

УДК 66.092

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА НА СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ СМЕСИ МАЗУТ–МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГОРЮЧИЙ СЛАНЕЦ

© 2022 г. М. В. Можайская^{1,*}, Г. С. Певнева^{1,**}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Изучен крекинг смеси мазута с механоактивированным горючим сланцем в присутствии каталитической добавки – нитрата железа. Показано, что оксиды железа, образующиеся в процессе крекинга в результате термораспада нитрата железа, нанесенного на поверхность сланца, являются катализаторами. В составе продуктов крекинга в присутствии каталитической добавки в 2 раза снижается содержание газообразных продуктов. При этом в жидких продуктах увеличивается содержание масел по сравнению с составом продуктов крекинга без добавки. Каталитическое воздействие добавки приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций с 62.1 до 82.8 мас. %.

Ключевые слова: *механоактивированный горючий сланец, мазут, состав, крекинг, каталитическая добавка*

DOI: 10.31857/S0023117722020062

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение доли тяжелых нефтей и поступающих на переработку нефтяных остатков приводит к потребности совершенствования существующих и разработки новых методов увеличения глубины их переработки. В качестве альтернативы ресурсов легких и средних нефтей, для получения моторных топлив рассматриваются нефтяные остатки, природные битумы, бурые угли и горючие сланцы (ГС) [1–3]. В литературе известны примеры исследований влияния горючих сланцев на процесс термолитического разложения тяжелых нефтяных остатков с целью получения моторных топлив [4–6]. Совместный крекинг нефтяных остатков и ГС может позволить интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов мазута, что приведет к увеличению выхода компонентов моторных топлив. Процесс протекает в относительно мягких условиях (5 МПа, 425°C, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹), приводит к глубокой деструкции. В расчете на исходное сырье выход бензиновой фракции составляет около 12 мас. %, средних дистиллятов – 43 мас. % [4]. Результаты этих исследований свидетельствуют о преимуществах процесса перед промышленным крекингом тяжелых остатков [6].

Ранее были проведены работы [7, 8] по изучению совместного крекинга механоактивированного горючего сланца (МО ГС) и мазута. Извест-

но [9], что механохимическая обработка твердых каустобиолитов приводит к увеличению их химической активности в процессах переработки. Кроме того рассмотрено влияние карбонатов и силикатов на крекинг смеси мазута и МО ГС [7, 8]. Введение МО горючего сланца в качестве активирующей добавки позволило интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов мазута и привело к качественному изменению фракционного состава жидких продуктов крекинга (увеличился выход бензиновых и дизельных фракций).

Оксиды железа являются активными иницирующими добавками в процессе крекинга нефтяных остатков, которые способствуют увеличению выхода светлых фракций. Активность оксида железа может быть усилена при использовании в качестве прекурсоров неорганических соединений железа, например нитрата железа. В данной работе нами проведено изучение влияния иницирующей добавки нитрата железа на превращения смеси мазута и МО горючего сланца в процессе совместного крекинга с целью получения компонентов моторных топлив.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются горючий сланец месторождения Тухурмийн Нуур (Монго-

Таблица 1. Физико-химические характеристики сланца

Компонент горючего сланца	Показатель	Содержание, мас. %
Минеральная часть	Карбонаты	27.2
	Силикаты	56.0
Органическая часть	Кероген	13.8
	Битумоид А	0.2
	Битумоид Б	0.3
Элементный состав керогена	С	70.1
	Н	13.4
	S	2.1
	N	3.2
	O	11.2

Таблица 2. Физико-химические характеристики мазута

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	895.2
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	Нет свободного истечения
Температура застывания, °С	63.0
Начало кипения, °С	350
Содержание, мас. %:	
масла	74.1
смола	25.5
асфальтены	0.4
твердые парафины	15.7
Элементный состав мазута, мас. %:	
С	86.91
Н	11.12
S	0.10
N	0.72
O	1.15

лия) и мазут тяжелой нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). В ГС содержатся 13.8 мас. % нерастворимого органического вещества (керогена), 0.5% битумоидов, 27.2% карбонатов и 56.0 мас. % силикатов (табл. 1). Мазут зунбаянской нефти характеризуется низким содержанием асфальтенов (0.4 мас. %), но при этом является высокосмолистым (25.5 мас. %); его характеристики представлены в табл. 2.

