

УДК 665.7

РОЛЬ ОЗОНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ИОНИЗИРУЮЩИМИ ИЗЛУЧЕНИЯМИ

Лихтерова Н.М.¹, Торховский В.Н.¹, Лунин В.В.², Фионов А.В.², Третьяков В.Ф.¹

¹ *Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ)*

им. М.В.Ломоносова, г. Москва

² *Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва*

Впервые проведены комплексные исследования по изучению влияния дозных характеристик пучка активных электронов на превращения компонентов озонированного и прямогонного мазута. Показано, что предварительное озонирование полностью меняет механизм и маршруты реакций радиолитического разложения. При этом отмечается изменение коллоидной структуры тяжелого нефтяного сырья и снижение в 1,3 раза концентрации ванадилпорфиринов.

В течение последних десяти лет сотрудниками кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива МИТХТ и химического факультета МГУ проводятся совместные фундаментально-прикладные исследования по изучению комбинированного воздействия озона и ионизирующих излучений на тяжелое нефтяное сырье. Основная идея реализации такого подхода заключается в том, что указанные методы воздействия способны активировать компоненты нефтеподобных систем и повысить эффективность их дальнейшей переработки традиционными тех-

В настоящем сообщении проведен сопоставительный анализ данных, полученных при радиолитическом разложении прямогонного и озонированного мазута.

Объектами для исследования при радиолитическом разложении служили два образца. Первый из них (мазут 1) – прямогонный образец, отобранный при переработке товарной смеси западно-сибирских нефтей. Второй образец – предварительно подвергнутый озонированию (4,4 О₃/кг) мазут 2, полученный при переработке товарной смеси западно-сибирских и татарских нефтей.

По своим физико-химическим характеристикам мазуты практически идентичны. Существенным отличием является повышенное содержание ванадилпорфиринов в мазуте 2 ($16 \cdot 10^{17}$ спин/г), что обусловлено, по нашему мнению, вовлечением в переработку нефтей Татарстана. Укажем также, что в результате озонирования концентрация ванадилпорфиринов в этом мазуте снизилась с 16 до $14 \cdot 10^{17}$ спин/г, а содержание радикалов возросло с 3,6 до $4,4 \cdot 10^{17}$ спин/г.

Озонирование прямогонного мазута (4,4 гО₃/кг) осуществляли по методике описанной в [1]. Радиолитическое разложение мазута осуществляли на промышленном ускорителе ЛУЭ-5-

8С¹. Режим работы ускорителя: средний ток пучка ускоренных электронов – 0,5мА; энергия пучка электронов – 6,5 МэВ.

Облучение проводилось при температуре 16-17°С и атмосферном давлении в интервале дозных характеристик 100 – 2000 кГр в пластиковых контейнерах объемом 0,5 л. Контейнер заполняли на две трети объема, толщина облучаемого слоя составляла 50 мм. В верхней части контейнера были сделаны отверстия для выхода газообразных продуктов радиационного крекинга компонентов мазута.

Контроль поглощенной дозы велся при помощи детекторов поглощенной дозы фотонного и электронного излучений на основе поликарбоната с феназиновым красителем (ПД(Ф)-5 0/200). Дозиметрические пленки устанавливались непосредственно на передней и задней стенке контейнера. Поглощенная пленкой доза определялась по таблицам после измерения оптической плотности с помощью денситометра ДП-1М.

Облученные образцы далее подвергали висбрекингу и атмосферно-вакуумной перегонке. Висбрекинг проводили в колбе Кляйзена при температуре 360-380°С в течении 40-60 мин.

Легкокипящие продукты крекинга конденсируются в приемнике и перед фракционированием объединялись с основной массой облученного образца. Атмосферно-вакуумную перегонку проводили из той же колбы. При атмосферном давлении отбирали фракцию, выкипающую до 180°С, а затем при остаточном давлении 1÷2 мм рт. ст. - широкую фракцию, выкипающую до 480°С. В колбе оставался тяжелый остаток (температура кипения выше 480°С). Последний (битум) исследовали методом ЭПР для выявления влияния режимов обработки мазута на парамагнетизм и коллоидную структуру полученных продуктов.

