

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 665.642.3

КРЕКИНГ СЫРОЙ НЕФТИ В РАСПЛАВЕ МЕТАЛЛОВ

Черноусов Е. Ю.

CRACKING OF CRUDE OIL IN THE MOLTEN METALS

Chernousov E. Yu.

В данной статье рассматривается процесс крекинга сырой нефти в среде расплавленных металлов с целью получения светлых нефтепродуктов. Исследован крекинг западносибирской нефти в интервале температур 400-600°C. Оптимальной температурой крекинга в расплаве металлов для получения жидких продуктов является ~500°C. 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 49,3-61,3% масс. Рис. 2, Табл. 4, Ист. 9.

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

Введение. Ограниченные ресурсы горючих ископаемых требуют постоянного совершенствования технологий их переработки. Отраслью, с наиболее выраженной динамикой внедрения новейших разработок, безусловно, является нефтепереработка. Основная цель любого современного нефтеперерабатывающего предприятия – увеличение глубины переработки нефти и снижение удельных затрат. Существует ряд процессов, увеличивающих глубину переработки нефти – термический и каталитический крекинг, пиролиз, гидрокрекинг, замедленное коксование и др. Эти процессы существенно отличаются по технологическому и аппаратурному оформлению, но суть их одна – получение продуктов с более низкой молекулярной массой. Каталитический 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 совершенствованию процесса каталитического крекинга углеводородов. 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 индифферентные теплоносители [6]. Также имеются данные о целесообразности крекирования сырой нефти, минуя стадии глубокой очистки и первичной переработки [7].

Цель. Целью данной работы является изучение процесса крекинга сырой нефти в металлических расплавах с целью уменьшения стадий в процессе переработки нефти с выходом светлых нефтепродуктов на уровне не ниже промышленных показателей.

Изложение основного материала. Предлагается технология крекинга сырой нефти в расплавах легкоплавких металлов – свинца и олова. Известными достоинствами проведения энергоемких процессов в расплавах являются интенсификация тепло- и массообмена, пониженная чувствительность к составу сырья. Благодаря высокой теплоемкости и теплопроводности расплавленных металлов упрощается процесс подвода тепла в зону реакции и уменьшается коксообразование на стенках реакционной аппаратуры. При этом практически полностью отсутствует температурный градиент в реакторе, т.е. создаются изотермические условия, что не только увеличивает эффективность процесса, но и повышает его безопасность.

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.

Таблица 1

Металл	Давление насыщенных паров, Па			t _{пл.} , °C	t _{кип.} , °C	ρ, г/см ³
	1073°C	1273°C	1473°C			
Олово	-	6,67·10 ⁻⁶	2,60·10 ⁻³	232	2620	7,29
Свинец	5,43·10 ⁻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.

Таблица 2

Реакция	lgK _p		
	400°C	500°C	600°C
Sn + O ₂ = SnO ₂	33,88	28,05	23,57
Sn + 2H ₂ S = SnS ₂ + 2H ₂	2,08	1,12	0,39
Sn + C = SnC	Карбиды олова не образуются		
Sn + 2H ₂ = SnH ₄	Гидрид олова разлагается при t ≥ 150°C		
Sn + 2H ₂ O = Sn(OH) ₂ + H ₂	-2,58	-3,73	-4,67
SnO ₂ + 2H ₂ = Sn + 2H ₂ O	-1,24	-0,35	0,32
SnO ₂ + C = Sn + CO ₂	-3,20	-1,33	0,10
SnS ₂ + C = Sn + CS ₂	-9,72	-7,09	-5,07
2Pb + O ₂ = 2PbO	23,59	19,17	15,77
Pb + H ₂ S = PbS + H ₂	3,76	2,98	2,39
Pb + C = PbC	Карбиды свинца не образуются		
Pb + 2H ₂ = PbH ₄	Гидрид свинца крайне неустойчив		
Pb + 2H ₂ O = Pb(OH) ₂ + H ₂	-10,25	-10,91	-11,48
PbO + H ₂ = Pb + H ₂ O	4,52	4,23	4,06
2PbO + C = 2Pb + CO ₂	7,09	7,55	7,90
2PbS + C = 2Pb + 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, возможно 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 реагирует с сероводородом, тем самым, уменьшая содержание серы в продуктах. При этом сульфиды свинца и олова не восстанавливаются углеродом, т.е. очистку расплава от серы можно проводить периодически или в отдельной зоне [8]. Реакции термического крекинга углеводородов нефти при данных условиях являются термодинамически благоприятными и имеют высокие положительные значения логарифма константы равновесия [7].