Механообработку сланца проводили на установке АГО-2М при скорости вращения реакторов 2220 об/мин в течение 10 мин в среде аргона. Размер МО частиц сланца менее 0.5 мм.

Для пропитки горючего сланца использовали железо (III) азотнокислое 9-водное (4 Fe(NO₃)₃), с плотностью 1.81 г/см³ и температурой разложения 47.2°С. Для нанесения нитрата железа на поверхность сланцевого материала образец ГС помещали в насыщенный раствор Fe(NO₃)₃. После пропитки сланец высушивали под вакуумом при температуре 45°С в течение суток и хранили в эксикаторе над слоем осушителя. Термический распад нитрата железа протекает по схеме:



Термолиз проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали с внутренним объемом 10 см³ в среде аргона при температуре 435°С в течение 60 мин. Условия крекинга выбраны на основе ранее проведенных работ [7]. Определяли материальный баланс процесса. Анализировали состав газов и жидких продуктов. Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены продуктов термолиза проводили по методике [10]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавшие в осадок асфальтены. Полученный осадок отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1:15 по массе), загрузили полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1 по объему).

Смеси мазута и МО горючего сланца готовили в соотношении 80:20, выбранном по результатам работы [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных материального баланса крекинга смесей мазута и МО ГС в присутствии нитрата железа показывает, что после введения добавки количество жидких и твердых продуктов изменяется незначительно (табл. 3). Под твердыми продуктами подразумеваются не прореагировавшая минеральная часть горючего сланца и образующиеся в процессе крекинга коксоподобные вещества, разделить которые не представилось возможным. Количество образующихся газов после крекинга смеси мазут–МО ГС составило 5.3 мас. %. В смесях мазут–МО ГС с добавкой нитрата железа количество образующихся газов снижается в 1.6–1.8 раза.

Газообразные продукты всех смесей мазута с горючим сланцем имеют одинаковый состав и состоят из водорода, углекислого газа, азота, оксидов углерода и углеводородов (табл. 4). При крекинге смесей мазут–МО ГС с нитратом железа снижается количество водорода и метана почти в

Таблица 3. Материальный баланс процесса термолиза

Продукт	Выход продуктов термолиза, мас. %			
	мазут – МО ГС	смесь мазут – МО ГС + Fe(NO ₃) ₃		
		2% Fe(NO ₃) ₃	5% Fe(NO ₃) ₃	8% Fe(NO ₃) ₃
Газообразные	5.3	2.8	3.4	3.3
Твердые	20.9	22.6	23.1	23.3
Жидкие	73.8	74.6	73.6	73.4

Таблица 4. Состав газообразных продуктов крекинга

Продукт	Выход продуктов термолиза, мас. %			
	мазут – МО ГС	смесь мазут – МО ГС + Fe(NO ₃) ₃		
		2% Fe(NO ₃) ₃	5% Fe(NO ₃) ₃	8% Fe(NO ₃) ₃
H ₂	0.28	0.19	0.17	0.13
CH ₄	2.28	1.10	0.50	1.03
CO ₂	0.13	0.26	0.25	0.53
C ₂ H ₄	0.05	0.02	0.01	0.01
C ₂ H ₆	1.07	0.41	0.40	0.43
C ₃ H ₆	0.10	0.003	0.016	0.003
C ₃ H ₈	0.80	0.30	0.25	0.33
i C ₄ H ₁₀	0.07	0.02	0.02	0.03
n C ₄ H ₁₀	0.25	0.095	0.002	0.017
C ₄ H ₈	0.05	0.003	0.062	0.112
C ₅ H ₁₀	0.0001	0.0003	0.0007	0.0033
Алканы > C ₅	0.11	0.04	0.03	0.04
CO	0.05	0.06	0.03	0.09
N ₂	0.07	0.28	1.65	0.53

