

М. Ю. Долوماتов (д.х.н., проф.)¹, Р. И. Хайрудинов (асп.)¹, А. И. Быстров (к.т.н., с.н.с.)²

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ВЫСОКОВЯЗКОЙ АШАЛЬЧИНСКОЙ НЕФТИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, e-mail: khayrudinov@inhp.ru

² АО Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан,
департамент фундаментальных исследований
450065, г. Уфа, ул. Инициативная, д. 12, тел. (347) 2422511

M. Yu. Dolomatov¹, R. I. Khayrudinov¹, A. I. Bystrov²

KINETICS OF THERMOLYSIS PROCESS OF HIGH-VISCOSITY ASHALCHINSK OIL

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, e-mail: khayrudinov@inhp.ru

JSC Institute of Petroleum Refining and Petrochemistry

12, Initsiativnaya Str., 450065, Ufa, Russia, tel. (347) 2422511

Представлены результаты исследования по термодобработке высоковязкой Ашальчинской нефти, добываемой в Республике Татарстан. Процесс неглубокого термокрекинга позволяет добиться снижения вязкости при одновременном снижении плотности и содержания серы высоковязкой нефти в ходе осуществления ее термолитического крекинга. Результаты определения выходов продуктов и анализов проб газа, бензина и суммарного жидкого продукта – «синтетической» нефти позволили определить кинетические параметры процесса термолитического крекинга в виде эффективных констант скорости и эффективных энергий активации процесса. Вязкость полученной «синтетической» нефти соответствует техническим требованиям к транспортировке по трубопроводам на НПЗ. Полученные данные укладываются в известные представления о химизме крекинга нефтяных фракций, подтверждают доминирующее влияние реакций гомолитического расщепления С–С связи углеводородных фрагментов ароматических углеводородов и насыщенных углеводородов нефтяного сырья.

Ключевые слова: жидкофазный термолитический крекинг; конверсия нефти; термолитический процесс высоковязкой нефти; эффективная энергия активации процесса; эффективные кинетические параметры; эффективные константы скорости.

В предыдущих работах^{1,2} авторами рассматривались вопросы химии и технологии процессов термолитического крекинга высоковязкой Ашальчинской нефти как инструмента снижения ее вязкости до уровня технических требований к

The article presents the results of a study on the heat treatment of high-viscosity Ashalchin oil produced in the Republic of Tatarstan. The process of shallow thermal cracking allows achieving a decrease in viscosity while reducing the density and sulfur content of high-viscosity oil during its thermolysis in liquid-phase thermal cracking. The results of determining the yields of products and analyses of samples of gas, gasoline and the total liquid product – «synthetic» oil allowed determining the kinetic parameters of the thermolysis process in the form of effective rate constants and effective activation energies of the process. The viscosity of the resulting «synthetic» oil meets the technical requirements for pipeline transportation to the refinery. The obtained data are placed in well-known concepts of the chemistry of the cracking of petroleum fractions, confirm the dominant influence of the reactions of homolytic cleavage of C–C bond of the hydrocarbon fragments of aromatic hydrocarbons and saturated hydrocarbons of crude oil.

Key words: effective activation energy of the process; effective kinetic parameters; effective rate constants; liquid-phase thermal cracking; oil conversion; thermolysis of high-viscosity oil.

транспортировке по трубопроводам на НПЗ. В работах^{2,3} было установлено, что эффективным инструментом снижения вязкости является процесс неглубокого термокрекинга в интервале температур 420–430 °С, при давлении 0.8 МПа с последующей выдержкой реакционной массы в выносной реакционной камере,

Дата поступления 14.06.18

чем обеспечивается конверсия нефти в пределах 12–15 %.

Это позволяет добиться снижения вязкости при одновременном снижении плотности высоковязкой нефти и содержания в ней серы в ходе осуществления ее термоллиза в условиях жидкофазного термического крекинга (ЖТК).

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали исходную высоковязкую нефть с содержанием серы 4.24%, плотностью 960 кг/м³ и вязкостью при 20 °С, равной 2140 сСт.

Эксперименты по ЖТК нефти проводили на пилотной установке, представляющей собой изотермический реактор, состоящий из стального автоклава с электрообогревом. Равномерное распределение продукта термоллиза обеспечивали якорной мешалкой с постоянной скоростью перемешивания. Подробное описание пилотной установки и последовательности проведения экспериментов при термоллизе нефтяного сырья при следующих условиях: температуре 420–430 °С, давлении 0.8 МПа, длительности процесса от 6 до 40 мин было ранее представлено в работе ⁴.

