

А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф., зав. каф.), М. Ю. Доломатов (д.х.н., проф.),
Д. З. Бурангулов (асп.), В. П. Запорин (к.т.н., доц.), Д. Ф. Осипенко (асп.)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕРМОЛИЗА ВАКУУМНОГО ОСТАТКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: daniyarburangulov@mail.ru

A. F. Akhmetov, M. Yu. Dolomatov, D. Z. Burangulov, V. P. Zaporin, D. F. Osipenko

FEATURES OF THE KINETICS OF THE VACUUM RESIDUE THERMOLYSIS OF CATALYTIC CRACKING

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: daniyarburangulov@mail.ru

Исследованы особенности макрокинетики термоллиза углеводородных систем на примере взятого в качестве сырья вакуумного остатка каталитического крекинга. Процесс проводили в кварцевом ампульном микрореакторе. Полученные в ходе эксперимента данные были обработаны с помощью уравнения Авраами-Ерофеева и уравнения первого порядка. Также был обнаружен компенсационный эффект, который заключается в симбатной зависимости энергии активации от предэкспоненты k_0 . Полученные результаты могут найти применение в моделировании промышленных термодеструктивных процессов получения светлых нефтепродуктов из тяжелого углеводородного сырья.

Ключевые слова: вакуумный остаток; висбрекинг; деструктивные процессы; замедленное коксование; кинетика; термоллиз; эффективная константа скорости.

Исследование кинетики термоллиза в условиях высоких температур (400–500 °С) важно для изучения процесса коксования и крекинга высококипящих нефтяных фракций и остатков. Знание кинетических характеристик позволяет оптимизировать работу реакторов замедленного коксования и висбрекинга.

Несмотря на большое количество работ в области исследования кинетики термических превращений, процессы термоллиза различных видов сырья изучены недостаточно. Известно, что макрокинетика процессов термоллиза нефтяных остатков подчиняется с высокой точностью уравнению кинетики первого порядка (1):

Дата поступления 20.09.21

This article reflects the features of the macrokinetics of thermolysis of hydrocarbon systems on the example of a vacuum residue of catalytic cracking taken as a raw material. The process was carried out in a quartz ampoule microreactor. The data obtained during the experiment were processed using the Avraami-Erofeev equation and a first-order equation. A compensatory effect was also discovered, which consists in the symbate dependence of the activation energy on the pre-exponential factor k_0 . The results obtained can find application in modeling industrial thermdestructive processes for obtaining light petroleum products from heavy hydrocarbon raw materials.

Key words: delayed coking; destructive processes; effective rate constant; kinetics; thermolysis; vacuum residue; visbreaking.

$$\frac{dC}{dt} = kC,$$

где C — выход летучих продуктов термоллиза.

Такое уравнение описывает кинетику накопления газообразных продуктов и твердого (коксового) остатка процессов термоллиза¹. Важно отметить, что несмотря на высокие температуры, эффективные константы скорости имеют значения 10^{-3} – 10^{-2} мин⁻¹. Такой парадокс объясняется авторами^{2–4} лимитирующей диффузионной стадией процесса, которая наблюдается в жидких и твердых фазах.

Диффузионное торможение процесса обусловлено медленной стадией диффузии образующихся в процессе термоллиза продуктов деструкции — молекулярных органических соединений. Низкая скорость образования твердого углеводородного продукта (кокса) также обусловлена диффузионным торможением процесса сближения молекул для осуществления реакций термоконденсаций. В результате эффективная константа, которая характеризует кинетику процесса в целом, имеет небольшие значения ⁵.

В исследовании ⁶ показано, что кинетика термоллиза углеводородного сырья подчиняется уравнению типа Авраами-Ерофеева (2):

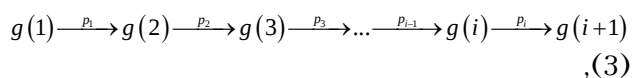
$$C = C_0 e^{-kt^n}, \quad (2)$$

где C_0 , C — количество одного из компонентов системы в начальных и текущий момент времени соответственно, % мас.;

k — эффективная константа, которая не изменяется при переходе из одного состояния в другое, мин⁻¹;

n — безразмерная константа, характеризующая нестационарность процесса.