2 раза, по сравнению с газами смеси мазут–МО ГС без добавок. Присутствие водорода в составе газообразных продуктов свидетельствует о протекании реакций дегидрирования. Образовавшийся водород мог участвовать в реакциях взаимодействия с алкильными радикалами, образующимися при их отрыве от молекул смол и асфальтенов в процессе крекинга.

Содержание двуоксида углерода в газообразных продуктах крекинга свидетельствует о протекании реакций декарбонирования и декарбонирования органических соединений. Добавка нитрата железа в количестве 2 и 5 мас. % приводит к увеличению в газообразных продуктах крекинга содержания CO₂ в 2 раза, а добавка в количестве 8% – в 4 раза. Увеличение содержания N₂ в соста-

ве газов смесей мазут–МО ГС + Fe(NO₃)₃ говорит как о разложении нитрата железа в процессе крекинга, так и о деструкции гетероорганических соединений мазута и ГС. Предельных углеводородов C₁–C₃ образуется на 42% меньше и на 56% больше оксидов углерода по сравнению с термолизом без добавки Fe(NO₃)₃. Содержание непредельных углеводородов в составе газов термолиза смесей мазут–сланец и мазут–сланец с нитратом железа практически одинаково. Столь значительное изменение состава углеводородных газов при термолизе смеси мазут–сланец в присутствии нитрата железа объясняется каталитическим воздействием свежесформированного оксида железа, являющегося продуктом термического разложения нитрата железа на термолиз мазута.

Таблица 5. Вещественный состав жидких продуктов крекинга

Продукт	Выход продуктов термоллиза, мас. %			
	мазут – МО ГС	Смесь мазут – МО ГС + Fe(NO ₃) ₃		
		2% Fe(NO ₃) ₃	5% Fe(NO ₃) ₃	8% Fe(NO ₃) ₃
Масла	64.3	66.2	62.8	62.4
Смолаы	6.0	5.9	7.1	7.6
Асфальтены	2.7	2.5	3.7	3.4

Данные вещественного состава показали, что нанесение нитрата железа на МО ГС в количестве 2% приводит к увеличению содержания масел с 64.3 до 66.2 мас. %, а увеличение нитрата железа до 5 и 8%, наоборот, – к снижению количества масел до 62.8–62.4 мас. % (табл. 5). Увеличение в смеси добавки нитрата железа приводит к увеличению содержания в жидких продуктах асфальтенов и смол примерно в 1.5 раза.

По данным термогравиметрического анализа определен фракционный состав полученных жидких продуктов крекинга. Введение каталитической добавки приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций (НК – 360°C) с 62.1 до 79.3–86.5 мас. %. При этом изменяется соотношение доли бензиновых (НК – 200°C) и дизельных фракций (200–360°C) (рис. 1). Содержание бензиновых фракций в жидких продуктах термоллиза с каталитической добавкой 2% увеличивается в 1.7 раза, дизельной в – 1.2 раза, по сравнению с продуктами крекинга без добавки. Присутствие 5 мас. % Fe(NO₃)₃ приводит к увеличению количества бензиновой фракции в 2.1 раза, а дизельной, наоборот, снижается 1.2 раза. Добавка 8%

Fe(NO₃)₃ практически не повлияла на выход бензиновой фракции, тогда как выход дизельной фракции увеличился в 1.5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате показано, что присутствие нитрата железа оказывает каталитическое воздействие, оксид железа (Fe₂O₃), образующийся при термораспаде нитрата железа (Fe(NO₃)₃), меняет направленность термического процесса. Это проявляется в увеличении выхода жидких продуктов и снижении примерно в 2 раза содержания газообразных продуктов по сравнению с термоллизом смеси без добавки, что обусловлено деструкцией мазута. При этом в жидких продуктах увеличивается содержание масел. Каталитическое воздействие добавки в количестве 2 мас. % приводит к увеличению доли бензиновой фракции (НК – 200°C) в 1.7 раза и дизельной (200–360°C) – в 1.2 раза.

