина и дизельного топлива увеличивается. При температурах 400-450 °С наблюдается незначительное увеличение выхода светлых углеводородов. При увеличении температуры до 500 °С выход светлых увеличивается до 59,4 % масс, в основном за счет дизельной фракции. Остаток в реакторе находится в виде твердого коксоподобного материала. В интервале температур 550-600 °С выход светлых практически не изменяется, но увеличивается газообразование до 5 % масс и отложение кокса. Сравнение группового состава прямогонного бензина и продуктов крекинга состава бензиновой фракции представлено на рис. 2.

При увеличении температуры уменьшается содержание парафинов и изопарафинов, а также нафтенов. Количество олефинов и ароматических соединений увеличивается. Октановое число бензинов крекинга от условий эксперимента изменяется незначительно и составляет по исследовательскому методу 82-87 пунктов.

Оптимальной рекомендуемой температурой проведения процесса крекинга нефти в расплаве является ~500 °С. При этом наблюдаются максимальные выходы светлых фракций и умеренное образование кокса и газообразных продуктов.

В следующей серии экспериментов было определено влияние поверхности раздела фаз. При 500 °С и расходе нефти 1,15 мл/мин проведена серия экспериментов (табл. 4) в реакторе без расплава, реакторе с расплавом и в обоих случаях с насадкой. В качестве насадки использовались кольца Рашига размером 4×4×0,5 мм. Согласно данным [1] применение насадки увеличивает поверхность раздела фаз при барботаже в 2-3 раза.

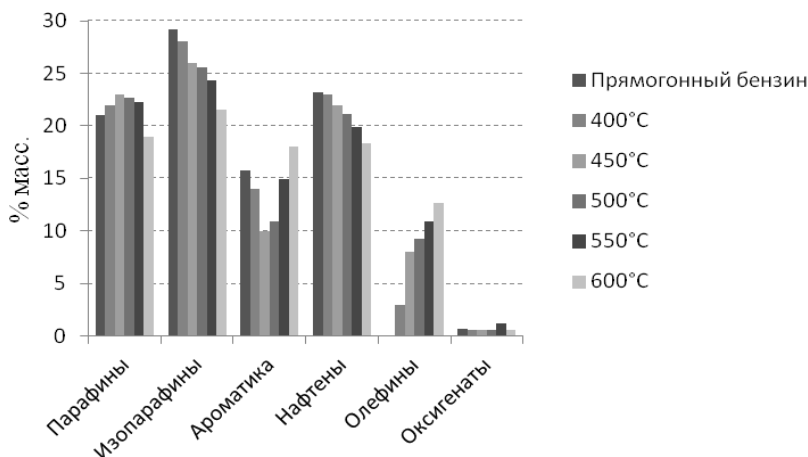


Рис. 2: Групповой состав бензинов

Таблица 4

Материальный баланс экспериментов

Продукт	Пустой реактор	Пустой реактор + насадка	Реактор с расплавом	
			Реактор с расплавом	Реактор с расплавом + насадка
% масс.				
Газы	3,8	4,6	3,8	3,9
Бензин (н.к.-180°C)	18,7	18,2	19,2	19,6
Дизельное топливо (180-350°C)	40,1	38,8	40,2	41,7
Тяжелый газойль (>350°C)	26,6	24,3	27,5	25,1
Остаток в реакторе + потери	10,8	14,1	9,3	9,7

На пустом реакторе и на пустом реакторе с насадкой получены практически идентичные данные, уступающие по качественным и количественным показателям в эксперименте с расплавом. При принудительном погружении насадки в расплав наблюдается незначительное увеличение выхода дизельной фракции и бензина. При этом каталитическая (или ингибирующая) активность расплава отсутствует или крайне мала, т.к. в противном случае применение насадки значительнее бы изменило состав продуктов. Кроме того, легче обнаружить каталитическое действие расплава для индивидуальных веществ [1], в то время как для сложной смеси веществ (каковой является нефть) это намного сложнее, тем более, если расплав имеет низкую каталитическую активность.

Фракционный состав бензинов и октановые числа до и после проведения крекинга практически не меняются. При проведении крекинга без расплава на 1,5-2% масс. увеличивается содержание олефинов и ароматики, чем при крекинге в расплаве. Состав газообразных продуктов во всех экспериментах практически не меняется и соответствует следующему: H_2 – 0,5-0,8%, CH_4 – 12-17%, C_2H_4 – 26-30%, C_2H_6 – 6-7%, C_3H_6 – 14-16%, C_3H_8 – 5-7%, C_4H_{10} – 3-4%, C_4H_8 – 8-10% по массе. Эти результаты хорошо согласуются с данными [3] пиролиза пропан-бутановой фракции в расплавленном олове и эквимолекулярной смеси хлоридов калия и натрия.

Очевидно, что увеличение выхода светлых нефтепродуктов связано исключительно с термическим разложением тяжелых углеводородов нефти. Результаты экспериментов свидетельствуют о протекании реакций крекинга молекул углеводородов в объеме расплава по радикально-цепному механизму с образованием более легких нефтяных фракций, газов и продуктов уплотнения.

В результате проведенных экспериментальных исследований процесса крекинга западносибирской нефти в расплаве свинца и олова установлено, что выход светлых нефтепродуктов в зависимости от условий эксперимента увеличивается с 46,9 до 55,1-61,3% масс. Качественный состав продуктов указывает на протекание процесса по радикально-цепному механизму термической деструкции углеводородов. Результаты исследований сопоставлены с итогами предшествующих экспериментальных работ. Отмечена воспроизводимость и повторяемость влияния жидкого высокотемпературного теплоносителя в экспериментах. Коэффициенты корреляции, вычисленные между результатами сопоставляемых экспериментов, лежат в пределах 0,85 - 0,9, что может служить основанием для положительной оценки достоверности экспериментов.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение каталитических свойств расплавленных сред и их влияние на процесс крекинга углеводородов.