Авторами ⁶ показано, что термоллиз многокомпонентных углеводородных сред из бесконечного числа компонентов подчиняется цепочке нестационарных марковских событий (3):



где $g(i)$ — любое физико-химическое свойство системы, которое изменяется во времени;

i — номер состояния системы.

В нашем случае система состоит из бесконечного числа компонентов, поэтому вероятность превращения отдельного компонента сравнительно мала. Из теории случайных процессов известно, что такие процессы описываются распределением Пуассона (4):

$$f(\beta; k') = \frac{(k' \cdot t)^\beta}{\beta!} e^{-k't}, \quad \beta = 1; 2; 3; \dots, \quad (4)$$

где $f(\beta; k')$ — вероятность появления β независимых событий в данном интервале времени t , когда события происходят с постоянной интенсивностью k' ;

t — интервал времени превращения, мин;

k' — характеристика интенсивности процесса, которая в многокомпонентной системе отражает эффективную константу скорости, мин⁻¹.

Эффективную константу скорости можно выразить в виде уравнения Аррениуса (5):

$$k' = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}, \quad (5)$$

где k_0 — эффективная предэкспонента процесса термоллиза, мин⁻¹;

E_a — эффективная энергия активации процесса термоллиза, кДж/моль.

Целью данной работы является уточнение кинетических закономерностей, характерных для гидроочищенных газойлей каталитического крекинга (фракции с температурой кипения от 200 °С). Физико-химические свойства газойлей приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические свойства газойлей каталитического крекинга

Наименование показателя	Значение
Плотность	1.0607
Содержание серы, % мас.	0.18
Коксуемость, % мас.	0.055
Температура начала кипения (н.к.)	209
Групповой углеводородный состав, %:	
- парафино-нафтеновые	18.4
- ароматические, в т.ч.:	60.5
- легкие	2.7
- средние	3.8
- тяжелые	54.0
- смолы, в т.ч.:	10.6
- I	4.0
- II	6.6
- асфальтены	10.5
Вязкость, сСт, при:	
50 °С	48.3
80 °С	11.0

Экспериментальная часть

Исследование термоллиза проводили на лабораторной установке в стеклянной ампуле емкостью 70 мл в теплоизолированной печи (рис. 1) в течение 0.5–4.0 ч при температуре 450–500 °С и атмосферном давлении.

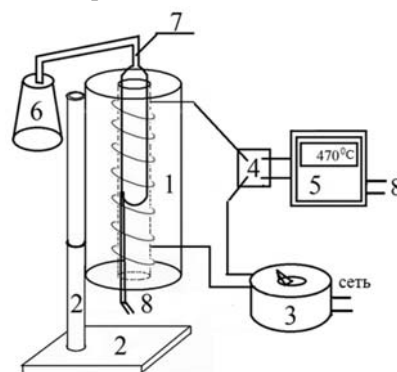


Рис. 1. Схема лабораторной установки УКТН для коксования тяжелых нефтяных остатков: 1 — реактор и печь коксования; 2 — кронштейн крепления печи; 3 — понижающий трансформатор ЛАТР; 4 — реле переключатель; 5 — контроллер регулировки температуры; 6 — приемная емкость для дистиллята; 7 — емкость для загрузки сырья коксования; 8 — термопара

Отбор газов проводился с интервалом 30 мин. Результаты кинетического эксперимента показаны на рис. 2.