Проведение опытов в статических условиях позволило выявить особенности химических превращений сырья в зависимости от поглощенной дозы энергии (времени облучения) и выяснить роль озона в этих превращениях. На рис. 1 и 2 приведены данные, характеризующие изменение массы образцов прямогонного и озонированного нефтепродукта в зависимости от поглощенной энергии.

Сопоставление данных рис. 1 и 2 показывает, что в области значений дозных характеристик до 500 кГр характер изменения массы образцов идентичен. По-видимому, это связано с преобладанием реакций депротонирования, dealкилирования с образованием газообразных продуктов H₂, CH₄, C₂-C₄, а также элюирования атомов серы и кислорода (мостиковые структуры в смолах и асфальтенах) в виде H₂S и H₂O.

¹ Эксперименты проведены в НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова (г. Санкт-Петербург) под руководством д.ф.-м.н. Ю.Н. Гавриша



Рис. 1. Изменение массы образцов прямогоногого мазута в зависимости от поглощенной энергии.

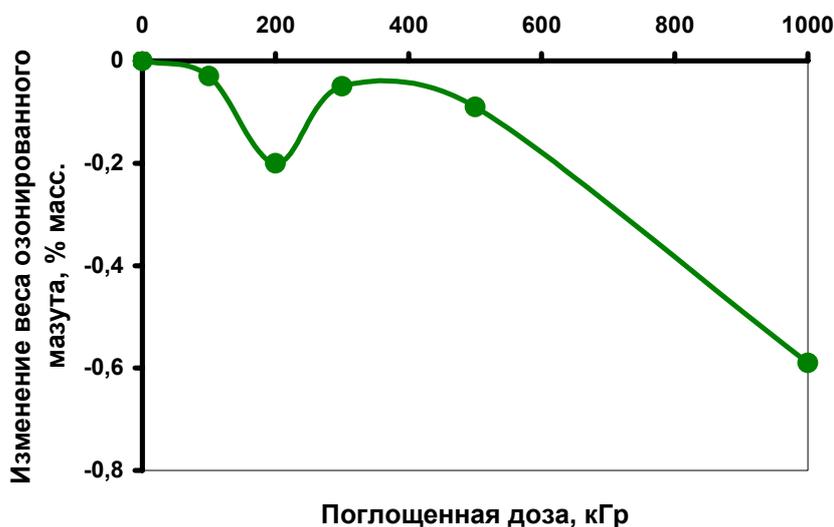


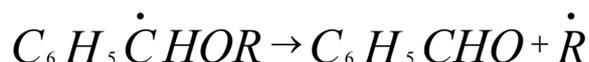
Рис. 2. Изменение массы образцов озонированного мазута в зависимости от поглощенной энергии.

Особенно глубоко эти реакции протекают в области 200 кГр. При этом потеря массы образца прямогоногого мазута вдвое больше чем прямогоногого. В увеличением времени облучения вышеперечисленные реакции способствуют накоплению в образцах прямогоногого мазута соединений с непередельными связями, которые активно взаимодействуют с кислородом воздуха и озоном (продуктом радиолитического превращения кислорода) и кислорода по двойным связям способствует увеличению массы образцов прямогоногого мазута (рис. 1) и точки 300 и 500 кГр (рис. 2). В целом с увеличением времени облучения масса озонированных образцов уменьшается, что, видимо, связано с декарбонилированием ацильных и декарбоксилированием

