

А. Е. Еременко (асп.)^а, Б. С. Жирнов (д.т.н., проф., зав. каф.)^а,
М. Н. Рахимов (д.т.н., проф.)^б, А. Р. Давлетшин (д.т.н., проф.)^б

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОФАЗНЫХ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОЙЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра «Химико-технологические процессы»,

^б кафедра «Технология нефти и газа»

453250, г. Салават, ул. Губкина, 22Б; e-mail: shadowmourne91@mail.ru

A. E. Eremenko, B. S. Zhirnov, M. N. Rakhimov, A. R. Davletshin

OBTAINING MESOPHASE PETROLEUM PITCHES FROM HEAVY CATALYTIC CRACKING GAS OILS

Ufa State Petroleum Technological University

22b, Gubkina Str., 453250, Salavat, Russia; e-mail: shadowmourne91@mail.ru

Представлены результаты исследований по получению нефтяных пеков из трех видов тяжелого газойля каталитического крекинга, которые отличаются применяемыми технологиями каталитического крекинга и качеством перерабатываемого сырья. Определены выходы продуктов, температура размягчения и содержание мезофазы в зависимости от продолжительности термолиза сырья при температуре 430 °C. В результате были получены нефтяные пеки с температурами размягчения от 55 до 120 °C и содержанием мезофазы от 3 до 14 % об.

Ключевые слова: мезофазный пек; нефтяной пек; температура размягчения; термолиз нефтяного сырья; тяжелый газойль каталитического крекинга

This paper examines the production of petroleum pitches from three types of heavy catalytic cracking gas oil, which differ in the catalytic cracking technologies used and the quality of the processed feedstock. Product yield, softening point, and mesophase content were analyzed depending on the duration of feedstock thermolysis at 430 °C. The resulting petroleum pitches had softening points ranging from 55 to 120 °C and mesophase contents ranging from 3 to 14 % vol.

Key words: heavy catalytic cracking gas oil; mesophase pitch; petroleum pitch; softening point; thermolysis of petroleum feedstock

Для нефтеперерабатывающей промышленности каталитический крекинг является одним из важнейших процессов вторичной переработки нефти, так как он позволяет получать легкие и средние дистиллятные продукты с высокой добавочной стоимостью из тяжелых нефтяных фракций¹. Однако наряду с высокомаржинальными продуктами образуется фракция побочного тяжелого продукта – тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК), которая не находит квалифицированного применения. В настоящее время наблюдается тенденция к переработке тяжелой низкосортной нефти², что также увеличивает количество образующегося ТГКК. Одним из способов его переработки является получение из него

нефтяных мезофазных пеков высокого качества^{3,4}. Область применения нефтяных пеков достаточно обширна, однако самым перспективным применением является получение на их основе углерод-углеродных композитных материалов⁵. В зависимости от их свойств они могут применяться в автомобильной, энергетической, аэрокосмической и других отраслях промышленности⁶. Поэтому важно наладить производство нефтяных пеков из тяжелых нефтяных фракций как с точки зрения получения инновационных материалов, так и с целью глубокой переработки нефти.

Материалы и методы исследования

В настоящей работе в качестве сырья использовались тяжелые газойли каталитического кре-

Дата поступления 24.06.25

кинга со следующих производств: «Башнефть-Уфанефтехим» (сырье 1), «Газпром нефтехим Салават» (сырье 2) и «Атырауский нефтеперерабатывающий завод» (сырье 3), их свойства представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики сырья

Показатель	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1061	1065	959
Массовая доля серы, %	0.54	0.55	1.40
Температура начала кипения, °С	287	290	261
Коксуемость, % мас.	1.7	2.1	0.7
Вязкость кинематическая при температуре 50 °С, сСт,	26	30	22

Как видно из представленных данных, сырье 3 отличается более низкими плотностью, коксуемостью и вязкостью, что связано с более легкой перерабатываемой нефтью на АНПЗ по сравнению с более тяжелой западно-сибирской нефтью, перерабатываемой на других производствах. Это также подтверждается групповым углеводородным составом рассматриваемых фракций ТГКК, представленных в табл. 2. Разница в составе сырья 1 и сырья 2 связана с разными технологиями проведения процесса каталитического крекинга: так, на «Башнефть-Уфанефтехим» процесс протекает в псевдоожиженном слое на микросферическом катализаторе, а на производств Газпром нефтехим Салават – на шариковом катализаторе.