Бібліографічні посилання

1. Чекрышкин Е. В. Неорганические расплавы-катализаторы превращения органических веществ / Ю. С. Чекрышкин, Е. В. Пантелеев, И. В. Шакиров, А. П. Хайменов. – М.: Наука, 1989. – 134с.

2. Бухаркин А. К. Каталитические свойства металлов и сплавов в процессе пиролиза углеводородов / А. К. Бухаркин. – М.: Техника. ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 242 с.

3. Печуро Н. С. Технология органических веществ / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин, В. Н. Конохов. – М.: ВИНТИ, 1984. – С. 3-59. – (Итоги науки и техники, Т. 9).

4. Черноусов Е. Ю. Крекинг сырой нефти в расплаве металлов / Е. Ю. Черноусов, М. А. Гликин // Технология-2013: междунар. науч.-техн. конф.: тезисы докл. – Северодонецк, 2013. – С. 41-43.

5. Черноусов Е. Ю. Исследование процесса крекинга углеводородного сырья в расплаве / Е. Ю. Черноусов // Химия и современные технологии: междунар. науч.-техн. конф.: тезисы докл. – Днепропетровск, 2013. – Т. 2. – С. 28-29.

6. Лепинских Б. М. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов / Б. М. Лепинских, А. И. Монахов – М.: Наука, 1977. – 190 с.

7. Мамедов Б. Б. Процессы вторичной переработки нефти / Б. Б. Мамедов, С. А. Кудрявцев. – Луганск: изд-во Восточноукр. нац. ун-та им. В. Даля, 2010. – 198 с.

8. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава: ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88). — [Действующий от 2001-01-01]. — ИПК Издательство стандартов, 1999. — 28 с. — (Межгосударственный стандарт).

У даній статті досліджується процес крекінгу сирої нафти і окремих її фракцій в середовищі розплавлених металів з метою отримання світлих нафтопродуктів. Термодинамічними розрахунками показана можливість застосування свинцю і олова, а також їх сплавів в якості розплаву. Досліджено процес крекінгу сирої західносибірської нафти в інтервалі температур 400-600 °С. Виявлено, що при підвищенні температури спостерігається збільшення вмісту в бензинах ароматичних вуглеводнів і олефінів, у той час як зміст нафтенів, *n*- та *i*-парафінів знижується. Оптимальною температурою крекінгу в розплаві металів є ~500°С. Застосування затопленої насадки збільшує вихід світлих продуктів на ~2%. Октанове число отриманих бензинів складає 82-87 пунктів за дослідницьким методом. Встановлено, що вихід світлих нафтопродуктів залежно від умов експерименту збільшується з 46,9 до 55,1-61,3% мас.

Ключові слова: сира нафта, крекінг, розплави металів, світлі нафтопродукти, каталітична індиферентність.

In this paper is investigated the process of crude oil and its individual fractions cracking in the molten metals medium to produce light petroleum products. Thermodynamic calculations demonstrate the possibility of using lead and tin including alloys thereof as the melt. The cracking of West Siberian crude oil is studied at temperatures 400-600 °C. It is detected that as the temperature increases there is increase of aromatic hydrocarbons and olefins content in gasoline while naphthenes, *n*- and *i*-paraffins content reduces. Optimal temperature for cracking in molten metals is ~500 °C. The use of a submerged nozzle increases the yield of light petroleum products by ~2%. The research octane number of gasoline produced is 82-87 points. It is determined that the yield of light petroleum products depending on the experimental conditions is increased from 46.9 to 55.1-61.3% wt.

Key words: crude oil, cracking, molten metals, light petroleum products, catalytic indifference.

References

1. Chekryishkin, Yu. S., Panteleev, E. V., Shakirov, I. V., Haymenov, A. P. Neorganicheskie rasplavyi-katalizatoryi prevrascheniya organicheskikh veschestv, Moskow: Nauka, 1989, 134 p.
2. Buharkin, A. K. Kataliticheskie svoystva metallov i splavov v protsesse piroliza uglevodorodov, Moskow: Tehnika. «TUMA GRUPP» Ltd., 2001, 242 p.
3. Pechuro, N. S., Pesin, O. Yu., Konohov V. N. Moskow: VINITI, 1984, p. 3-59 (Itogi nauki i tehniki Vol. 9).
4. Chernousov, E. Yu., Glikin, M. A. Tehnologiya 2013: mezhdunar. nauch.-tehn. konf.: tezisyi dokl. (Severodonetsk), 2013, p. 41.
5. Chernousov, E. Yu. 2013, Himiya i sovremennyye tehnologii: mezhdunar. nauch.-tehn. konf.: tezisyi dokl. (Dnepropetrovsk), vol. 2, p. 28.
6. Lepinskih, B. M., Monahov, A. I. Fizicheskaya himiya oksidnyih i oksiftoridnyih rasplavov, Moskow: Nauka, 1977, 190 p.
7. Mamedov, B. B., Kudryavtsev, S. A. Protsessyi vtorichnoy pererabotki nefi, Lugansk: izd-vo Vostochnoukr. nats. un-ta im. V. Dalya, 2010, 198 p.
8. Nefteproduktyi. Metodyi opredeleniya fraktsionnogo sostava. International standard 2177-99 (ISO 3405-88), IPK Izdatelstvo standartov, 1999, 28 p.

Надійшла до редколегії 29.03.13