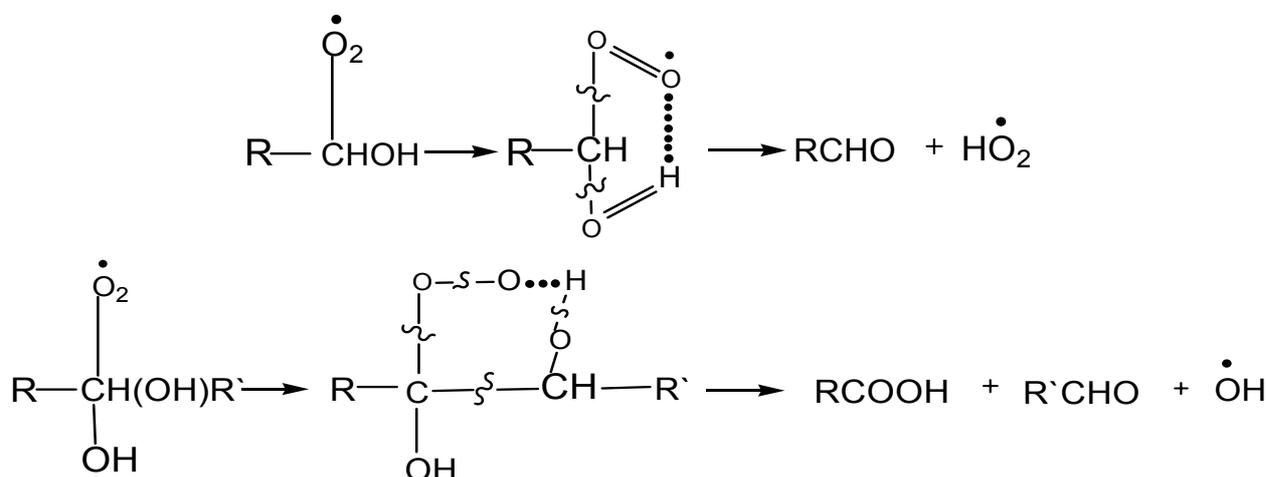
ацилоксильных радикалов, образующихся из продуктов озонлиза компонентов мазута [2, 3] по следующим реакциям:



Кроме того, для образовавшихся алкоксильных и α -алкоксильных радикалов возможна фрагментация по типу:



Для радикалов, имеющих две функциональные группы, процесс распада радикала может проходить через образование промежуточного цикла за счет внутримолекулярной водородной связи [3]:



Разные маршруты деградации энергии пучка активных электронов при радиоллизе прямогонного и озонированного мазута подтверждают также данные рис. 3 – 7.