В ходе термоллиза удается получить так называемую «синтетическую» нефть, обладающую плотностью 940 кг/м³, и вязкостью при 20 °С, равной 73 сСт с содержанием серы 3.19%. Выход такой нефти составил 95.4% на исходную высоковязкую нефть. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Поскольку исходная нефть представляет собой смесь из огромного количества компо-

нентов, различающихся реакционной способностью, то целесообразно использовать эффективные параметры кинетики, усредненные по всем компонентам нефтяной смеси, так называемые эффективные константы скорости термоллиза и эффективная энергия активации термоллиза.

Для исследования кинетики процесса термоллиза нами было использовано уравнение реакции первого порядка, аналогичное ⁵

$$\frac{c_{\tau}}{c_0} = e^{-kt} \quad (1)$$

где c_0 – количество исходной нефти, % мас.;
 c_{τ} – количество нефти в данный момент времени, % мас.

Известно, что эффективная константа определяется по следующей формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c_{\tau}} \quad (2)$$

Отсюда эффективные константы скорости термоллиза (k) определяются в зависимости от продолжительности процесса (τ) и глубины превращения сырья (конверсии), определяемой по выходу суммы газа (c_G) и бензина (c_B). Если принять долю исходной нефти c_0 за единицу, то количество термоллизованной нефти равно $c_{\tau} = 1 - (c_G + c_B)$, где c_G и c_B выражаются в долях единицы

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1 - (c_G + c_B)} \quad (3)$$

Результаты расчетов значений k_{420} и k_{430} представлены в табл. 1. Средние значения k_{420} и k_{430} составили, соответственно, 0.00512 мин⁻¹ и 0.01126 мин⁻¹, это означает, что с ростом тем-

Таблица 1

Результаты исследования кинетики термоллиза высоковязкой нефти при различных условиях процесса ЖТК

Условия опытов			Выход продуктов, % мас.			Конверсия, % мас.	Константа скорости, мин ⁻¹
Температура, °С	Давление, МПа	Время опыта, мин	Газ*	Бензин**	Остаток		
420	0.8	10	2.2	3.1	94.7	5.3	0.00545
		20	3.6	6.1	90.3	9.7	0.00510
		30	4.5	9.6	85.9	14.1	0.00507
		40	5.4	12.3	82.3	17.7	0.00487
430	0.8	6	2.9	3.6	93.5	6.5	0.01120
		10	3.6	6.8	89.6	10.4	0.01098
		14	4.7	9.9	85.4	14.6	0.01128
		18	5.7	13.1	81.2	18.8	0.01157

* Газ термоллиза имеет следующий состав (% мас.): метан – 17.10; этан+этилен – 14.65; пропан+пропилен – 21.93; бутаны+бутилены – 17.03; пентаны+амилены – 7.57; сумма C_6 – 1.06; сероводород – 20.66.

** Бензин термоллиза имеет: вязкость при 20 °С – 746 кг/м³, иодное число – 61.8 г I₂/100 г; вязкость при 20 °С – 0.69 сСт; пределы кипения – 28–180 °С, содержит 0.85% серы.

Сопоставление экспериментальных данных и расчетных значений конверсии с учетом эффективных кинетических параметров

Температура, °С	Конверсия (эксперимент), % мас.	Конверсия (расчет), % мас.	Абсолютная разница конверсий, % мас.	Относительная ошибка, %
420	5.30	4.99	0.31	5.79
	9.70	9.74	0.04	0.39
	14.10	14.24	0.14	1.00
	17.70	18.52	0.82	4.63
430	6.50	6.53	0.03	0.47
	10.40	10.65	0.25	2.37
	14.60	14.58	0.02	0.14
	18.80	18.34	0.46	2.44

пературы термолитиза (в исследованной области) на 10 °С скорость процесса термолитиза возрастает примерно в 2.2 раза. Малые значения эффективных констант при высокой температуре свидетельствует о диффузионном характере термолитиза в вязкой углеводородной среде.

Для оценки результатов расчетов по уравнению (1) на адекватность определяем расчетные значения конверсии ($c_{Г} + c_{Б}$) с учетом средних значений k_{420} и k_{430} , которые вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 2. С этой целью используется методика, разработанная в работе 6.

Коэффициент детерминации (R^2) по всем значениям равен 0.9989. Средняя относительная ошибка составляет 2.15%. Проверка по критерию Фишера показала расчетные значения $F = 502.2$, а $F_{табл.} = 98.5$ (по 1% уровню значимости $F > F_{табл.}$), что соответствует адекватности рассматриваемой расчетной модели. Показатели коэффициента детерминации и средней относительной ошибки также свидетельствуют об адекватности расчетов экспериментальным данным.