Экспериментальные исследования крекинга 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 ±3°C. Шприцевым дозатором 3 нефть с необходимым расходом подается в реактор 1. Жидкие продукты крекинга конденсируются в аппарате 5 и собираются в конденсаторе 6. Газообразные продукты направляются в сосуд Мариотта 7.

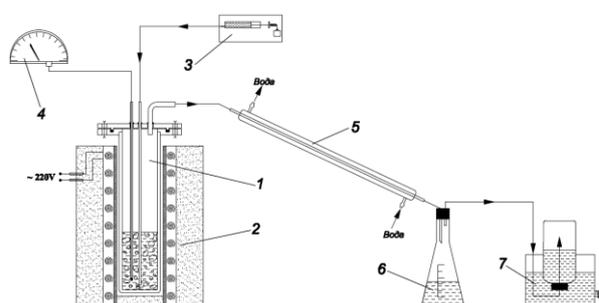


Рис. 1. Схема лабораторной установки
1 – реактор с расплавом; 2 – электропечь; 3 – дозатор подачи сырья; 4 – термопара с потенциометром; 5 – холодильник-конденсатор; 6 – конденсатор-приемник; 7 – сосуд Мариотта.

Лабораторный реактор представляет собой устройство барботажного типа, обеспечивающее подачу реагентов в 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 см³. Состав жидких и газообразных продуктов анализировался газохроматографическим методом на хроматографе "Хроматэк-Кристалл 5000". Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяется методом атмосферной разгонки по Энглеру [9]. Твердые продукты определяются как масса дисперсной в горячем бензоле (60°C) остатков в лабораторном реакторе.

Результаты исследований. Проведены исследования влияния температуры на выход и состав продуктов крекинга. С целью увеличения выхода жидких продуктов выбран диапазон рабочих температур 400-600°C и расход нефти 1,15 мл/мин.

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

Таблица 3
Состав сырья и влияние температуры на выход 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
Бензиновая фракция (н.к.-180°C)	14,9	15,5	19,1	19,2	19,4	20,0
Дизельная фракция (180-350°C)	32,0	33,8	36,0	40,2	40,6	36,5
Фракция тяжелого газойля (>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

При температурах 400-450°C наблюдается незначительное увеличение выхода светлых углеводородов. При увеличении температуры до 500°C 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 500-600°C выход светлых практически не изменяется, но увеличивается газообразование до 5 % масс. и отложение кокса. За счет высокой плотности металлов и того, что они не смачивают углеродистые материалы, кокс во всех случаях находится на поверхности расплава. Сравнение группового состава прямогонного бензина и состава бензиновой фракции продуктов крекинга представлено на рис. 2.