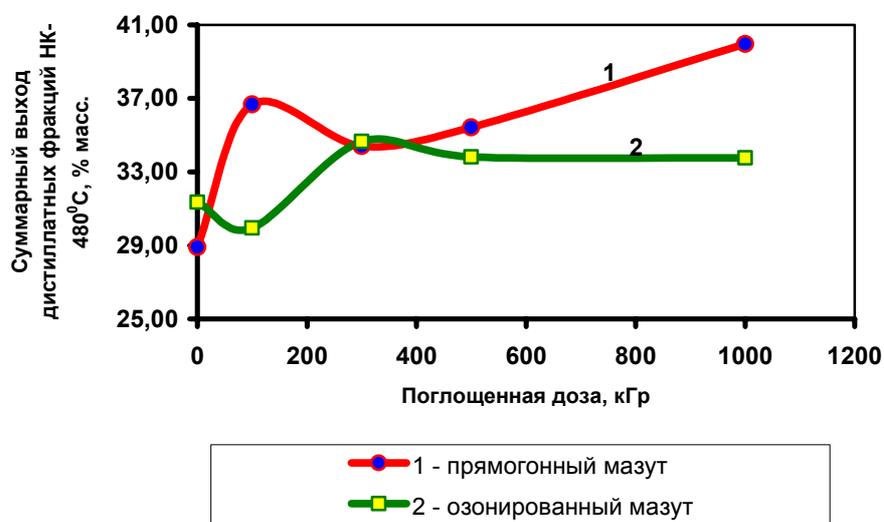


Рис. 3. Влияние дозных характеристик на выход дистилятных фракций

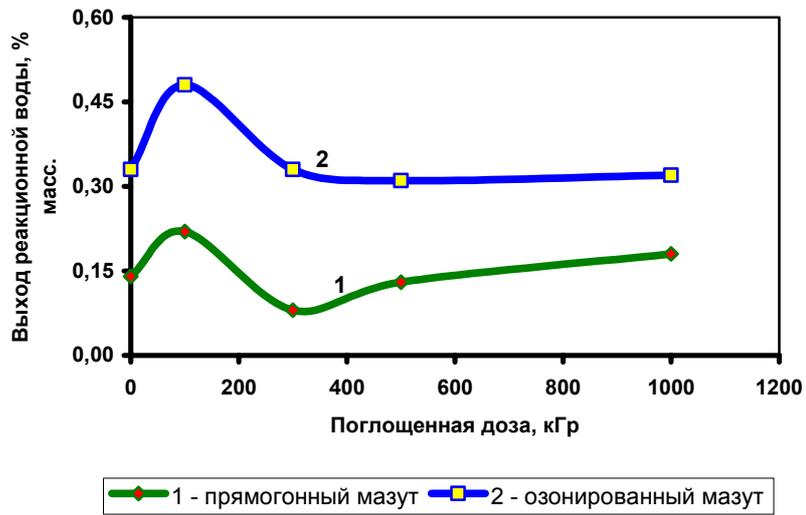


Рис. 4. Влияние дозных характеристик на выход реакционной воды

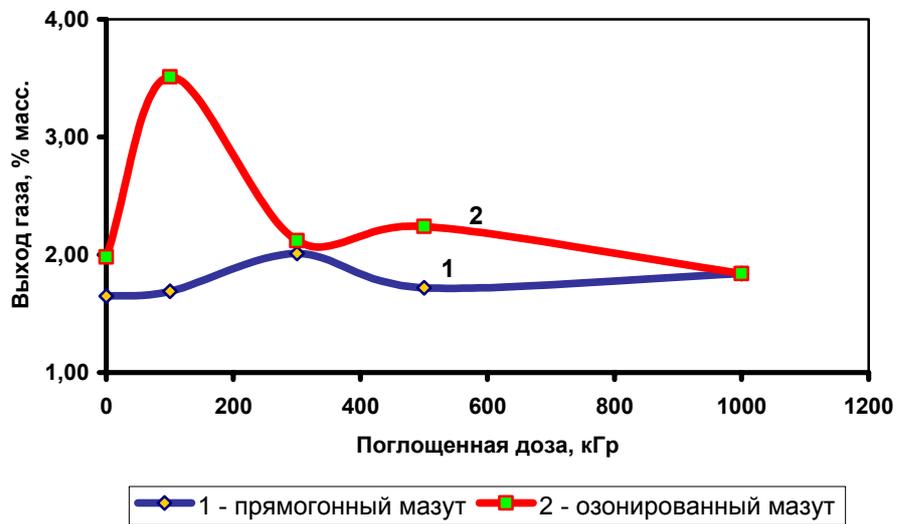


Рис. 5. Влияние дозных характеристик на выход газа

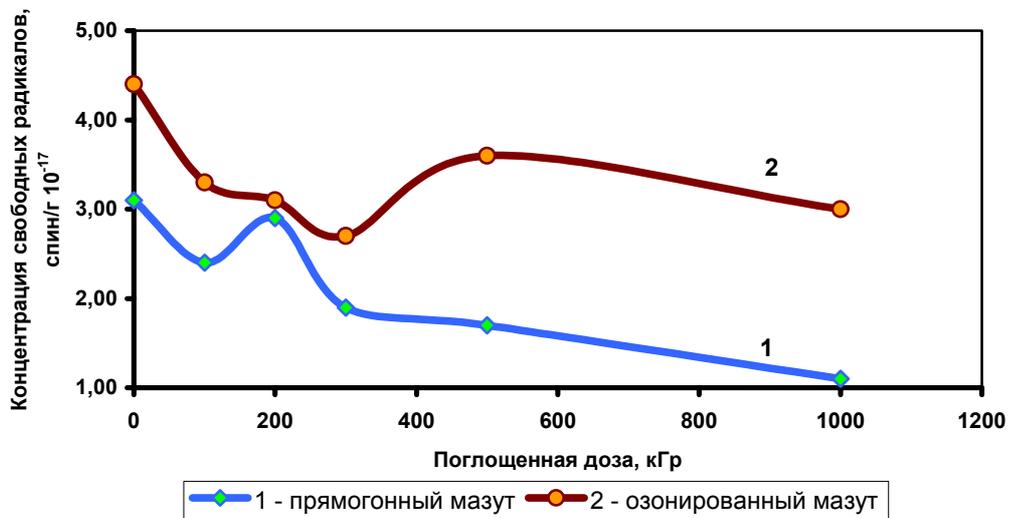


Рис. 6. Влияние дозных характеристик на концентрацию свободных радикалов в мазуте

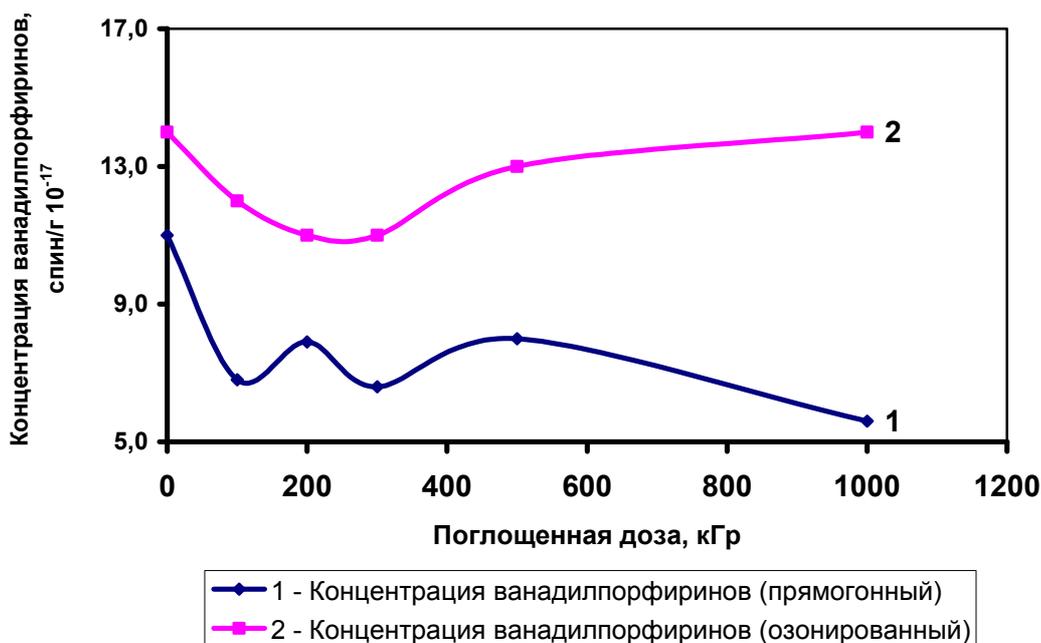


Рис. 7. Влияние дозных характеристик на концентрацию ванадилпорфириновых комплексов в мазуте

Кривые на рис. 3 антибатны. При радиоллизе озонированного мазута выход дистиллатных фракций после минимума при 100 кГр достигает максимального значения ~ 34 % масс. при 300 кГр и далее не меняется.

Более глубоко процесс деструкции протекает при радиоллизе прямогонного мазута. С увеличением количества поглощенной энергии выход дистиллатных фракций возрастает с 29 % масс. (только висбрекинг) до 40 % масс. при поглощенной дозе 1000 кГр. При поглощенной дозе 100 кГр наблюдается локальный максимум. Защитная функция продуктов озонирования в этом случае подтверждается более высокими выходами реакционной воды (см. рис. 4) и газа (см. рис. 5).

