

УДК 543.272.75

ГРУППОВОЙ СОСТАВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ ОКСИКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Э.А. ГУСЕЙНОВА*

Методом хром-масс-спектрометрии определены особенности группового состава и молекулярно-массового распределения ароматических углеводородов в продуктах оксикрекинга вакуумного газойля, полученных в условиях 1% и 2%-ной степени окисления сырья. Установлено, что ароматические углеводороды представлены молекулами, включающими до 40 атомов углерода в алкильном окружении, и включают моно-, би- и трициклические, а также серосодержащие структуры. Отмечено, что в образцах оксикрекинга концентрация моноароматических углеводородов в 2 раза выше, чем у традиционного каталитического крекинга, тогда как концентрация полиароматических и серосодержащих (бензтиофена и его C₂-C₃-гомологов) ниже, и уменьшается тем сильнее, чем выше степень окисления сырья (за исключением нафталина, который в условиях 1%-ной степени окисления сырья незначительно выше).

Ключевые слова: оксикрекинг, вакуумный газойль, ароматические углеводороды, нафталин, фенантрен, бензтиофен.

Введение. С многообразием углеводородов, получаемых на нефтеперерабатывающих заводах в ходе деструктивных процессов, связаны возможности расширения ассортимента выпускаемой продукции, а также перспективы развития нефтехимического комплекса. В этой связи процесс окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) вакуумного газойля [1-4] представляет собой перспективный метод переработки нефтяного сырья. В ходе проведенных ранее исследований установлено, что использование оптимальных условий оксикрекинга позволяет увеличить отбор фракций: при 1%-ной степени окисления вакуумного газойля возрастает выход бензиновой фракции; при 2%-ной степени окисления вакуумного газойля – углеводородных газов. Методом хром-масс-спектрометрии установлено, что образующиеся при этом жидкие продукты по групповому составу отличаются от продуктов, получаемых в ходе традиционного каталитического крекинга [5].

Целью настоящей работы является детальное изучение структурно-группового состава ароматических углеводородов (АрУ) жидких фракций продуктов оксикрекинга, а также их молекулярно-массовое распределение.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследований был выбран ВГ (н.к.270-

* Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

к.к. 500°C) как наиболее типичное сырье установок каталитического крекинга. Физико-химическая характеристика вакуумного газойля, соответствующего ТУ 38.1011304-2004, а также условия проведения традиционного и окислительного каталитического крекинга приведены в работах [2-5].

Выход газа крекинга определяли по его объему и плотности, выход кокса – весовым методом по адсорбции диоксида аскаритом, количественный выход жидких продуктов (бензиновой фракции н.к. – 195 °С, легкого газойля 195 – 350 °С и тяжелого газойля - остатка > 350 °С) по результатам дистилляции (фракционирования). Определение фракционного состава продуктов традиционного и окислительного каталитического крекинга проводили в соответствии с ГОСТ 2177-99.

Количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом хром-масс-спектрологии [5].

Результаты и их обсуждение. В ходе исследований, прежде всего, был определен групповой состав АрУ жидких фракций продуктов окискрекинга при 1% и 2% степени окисления сырья (табл. 1). Кроме этого, для того, чтобы иметь возможность провести сравнительный анализ, были получены результаты группового состава сырья процесса, а также продуктов превращения этого же сырья в условиях традиционного каталитического крекинга.

Таблица 1

Групповой состав АрУ в жидких фракциях

| Наименование групп углеводородов | Содержание, мг/л | | | |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|-----------|
| | Вакуумный газойль (сырье) | Традиционный каталитический крекинг | Степень окисления сырья в условиях окискрекинга | |
| | | | 1 % | 2 % |
| МАУ* | 64 | 12 620 935 | 25 621 090 | 8 315 120 |
| ПАУ ** Нафталин и его гомологи | 8 272 678 | 10 403 840 | 11 402 023 | 4 669 028 |
| ПАУ** Фенантрен и его гомологи | 11 318 547 | 11 263 575 | 10 806 413 | 5 813 837 |
| ПАУ**, с мас.весом 202 | 2 083 125 | 2 298 746 | 1 637 233 | 1 118 151 |
| ПАУ**, с мас.весом 228 | 1 291 103 | 947 128 | 1 026 982 | 441 044 |
| ПАУ**, с мас.весом 252 | 721 705 | 286 713 | 408 815 | 154 487 |
| ПАУ**, с мас.весом 276 | 5124 | 8636 | 4329 | 3408 |
| Бензотиофены | 1 972 342 | 1 426 720 | 1 607 683 | 799 600 |

* МАУ – моноциклические ароматические углеводороды;

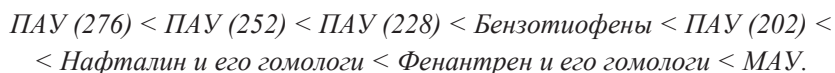
** ПАУ – полициклические ароматические углеводороды.