Расчеты значения эффективной энергии активации процесса термолитиза, осуществленные по уравнению Аррениуса (3), показали величину $E_{акт} = 76.1 \pm 0.5$ кКал/моль.

$$E_{акт} = \frac{R \cdot \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (4)$$

Литература

1. Хайрудинов И.Р., Долوماتов М.Ю., Сажина Т.И., Хайрудинов Р.И. Термолитиз высоковязких нефтей с целью снижения вязкости и получения синтетической нефти // Мир нефтепродуктов. – 2018. – №1. – С.16-19.
2. Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Сажина Т.И., Хайрудинов Р.И., Теляшев Э.Г. Перспективы применения процессов термической переработки для получения синтетической нефти из высоко-

где R – универсальная газовая постоянная, равная 1.985 кал/(моль·К);

T_1 и T_2 – температура, К;

k_1 и k_2 – эффективные константы скорости при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Если сопоставить эту величину со значениями энергии активации $E_{акт} = 70.3–75.4$ кКал/моль для углеводородной связи $C_{алиф}-C_{аром}$, приведенными в работе 7, то становится очевидным, что основной вклад в образование газа и легких продуктов термолитиза нефти приходится на реакции гомолитического расщепления углеводородных фрагментов боковых цепей ароматических молекул и молекул насыщенных углеводородов высоковязкого нефтяного сырья.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов и выполненных расчетов эффективных кинетических параметров процесса термолитиза высоковязкой нефти, установлена целесообразность его проведения в условиях минимального выхода газа (4.5–4.7 % мас.) с достижением существенного снижения вязкости исходной нефти, что позволяет беспрепятственно перекачивать ее в виде «синтетической» нефти по трубопроводам для дальнейшей переработки в смеси с обычной нефтью на НПЗ.

References

1. Khayrudinov I.R., Dolomatov M.Yu., Sazhina T.I., Khayrudinov R.I. *Termoliz vysokovязkikh neftey s tsel'yu snizheniya вязkosti i polucheniya sinteticheskoy nefti* [Thermolysis of high-viscosity oils in order to reduce the viscosity and receive synthetic oil]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products. The Oil Companies' Bulletin], 2018, no.1, pp.16-19.

- ковязких нефтей России // Баш. хим. ж.— 2016.— Т.23, №4.— С.66-74.
3. Патент РФ № 2655394. Способ подготовки высоковязкой нефти / Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Долوماتов М.Ю., Хайрудинов Р.И., Сажина Т.И., Теляшев Э.Г. // Б.И.— 2018.— №16.
 4. Долوماتов М.Ю., Низамова Г.И. Особенности кинетики термоллиза высококипящих углеводородных фракций // Химическая технология.— 2015.— Т.16, №11.— С.680-685.
 5. Купер Т.А., Баллард У.П. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки.— М.: Химия, 1965.— Т.5-6.— С.163-200.
 6. Быстров А.И., Гильмутдинов Р.З. Математическое моделирование в экономике.— Уфа: Изд-во БИСТ, 2017.— 270 с.
 7. Сюняев З.И. Нефтяной углерод.— М.: Химия, 1980.— С.162-163.
2. Khayrudinov I.R., Tikhonov A.A., Sazhina T.I., Khayrudinov R.I., Telyashev E.G. *Perspektivy primeneniya protsessov termicheskoi pererabotki dlya polucheniya sinteticheskoi nefti iz vysokovyazkikh neftei Rossii* [Prospects for the application of thermal refining processes to produce synthetic petroleum from high-viscosity oils of russia]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.4, pp.66-74.
 3. Khayrudinov I.R., Tikhonov A.A., Dolomatov M.Yu., Khayrudinov R.I., Sazhina T.I., Telyashev E.G. *Sposob podgotovki vysokovyazkoy nefti* [Method for preparing high-viscosity oil]. Patent RF, no.2655394, 2018.
 4. Dolomatov M.Yu., Nizamova G.I. *Osobennosti kinetiki termoliza vysokokipyashchikh uglevodородnykh fraktsiy* [Peculiarities of the kinetics of thermolysis of high-boiling hydrocarbon fractions]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Engineering], 2015, vol.16, no.11, pp.680-685.
 5. Kuper T.A., Ballard U.P. *Noveyshiye dostizheniya neftekhimii i neftepererabotki* [The newest achievements of petrochemistry and oil refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1965, vol.5-6, pp.163-200.
 6. Bystrov A.I., Gil'mutdinov R.Z. *Matematicheskoye modelirovaniye v ekonomike* [Mathematical modeling in economics]. Ufa, BIST Publ., 2017, 270 p.
 7. Syunyayev Z.I. *Neftyanoy uglerod* [Petroleum carbon]. Moscow, Khimiya Publ., 1980, pp.162-163.