Таблица 2
Групповой углеводородный состав сырья

Показатель	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Парафинонафтеносодержащие углеводороды, % мас.	36.4	31.2	56.2
Ароматические углеводороды:			
легкие, % мас.	7.2	4.3	17.9
средние, % мас.	10.4	6.3	13.3
тяжелые, % мас.	35.2	41.8	8.7
Смолистые, % мас.	8.3	8.5	3.1
Асфальтены, % мас.	2.5	7.9	0.8

Процесс получения нефтяных пеков проводили на лабораторной установке, аналогичной представленной в работе 7. Температуру размягчения пеков определяли капиллярным методом, подробно описанным в работе 8. Содержание мезофазы в образцах пека определяли оптическим методом в отраженном поляризованном свете.

Результаты и их обсуждение

Процесс термолитиза ТГКК проводили при температуре 430 °С в различном временном интервале. После проведения опытов по получению неф-

тяных пеков взвешивали полученный продукт и определяли выход пека на исходное сырье, результаты представлены на рис. 1.

Как видно из представленных результатов, выход пека уменьшается с увеличением времени проведения термолитиза сырья. Процесс для сырья 1 и 2 проводили до момента перехода пека в кокс. Для сырья 3 выход при продолжительности процесса свыше 240 мин становился слишком низким, что физически затрудняло выгрузку пека из реактора. Наибольший выход пека от 16 до 9 % масс. соответствует сырью 2, что связано с наибольшим содержанием асфальтенов в его составе. Наименьший же выход соответствует сырью 3 на уровне 2.5 % мас., так как при его термолитизе, ввиду высокого содержания парафинонафтеносодержащих углеводородов, образуется большое количество дистиллятного продукта.

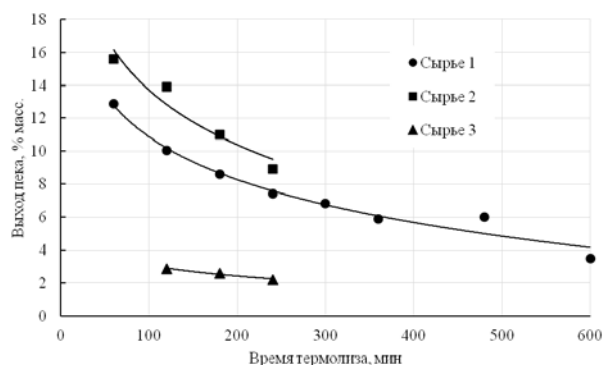


Рис. 1. Зависимость выхода пека от продолжительности термолитиза

Для полученных пеков определяли температуру размягчения и ее зависимость от времени термолитиза (рис. 2).

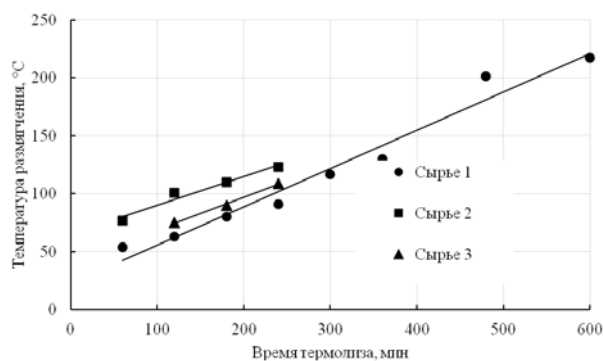


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения пека от продолжительности термолитиза

С увеличением продолжительности термолитиза температура размягчения увеличивается. Наибольшими температурами размягчения при наименьшем времени процесса обладают пеки из сырья 2 в диапазоне от 76 до 123 °С. Пек из сырья

3, несмотря на низкий выход, обладает более высокими температурами размягчения от 76 до 109 °С при одинаковом времени процесса по сравнению с пеками из сырья **1**, что, по-видимому, связано с его более тяжелым фракционным составом. Для пеков из сырья **1** температура размягчения увеличивается от 54 до 218 °С.

Используя оптический метод, исследовали полученные образцы пеков на наличие мезофазы. Мезофаза была обнаружена только в образцах из сырья **1**. Вероятнее всего, отсутствие мезофазы в пеках из сырья **2** связано с высоким содержанием асфальтенов. Это, в свою очередь, приводит к слишком быстрому протеканию термолитиза, из-за чего не успевают сформироваться мезофаза. Из сырья **3** не удалось получить мезофазу в пеке, из-за низкого содержания тяжелых ароматических углеводородов в составе. На рис. 3 представлена зависимость содержания мезофазы в пеке из сырья **1** от времени термолитиза. Максимальное количество мезофазы составило около 14,5% об. при времени процесса 6 ч.