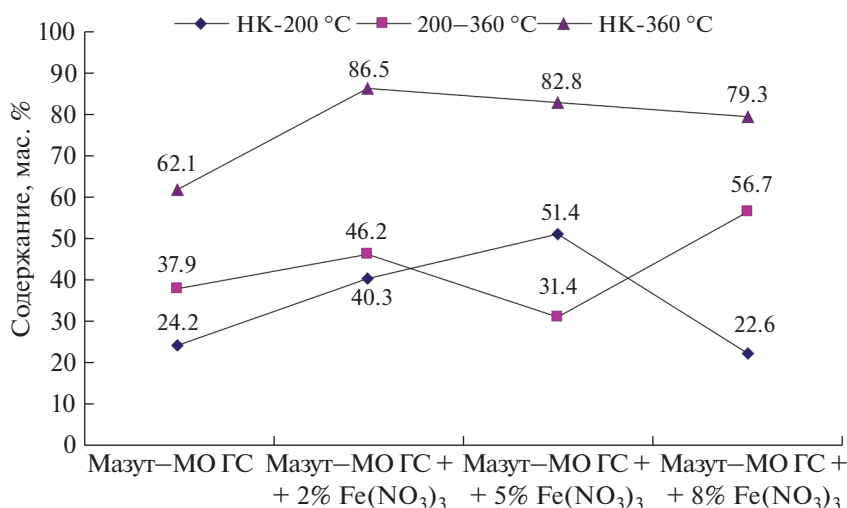


Рис. 1. Фракционный состав жидких продуктов крекинга смесей мазут–МО ГС и мазут–МО ГС + Fe(NO₃)₃.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. // Appl. Energy. 2020. Vol. 269. P. 115121.
2. Lu Y., Wang Y., Zhang J., Wang Q., Zhao Y., Zhang Y. // Energy. 2020. P. 117529.
3. Mu M., Han X., Jiang X. // Fuel. 2020. Vol. 265. P. 116994.
4. Lu Y., Wang Y., Wang Q., Zhang J., Zhao Y., Zhang Y. // Fuel. 2020. Vol. 267. P. 117287.
5. Горлов Е.Г., Котова А.С., Горлова Е.Е. // ХТТ. 2009. № 1. С. 31. [Solid Fuel Chemistry. 2009. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.3103/S0361521909010066>].
6. Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б. // ХТТ. 2011. № 4. С. 20. [Solid Fuel Chemistry. 2011. Vol. 45. № 4. P. 233. <https://doi.org/10.3103/S0361521911040082>]
7. Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Хавкина В.А., Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Битиева Г.В. // ХТТ. 2016. № 6. С. 11. [Solid Fuel Chemistry. 2016. Vol. 50. № 6. P. 346. <https://doi.org/10.3103/S0361521916060033>. <https://doi.org/10.7868/S0023117716060037>]
8. Можайская М.В., Сурков В.Г., Копытов М.А., Головки А.К. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
9. Можайская М.В., Сурков В.Г., Певнева Г.С. // Жур. Сиб. Фед. Ун-та. Химия. 2020. Т. 14. № 2. С. 234.
10. Sun Z.Q., Ma F.Y., Liu X.J., Wu H.H., Niu C.G., Su X.T., Liu J.M. // Fuel processing technology. 2015. Vol. 139. P. 173.
11. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461. [Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56. № 8. P. 690. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080144>. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050154>]