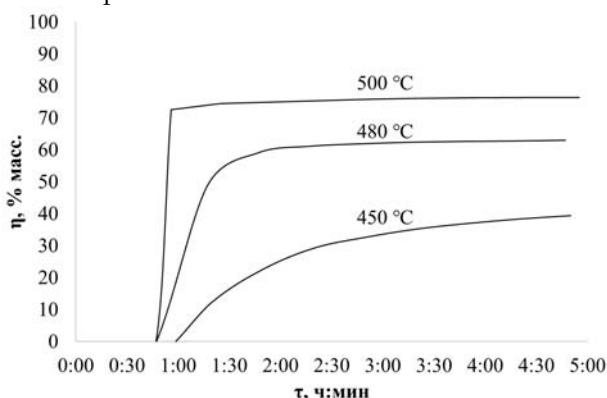


Рис. 2. Кинетика выхода летучих веществ

Результаты и их обсуждение

По результатам эксперимента были определены кинетические и термодинамические параметры процесса (расчет в программе *MS Excel*). Результаты расчета приведены в табл. 2. Очевидно, что уравнение первого порядка показывает более достоверные результаты зависимости выхода летучих веществ от времени процесса с наименьшей погрешностью при трех температурных режимах.

Аналогичные расчет и сравнение основных статистических показателей были выполнены и для твердой фазы (табл. 3).

Из данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что кинетика твердой фазы также наибо-

лее достоверно описывается уравнением первого порядка.

На основании полученных кинетических и термодинамических данных был обнаружен компенсационный эффект (рис. 3), выраженный в сильной линейной зависимости энергии активации от натурального логарифма предэкспоненциального множителя k_0 .

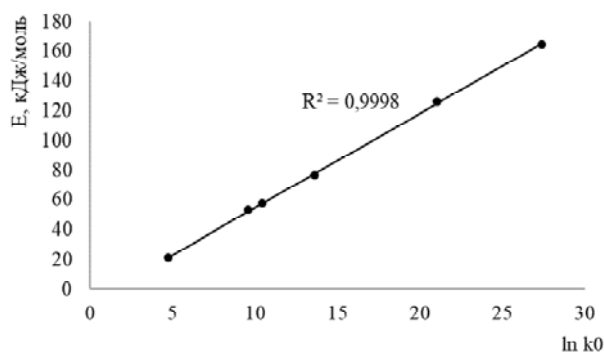


Рис. 3. Компенсационный эффект выражающих симбатную зависимость эффективных энергий активаций (E) и предэкспоненты (k_0) при термоллизе вакуумного остатка каталитического крекинга

Возрастание энергии активации по мере увеличения аррениусовской предэкспоненты связано с тем, что возрастают и структурные затруднения для реализации реакции из-за вязкости среды и снижения реакционной способности компонентов.

Таблица 2

Результаты расчета кинетических и термодинамических параметров процесса термоллиза для летучих веществ

Температура t , °C	Время τ , мин	Кинетическая константа k	Энергия активации E , кДж/моль	$\ln k_0$	Константа n	Средняя абсолютная ошибка	Средняя относительная ошибка, %
По уравнению Авраами-Ерофеева							
450	90	1.02694	125.763	21.03003	0.26765	0.61	2.79
	240	2.29174	57.449	10.42666	0.08687	0.34	0.97
480	60	3.05809	164.559	27.41595	0.07000	0.19	0.35
	120	3.81229	76.747	13.6032	0.01663	0.11	0.19
	240	4.01100	-	-	0.00593	0.04	0.07
500	30	3.80924	53.120	9.60688	0.02945	2.72	4.59
	90	4.16352	21.314	4.74445	0.00834	0.05	0.07
	240	4.26533	-	-	0.00301	0.07	0.09
По уравнению первого порядка							
450	90	0.01243	-	-	1	6.94	29.29
	240	0.00184	-109.398	-24.57326	1	3.92	10.69
480	60	0.00633	-101.764	-21.32544	1	4.15	7.40
	120	0.00070	-145.743	-30.55565	1	0.93	1.52
	240	0.00012	-	-	1	0.42	0.68
500	30	0.01382	188.840	25.11611	1	11.33	17.45
	90	0.00059	-41.346	-13.87195	1	0.93	1.24
	240	0.00007	-	-	1	0.43	0.57