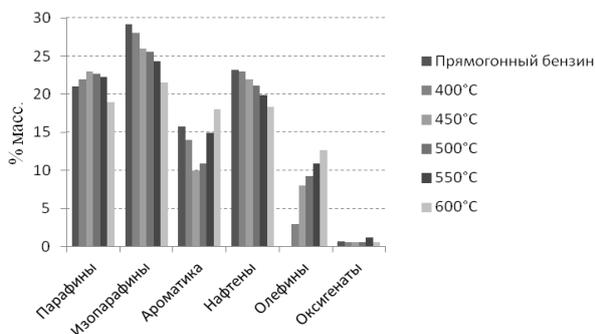


Рис. 2. Групповой состав бензинов

При увеличении температуры содержание парафинов изменяется с 23 до 19% масс. Содержание изопарафинов и нафтенов уменьшается

с 29 до 21,5% масс. и с 23,5 до 18% масс. соответственно. Количество олефинов и ароматических соединений увеличивается до 13 и 18% масс. соответственно. 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°C. При этом наблюдаются достаточно высокие выходы светлых фракций, умеренное образование кокса и газообразных продуктов.

В следующей серии экспериментов было определено влияние поверхности раздела фаз на состав и выход продуктов крекинга. При 500°C 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.

В пустом реакторе и в реакторе с насадкой без расплава получены практически идентичные данные, уступающие по качественным и количественным показателям результатам эксперимента в расплаве. 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.

С целью получения данных о влиянии расхода сырья на протекание крекинга были проведены опыты при 500°C с расходом нефти 0,34, 1,15 и 3,30 мл/мин (табл. 4). При этом получены практически одинаковые выходы и составы продуктов. По-видимому, это связано с нелинейной зависимостью времени контакта сырья с расплавом от объемного расхода сырья. Для определения данной зависимости необходимо четкое представление о гидродинамике образующейся газожидкостной системы. Учитывая особенности физико-химических свойств реакционной системы, протекание объемных реакций, присутствие насадки и другие осложняющие факторы, а также ограниченные литературные данные о гидродинамике и кинетике в расплавленных средах, данный вопрос, очевидно, требует отдельного и более глубокого изучения.

Таблица 4

Материальный баланс экспериментов

Продукт	Пустой реактор		Реактор с расплавом			
	Без насад-ки	С насад-кой	Без насад-ки	С насадкой		
	1,15 мл/мин		0,34 мл/мин	1,15 мл/мин	3,30 мл/мин	
% масс.						
Газы	3,8	4,6	3,8	3,8	3,9	3,7
Бензиновая фракция (н.к.-180°C)	18,7	18,2	19,2	19,2	19,6	19,7
Дизельная фракция (180-350°C)	40,1	38,8	40,2	41,8	41,7	40,9
Фракция тяжелого газойля (>350°C)	26,6	24,3	27,5	25,6	25,1	26,2
Твердые продукты + потери	10,8	14,1	9,3	9,6	9,7	9,5

По данным хроматографического анализа при проведении крекинга без расплава на 1,5-2% масс. увеличивается содержание олефинов и ароматики, по сравнению с крекингом в расплаве. Состав газообразных продуктов во всех экспериментах остается практически неизменным 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 вероятном протекании реакций крекинга молекул углеводородов в объеме расплава по радикально-цепному механизму с образованием более легких нефтяных фракций, газов и продуктов уплотнения.

Выводы. 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 49,3-61,3% масс. Качественный состав продуктов указывает на протекание процесса по радикально-цепному механизму термической деструкции углеводородов. Очевидно, что дальнейшие исследования будут направлены на изучение каталитических свойств расплавленных сред, их влияния на процесс крекинга углеводородов и связаны с подбором таких сред с целью получения продуктов более высокого качества.

Литература

1. Неорганические расплавы-катализаторы превращения органических веществ / [Ю. С. Чекрышкин, Е. В. Пантелеев, И. В. Шакиров, А. П. Хайменов.]. – М. : Наука, 1989. – 134 с.
2. Бухаркин А. К. Каталитические свойства металлов и сплавов в процессе пиролиза углеводородов / Анатолий Кузьмич 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 // Итоги науки и техники. - М., 1984. - Т. 9. - С. 3 - 59.
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 // Хімія та сучасні технології: 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. U. S. Patent No. 3835033 C10g 9/34. Sulfur removal from molten media / John J. Dugan and Keith C. Yao, Sarnia, Ontario, Canada, assignors to Esso Research and Engineering Company; Filed Aug. 14, 1972, Ser. No. 280184, Patented Sept. 10, 1974.
9. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава : ГОСТ 2177-99 (ISO 3405-88). — [Действующий от 2001-01-01]. — Минск : ИПК Изд-во стандартов, 1999. — 28 с. — (Межгосударственный стандарт).