По данным хром-масс-спектрометрии установлено, что в состав всех 4-х исследуемых образцов входят до 40 атомов углерода в алкильном окружении. Выявлено, что во всех исследуемых образцах АрУ представлены моно-, би- и трициклическими структурами. Отмечено также присутствие серосодержащих АрУ.

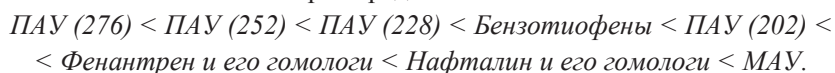
В составе сырья – вакуумного газойля – наибольшее количество приходится на фенантрен и его гомологи, наименьшее – на моноциклические ароматические углеводороды. Так, в порядке возрастания группы АрУ вакуумного газойля можно распределить в ряд:

МАУ < ПАУ (276) < ПАУ (252) < ПАУ (228) < Бензотиофены < ПАУ (202) < Нафталин и его гомологи < Фенантрен и его гомологи.

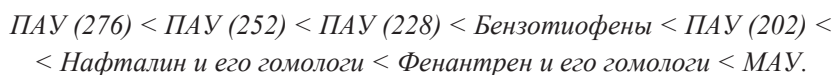
В условиях традиционного каталитического крекинга полученный катализат, в отличие от исходного сырья, содержит в основном МАУ. Следует отметить, что данная тенденция сохранится и для продуктов оксикрекинга. Концентрация фенантрена и его гомологов осталась практически прежней. Принимая это во внимание, следует, что в порядке возрастания содержание групп АрУ остается прежним, за исключением диаметрально-противоположного положения МАУ:



Условия оксикрекинга вносят свои коррективы: относительно традиционного каталитического крекинга концентрация МАУ и ПАУ (252) увеличивается, а ПАУ (276) – уменьшается почти вдвое. Кроме того, увеличивается содержание нафталина и его гомологов, бензотиофенов и ПАУ (228). Концентрация фенантрена и его гомологов, в отличие от вышеперечисленных групп, снижается. Таким образом, группы АрУ в продуктах оксикрекинга при 1%-ной степени окисления сырья представлены:



Группы АрУ в продуктах оксикрекинга при 2%-ной степени окисления вакуумного сырья, так же, как и при 1%, представлены в основном МАУ, но в значительно меньшей концентрации (снизилось в более чем в 3 раза). Уменьшение концентрации характерно для всех без исключения групп АрУ данных условий оксикрекинга, и, как мы увидим далее (табл. 2), суммарная концентрация индивидуальных углеводородов у 2%-ной степени окисления оксикрекинга также минимальная среди всех исследуемых образцов. Согласно полученным концентрациям, группы АрУ при 2%-ной степени окисления сырья по возрастанию располагаются в ряд, идентичный 1%-ной степени окисления оксикрекинга, с той разницей, что в данных условиях концентрация фенантрена и его гомологов выше, чем нафталина и его гомологов:



Детальный анализ распределения индивидуальных ПАУ представлен в таблице 2. В сырье доминируют следующие 5 компонентов: флуорен, фенантрен, антрацен, бенз(а)антрацен, кризен. В продуктах традиционного каталитического крекинга количество флуорена и антрацена увеличилось на 40% и 17%, соответственно, кризена уменьшилось на 60%, а фенантрацена осталось практически неизменным. Основное же отличие заключалось в более чем 6-кратном увеличении концентрации нафталина и снижении всех без исключения бенз-содержащих ПАУ.

Рассмотрение результатов распределения индивидуальных ПАУ в продуктах оксикрекинга позволило выявить целый ряд отличительных особенностей в сравнении с показателями традиционного каталитического крекинга. Так, в условиях при 1%-ной степени окисления количество нафталина превышает показатели традиционного каталитического крекинга почти в 2 раза, тогда как при 2%-ной степени окисления этот показатель снижает-

ся в 4 раза, что является наименьшим среди исследуемых образцов. Также значительно возросло содержание кризена.