**Результаты расчета кинетических и термодинамических параметров
процесса термоллиза для твердой фазы**

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время τ , мин	Кинетическая константа k	Энергия активации E , кДж/моль	$\ln k_0$	Константа n	Средняя абсолютная ошибка	Средняя относительная ошибка, %
По уравнению Авраами-Ерофеева							
450	90	5.22973	-20.619	-1.73723	-0.04514	0.46	0.57
	240	5.05835	-29.317	-3.25834	-0.03824	0.13	0.20
480	60	5.27226	1.222	1.85767	-0.08471	0.40	0.88
	120	4.16839	-29.182	-3.23606	-0.0285	0.10	0.25
	240	3.83995	-	-	-0.01125	0.04	0.11
500	30	4.08826	-61.512	8.16778	-0.04681	3.95	9.85
	90	3.68865	-29.571	-3.29821	-0.03127	0.05	0.20
	240	3.39153	-	-	-0.01285	0.07	0.28
По уравнению первого порядка							
450	90	0.00348	169.342	22.43102	1	9.52	12.61
	240	0.00099	47.375	0.90687	1	5.79	9.10
480	60	0.00763	118.390	14.04417	1	5.89	13.39
	120	0.00109	14.512	-4.50248	1	2.50	6.41
	240	0.0002	-	-	1	1.58	4.23
500	30	0.0228	264.746	37.43343	1	13.04	38.55
	90	0.00171	108.909	10.58312	1	2.46	9.64
	240	0.00022	-	-	1	1.55	6.46

Литература

1. Валявин Г.Г., Доломатов М.Ю., Ылясов А.И., Юрченко Н.Ф. Физико-химические особенности термоллиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология.— СПб.: Недра, 2017.— 352 с.
2. Доломатов М.Ю., Долматов Л.В., Варфоломеев Д.Ф., Ахметов С.А. Влияние межмолекулярного взаимодействия на выход углеродных продуктов карбонизации // Химия твердого топлива.— 1998.— №3.— С.56-58.
3. Ахметов М.М., Доломатов М.Ю., Амирова С.И., Дорохов И.Н. Кинетика термообессеривания коксов // Химия твердого топлива.— 1989.— №5.— С.89-91.
4. Доломатов М.Ю., Амирова С.И., Дорохов И.Н. Расчет кинетики неустойчивых химических процессов // Теоретические основы химической технологии.— 1990.— Т.24, №2.— С.281-283.
5. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций.— М.: Высшая школа, 1988.— 390 с.
6. Доломатов М.Ю., Низамова Г.И. Особенности кинетики термоллиза высококипящих углеводородных фракций // Химическая технология.— 2015.— №11.— С.680-686.

References

1. Valyavin G.G., Dolomatov M.Yu., Ylyasov A.I., Yurchenko N.F. *Fiziko-khimicheskiye osobennosti termoliza slozhnykh uglevodorodnykh sistem. Eksperiment. Teoriya. Tekhnologiya* [Physico-chemical features of thermolysis of complex hydrocarbon systems. Experiment. Theory. Technology]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2017, 352 p.
2. Dolomatov M.Yu., Dolmatov L.V., Varfolomeev D.F., Akhmetov S.A. *Vliyaniye mezhmolekulyarnogo vzaimodeystviya na vykhod uglerodnykh produktov karbonizatsii* [Influence of intermolecular interaction on the yield of carbon products of carbonization] *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 1998, no.3, pp.56-58.
3. Akhmetov M.M., Dolomatov M.Yu., Amirova S.I., Dorokhov I.N. *Kinetika termoobesserivaniya koksov* [Kinetics of thermal desulfurization of coke]. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 1989, no.5, pp.89-91.
4. Dolomatov M.Yu., Amirova S.I., Dorokhov I.N. *Raschet kinetiki neustoychivyykh khimicheskikh protsessov* [Calculation of the kinetics of unstable chemical processes]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 1990, vol.24, no.2, pp.281-283.
5. Denisov E.T. *Kinetika gomogennykh khimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of homogeneous chemical reactions]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988, 390 p.
6. Dolomatov M.Yu., Nizamova G.I. *Osobennosti kinetiki termoliza vysokokipyashchikh uglevodorodnykh fraktsiy* [Features of the kinetics of thermolysis of high-boiling hydrocarbon fractions]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2015, no.11, pp.680-686.