Согласно современным представлениям о коллоидной структуре тяжелого нефтяного сырья центром сложных структурных единиц дисперсной фазы являются парамагнитные частицы [24, 25]. Увеличение концентрации парамагнитных частиц связывают с образованием дополнительного количества этих центров и с гомогенизацией коллоидной структуры нефтяной дисперсной системы и наоборот. С учетом этого следует отметить, что перестройка коллоидной структуры облучаемых образцов прямогонного и озонированного мазутов протекает по разным маршрутам.

Увеличение времени облучения (поглощенной дозы) в случае прямогонного мазута приводит к увеличению размеров частиц дисперсной фазы, что условно можно оценить по характеру изменения концентрации свободных радикалов и ванадилпорфиринов (рис. 6,7).

Радиолиз прямогонного мазута сопровождается окислением ванадила. При этом зависимость носит полиэкстремальный характер, что, по-видимому, связано с колебательной природой процессов окисления нефтеподобных систем. С увеличением дозы концентрация ванадилпорфириновых комплексов в прямогонном мазуте снижаются в 2 раза.

Предварительное озонирование мазута способствует гомогенизации дисперсной фазы в дисперсной среде.

При радиолизе озонированного мазута с увеличением поглощенной энергии концентрация ванадилпорфиринов практически не меняется и колеблется в интервале $(11 - 14) \cdot 10^{17}$ спин/г. Поскольку концентрация ванадилпорфиринов в обоих случаях на порядок выше, чем содержание в мазуте свободных радикалов, зависимость суммарного показателя парамагнетизма от поглощенной дозы определяется ходом кривых, характерных для ванадилпорфиринов.

Различия в механизмах превращения компонентов прямогонного и озонированного мазута подтверждаются данными по изменению концентрации бенз- α -пирена, выделенного из облученных образцов по универсальной методике, изложенной в [6].² Представленные зависимости экстремальны и антибатны (см. рис.8).

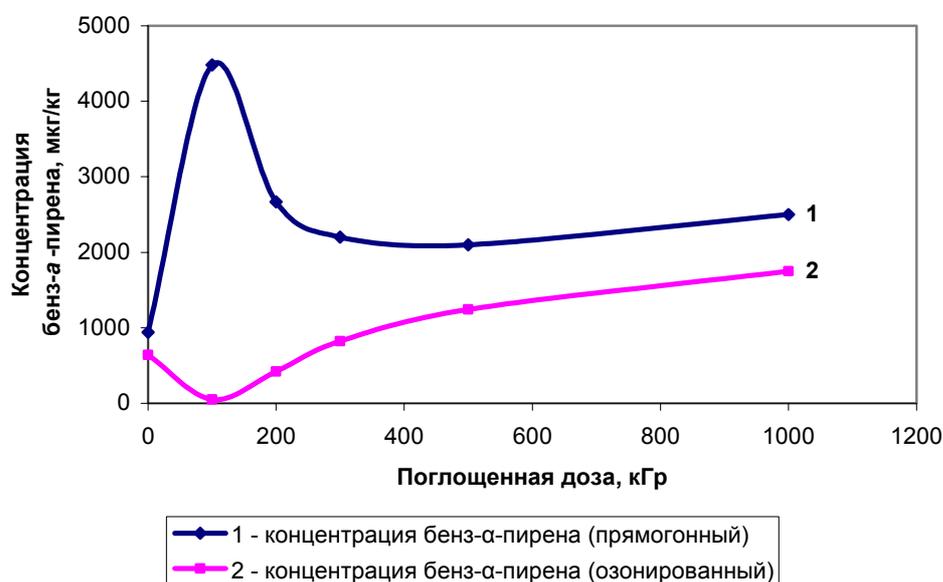


Рис. 8. Влияние дозных характеристик на изменение концентрации бенз- α -пирена в мазуте

Максимум и минимум на кривых соответствуют 100 кГр. Увеличение дозы свыше 100 кГр в случае прямогонного мазута приводит к снижению концентрации бенз- α -пирена, а в случае озонированного нефтепродукта - к росту. При этом наблюдается

² Эксперименты проведены в НИИ Канцерогенеза ОНЦ АМН России к.х.н., с.н.с. Г.С. Серковской

тенденция к сближению содержания этого углеводорода в обоих образцах. Известно, что дистиллатные и остаточные продукты ряда термических и термokatалитических процессов характеризуются высокими концентрациями бенз- α -пирена, который является мерой канцерогенного воздействия этих продуктов на человека.