Таблица 2

Влияние условий каталитического крекинга на распределение индивидуальных ПАУ

| Полициклические ароматические углеводороды, мл/л | Вакуумный газойль (сырье) | Традиционный каталитический крекинг | Степень окисления сырья в условиях окискрекинга | |
|--|---------------------------|-------------------------------------|---|----------------|
| | | | 1 % | 2% |
| Нафталин | 12 433 | 79 641 | 148 854 | 34 475 |
| Аценафтилен | 6 963 | 6 292 | 5 519 | 2 028 |
| Аценафтен | 16 502 | 21 776 | 26 727 | 9 152 |
| Флуорен | 128 222 | 179 494 | 143 006 | 84 390 |
| Фенантрен | 737 779 | 743 199 | 654 512 | 389 202 |
| Антрацен | 58 313 | 68 178 | 63 336 | 37 074 |
| Флуорантен | 22 677 | 26 981 | 22 299 | 12 251 |
| Пирен | 48 166 | 44 521 | 41 010 | 23 287 |
| Бенз(а)антрацен | 53 402 | 44 640 | 47 203 | 21 128 |
| Кризен | 239 552 | 97 956 | 178 299 | 72 603 |
| Бенз(b+j+k)флуорантен | 20 273 | 12 182 | 16 117 | 5 476 |
| Бенз(а)пирен | 13 439 | 4 099 | 4 123 | 1 302 |
| Инден(1,2,3-cd)пирен | 5 181 | 1 136 | 2 531 | 294 |
| Бенз(ghi)перилен | 2 894 | 1 721 | 979 | 784 |
| Дибенз(ah)антрацен | 2 993 | 1 699 | 6 013 | 1 335 |
| Σ 15 индивидуальных у/в | 1 368 789 | 1 333 514 | 1 360 528 | 694 781 |

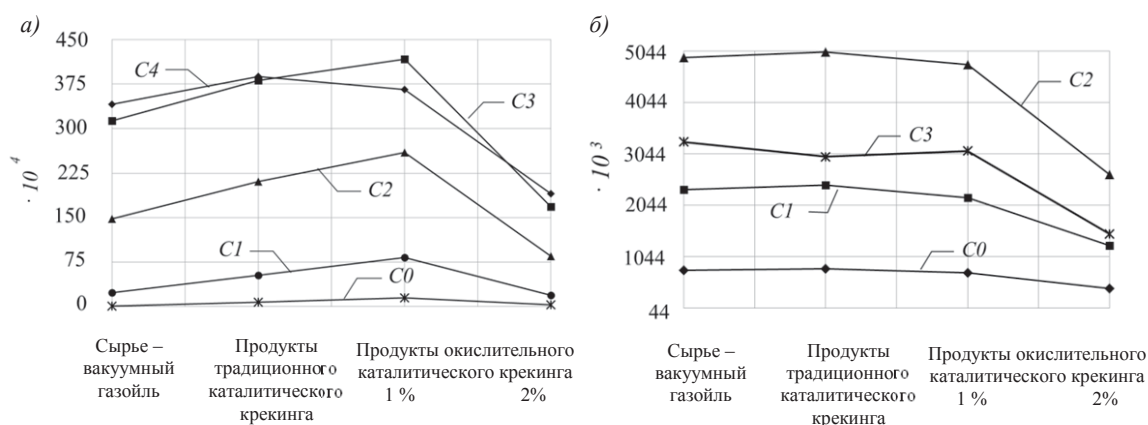


Рис.1. Сравнительное молекулярно-массовое распределение нафталинов (а) и фенантронов (б) в сырье и продуктах традиционного и окислительного каталитического крекинга.

Концентрация флуорена, фенантрена и антрацена снижается, но незначительно. В продуктах окискрекинга при 2%-ной степени окисления вакуумного газойля содержание всех групп ПАУ является наименьшим среди рассматриваемых образцов. Тенденция снижения бенз-содержащих ПАУ, отмеченная для продуктов традиционного каталитического крекинга, является справедливой и для этого образца.

Зависимость группового состава нафталинов и фенантронов от биографии образца имеет унимодальный характер и имеет ряд особенностей (рис. 1). Так, максимальная концентрация нафталинов в продуктах окискрекинга при 1%-ной степени окисления сырья приходится на его C_3 , а при 2%-ной – на C_4 -гомологи (рис.1, а). Основное количество фенантронов, вне зависимости от степени окисления вакуумного газойля, составляют C_3 -фенантроны (рис.1, б). Сравнительный анализ свидетельствует, что массовое содержание этих гомологов в продуктах окискрекинга ниже, чем при традиционном каталитическом крекинге.