References

1. Neorganicheskie rasplavy-katalizatory prevrashheniya organicheskikh veshhestv / [Ju. S. Chekryshkin, E. V. Panteleev, I. V. Shakirov, A. P. Hajmenov.]. – М. : Nauka, 1989. – 134 s.
2. Buharkin A. K. Kataliticheskie svojstva metallov i splovov v processe piroliza uglevodorodov / Anatolij Kuz'mich Buharkin. – М. : Tehnika. ООО "TUMA GRUPP", 2001. – 242 s.
3. Pechuro N. S. Tehnologija organicheskikh veshhestv / N. S. Pechuro, O. Ju. Pesin, V. N. Konohov // Itogi nauki i tehniki. - М., 1984. - Т. 9. - С. 3 - 59.
4. Chernousov E. Ju. Kreking syroj nefiti v rasplave metallov / E. Ju. Chernousov, M. A. Glikin // Tehnologija-2013 : mezhdunar. nach.-tehn. konf. : tezisы dokl. – Severodoneck, 2013. – S. 41 - 43.
5. Chernousov E. Ju. Issledovanie processa krekinga uglevodorodnogo syr'ja v rasplave // Himija ta suchasni tehnologiji: mezhdunar. nach.-tehn. konf. : tezisы dokl. – Dnepropetrovsk, 2013. – Т. 2. - S. 28 - 29.
6. Lepinskih B. M. Fizicheskaja himija oksidnyh i oksifloridnyh rasplavov / B. M. Lepinskih, A. I. Monahov – М. : Nauka, 1977. – 190 s.
7. Mamedov B. B. Processy vtorichnoj pererabotki nefiti / B. B. Mamedov, S. A. Kudrjavcev. – Lugansk : Izd-vo Vostochnoukr. nac. un-ta im. V. Dalja, 2010. – 198 s.
8. U. S. Patent No. 3835033 C10g 9/34. Sulfur removal from molten media / John J. Dugan and Keith C. Yao, Sarnia, Ontario, Canada, assignors to Esso Research and

Engineering Company; Filed Aug. 14, 1972, Ser. No. 280184, Patented Sept. 10, 1974.

9. Nefteprodukty. Metody opredelenija frakcionnogo sostava : GOST 2177-99 (ISO 3405-88). — [Dejstvujushhij ot 2001-01-01]. — Minsk : IPK Izd-vo standartov, 1999. — 28 s. — (Mezhgosudarstvennyj standart).

Черноусов Є. Ю. Крекінг сирої нафти в розплаві металів

У даній статті досліджується процес крекінгу сирої нафти в середовищі розплавлених металів з метою отримання світлих нафтопродуктів. Досліджено процес крекінгу західносибірської нафти в інтервалі температур 400-600°C. Оптимальною температурою крекінгу в розплаві металів для одержання рідких продуктів становить ~500°C. Октанове число одержаних бензинів складає 82-87 пунктів за дослідницьким методом. Встановлено, що вихід світлих нафтопродуктів залежно від умов експерименту збільшується з 46,9 до 49,3-61,3% мас. Рис. 2, Табл. 4, Дж. 9.

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

Chernousov E. Yu. Cracking of crude oil in the molten metals

In this paper is investigated the process of crude oil 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. Fig. 2, Tab. 4, Lit. 9.

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

Черноусов Євген Юрійович. – магістр, аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інституту Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Сєверодонецьк). eychernousov@gmail.com.

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент

Стаття подана 04.11.2013