Характер изменения концентрации бенз- α -пирена позволяет судить о глубине превращения полициклических аренов и ареновых фрагментов смол и асфальтенов. Бензпирены, особенно бенз- α -пирен, активны в реакциях окисления, гидрирования, алкилирования и уплотнения [7]. Согласно нашим данным (см. рис.8), предварительное озонирование снижает концентрацию бенз- α -пирена в исходном мазуте на 300 мкг/кг. Воздействие энергии активных электронов при величине поглощенной дозы 100 – 200 кГр способствует деструкции озонидов с образованием пероксидных радикалов, активно окисляющих бенз- α -пирен в озонированном мазуте (полярная среда). При большей дозе в системе начинают превалировать реакции деструкции смол и асфальтенов с образованием бенз- α -пирена. Радиолит прямогонного мазута приводит к резкому (в 5 раз) увеличению концентрации бенз- α -пирена при дозе 100 кГр. С дальнейшим увеличением поглощенной дозы наблюдается снижение его концентрации за счет взаимодействия с продуктами радиолит углеводородов и, в частности, с высокомолекулярными олефинами.

В мазуте (в том числе подвергнутом висбрекингу) содержится значительное количество дистиллатных фракций. По изменению выхода этих фракций в зависимости от поглощенной дозы можно судить о глубине превращения компонентов с разной молекулярной массой (см. рис.9).