Литература

1. Tanimu A. et al. Catalytic cracking of crude oil: mini review of catalyst formulations for enhanced selectivity to light olefins // *Energy & Fuels*. – 2022. – Т.36, №10. – С.5152-5166.
2. Xiong K. et al. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst // *Fuel*. – 2015. – Т.142. – С.65-72.
3. Li M. et al. Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development // *Fuel*. – 2018. – Т.222. – С.617-626.
4. Немчинова Н. В. и др. Снижение экологической нагрузки на окружающую среду при производстве алюминия за счет применения нефтяного пека // *iPolytech Journal*. – 2023. – Т.27, №4. – С.800-808.
5. Amin M. M. et al. Prospects and challenges of carbon fiber production from heavy petroleum fractions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Т.63, №36. – С.15613-15636.
6. Неведров А. В., Черкасова Т. Г., Папин А. В. Факторы, влияющие на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков // *Уголь*. – 2024. – №7(1182). – С.34-37.
7. Кугатов П. В., Жирнов Б. С., Еременко А. Е. Исследование зависимости температуры размягчения от содержания мезофазы в нефтяных пеках, полученных из тяжелой пиролизной смолы и декантоля // *Химия и технология топлив и масел*. – 2021. – №3(625). – С.28-31.
8. Кугатов П.В., Разноушкин А.Е., Жирнов Б.С., Еременко А.Е., Дрындина Д.С. Методика определения температуры размягчения высокоплавких пеков // *Кокс и химия*. – 2020. – №2. – С.27-30.

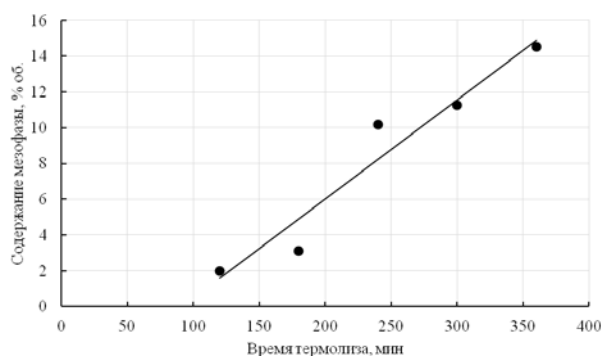


Рис. 3. График зависимости содержания мезофазы в пеке от продолжительности термолитиза

Таким образом, для получения мезофазных нефтяных пеков требуется сырье с высоким содержанием тяжелых ароматических углеводородов. В качестве такого сырья может использоваться тяжелый газойль каталитического крекинга. Однако при выборе ТГКК важно учитывать как технологию каталитического крекинга, так и состав сырья, перерабатываемого на производстве.

References

1. Tanimu A. et al. [Catalytic cracking of crude oil: mini review of catalyst formulations for enhanced selectivity to light olefins]. *Energy & Fuels*, 2022, vol.36, no.10, pp.5152-5166.
2. Xiong K. et al. [Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst]. *Fuel*, 2015, vol.142, pp.65-72.
3. Li M. et al. [Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development]. *Fuel*, 2018, vol.222, pp.617-626.
4. Nemchinova N.V. et al. *Snizheniye ekologicheskoy nagruzki na okruzhayushchuyu sredu pri proizvodstve alyuminiya za schot primeneniya neftyanogo peka* [Reducing the environmental burden on the environment during aluminum production through the use of petroleum pitch]. *iPolytech Journal*, 2023, vol.27, no.4, pp.800-808.
5. Amin M. M. et al. [Prospects and challenges of carbon fiber production from heavy petroleum fractions]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, vol.63, no.36, pp.15613-15636.
6. Nevedrov A. V., Cherkasova T. G., Papin A. V. *Faktory, vliyayushchiye na formirovaniye mezofaznoy struktury kamennougol'nykh pekov* [Factors influencing the formation of the mesophase structure of coal tar pitches]. *Ugol' [Coal]*, 2024, no.7(1182), pp.34-37.
7. Kugatov P.V., Zhirnov B.S., Eremenko A.E. [Investigation of the dependence of the softening temperature on the content of mesophase in petroleum pitches obtained from heavy pyrolysis resin and decant oil]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2021, vol.57, no.3, pp.456-460.
8. Kugatov P.V., Raznoushkin A.E., Zhirnov B.S., Eremenko A.E., Dryndina D.S. [Express method of determining the softening point of petroleum pitch]. *Coke and Chemistry*, 2020, vol.63, no.2, pp.81-83.