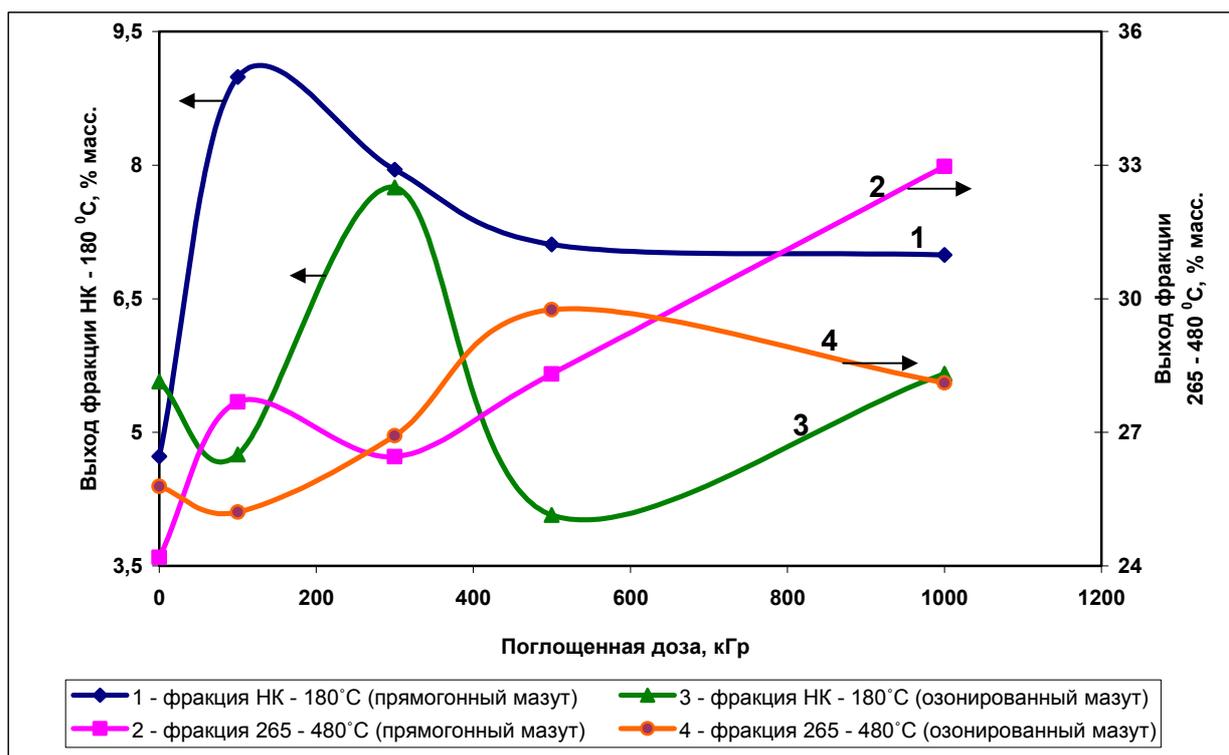


Рис. 9. Влияние дозных характеристик на выход топливных и масляных фракций

Полученные данные хорошо согласуются с данными работ [2, 8]. Максимальное образование низкомолекулярных (фр. НК-180 °С) углеводородов отмечено при дозе 100 кГр для прямогонного мазута, т.е. зависит от мощности дозы. Увеличение времени облучения, как и следовало ожидать, способствует увеличению скорости реакций полимеризации и уплотнения [8].

Аналогичное явление отмечено и для озонированного мазута, но максимум выхода фр. НК-180 °С наблюдается при дозе 300 кГр. Это связано с образованием дополнительного количества низкомолекулярных углеводородов за счет реакций не только радиационного крекинга, но и за счет окислительных превращений, протекающих в результате образования активных пероксидных радикалов - продуктов разложения озонидов.

Минимумы (100 кГр), зафиксированные на кривых 3 и 4 рис.9, свидетельствуют о том, что на начальных стадиях радиолитического разложения озонированного мазута энергия электронов расходуется на разрушение молекул озона, образование озонидов. Минимумы, отмеченные на кривых 3 и 4 рис.9, свидетельствуют о том, что на начальных стадиях радиолитического разложения озонированного мазута энергия электронов расходуется на разрушение молекул озона, образование озонидов. проведенные комплексные исследования по изучению влияния дозных характеристик на превращение компонентов прямогонного и озонированного мазута в процессе висбрекинга, показали, что наблюдаемые закономерности сходны с закономерностями, полученными при радиолитическом разложении модельных и реальных нефтяных систем. Высокие концентрации полициклических аренов и их фрагментов в мазуте тормозят развитие радикально-цепных реакций крекинга под действием излучения. Радиолитический процесс приводит к образованию газообразных продуктов, углеводородов меньшей молекулярной массы, накоплению тяжелых продуктов полимеризации и радиолитического окисления. Последнее существенным образом сказывается на коллоидной структуре тяжелого нефтяного сырья.

Предварительное озонирование мазута полностью меняет механизм реакций, протекающих в тяжелом нефтяном сырье. Парамагнетизм продуктов последовательного озонирования и радиолитического разложения выше, чем в каждом случае в отдельности. Предварительное озонирование в 1,5 раза снижает концентрацию ванадилпорфиринов, что отражается на ходе процесса радиолитического разложения. Выход продуктов деструкции после предварительного озонирования в среднем на 5 % масс. ниже. Превращение компонентов озонированного мазута зависит от мощности дозы и не зависит от величины поглощенной энергии. В то же время для прямогонного мазута характерна зависимость и от мощности дозы, и от количества поглощенной энергии.

Литература

1. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский и др. – Нефтехимия, том 45, № 1, с. 3 – 14.
2. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М., Мир, 1977. 606 с.
3. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. - Успехи химии, 1979, т. 48, № 8, с. 1361.
4. Петряев Е.П., Шадыро О.И. Радиационная химия бифункциональных органических соединений. Минск, Изд-во Университетское, 1986. - 166 с.
5. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М., Химия, 1998. - 448 с.
6. Серковская Г.С. – ХТТМ, 1995, № 4, с. 36 – 40.
7. Пальме Л.П., Губергриц М.Я. - В сб.: Теория и практика жидкофазного окисления. М., Наука, 1974. с.120-122.
8. Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во МГУ, 1986, 256 с.