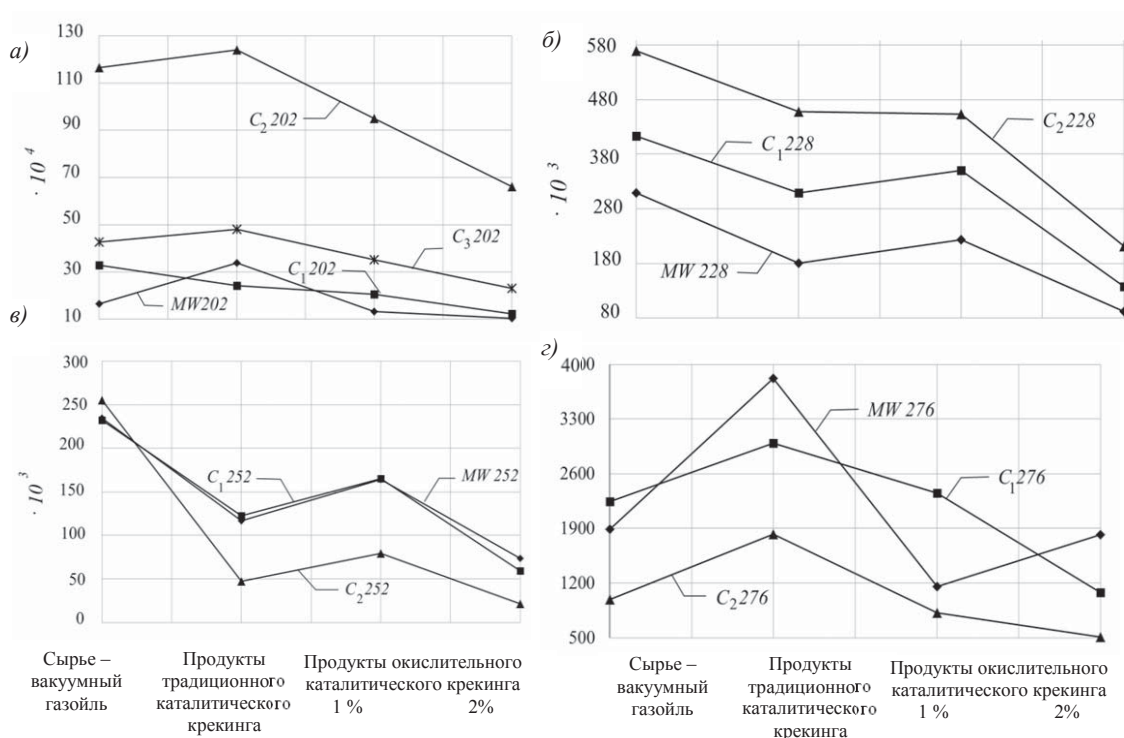


Рис.2. Сравнительное молекулярно-массовое распределение высокомолекулярных полиароматических углеводородов (а - MW 202; б - MW 228; в - MW 252; г - MW 276) в сырье и продуктах традиционного и окислительного каталитического крекинга.

Сравнение изменения содержания высокомолекулярных неидентифицированных ПАУ от степени окисления сырья в условиях окискрекинга свидетельствует об антибатном изменении концентраций всех гомологов этого типа углеводородов, т.е. при 2%-ном ОКК их концентрация ниже, чем при 1%-ном, за исключением голоядерного MW 276 (рис. 2).

Проведение сравнительного анализа данных, полученных в ходе изучения неидентифицированных высокомолекулярных ПАУ с молекулярным весом более 202, показывает, что продукты окискрекинга сохраняют тенденцию на уменьшение концентрации этого типа ПАУ также и относительно традиционного крекинга. В продуктах окискрекинга у ПАУ с молекулярным весом 202 и 228 преобладают C_2 -гомологи, а у ПАУ с молекулярным весом 252 и 276 при 1%-ной степени окисления сырья – C_1 , при 2%-ной – голоядерные.

Среди прочих особенностей, обнаруженных при исследовании образцов окискрекинга, обращает на себя внимание значительно более низкая концентрация бензтиофена и его C_2 – C_3 -гомологов, уменьшающаяся тем сильнее, чем выше степень окисления сырья (рис.3). Исключение составляет только C_1 -бензтиофен, при 1%-ной степени окисления вакуумного газойля эта степень превышает показатели, отмеченные для продуктов традиционного крекинга, однако с повышением степени окисления до 2%, C_1 -бензтиофен тоже начинает подчиняться общей закономерности снижения серосодержащих ароматических структур. Низкое содержание этого класса соединений особенно важно ввиду их отрицательного влияния на качество продуктов нефтехимии, а в случае получения промежуточных продуктов затрудняют и удорожают их последующую переработку [6-8]. А если принять во внимание, что данные процессы в подавляющем большинстве являются круппнотоннажными, то их присутствие оказывает негативное влияние и на экологию.

Закключение. Таким образом, в ходе проведенного детального изучения структурно-группового состава ароматических углеводородов (АрУ) жидких фракций продуктов окискрекинга, а также их молекулярно-массового распределения были выявлены следующие особенности: в состав сырья – вакуумного газойля, а также жидких продуктов его окискрекинга и традиционного каталитического крекинга входят одинаковые гомологические ряды ароматических углеводородов; в образцах окискрекинга преобладают моноциклические ароматические углеводороды; концентрационные изменения в моноциклических ароматических углеводородов: 1% ОКК > КК > 2% ОКК; среди идентифицированных полиароматических углеводородов при 1% ОКК доминирует нафталин и его гомологи, а при 2% ОКК – фенантрен и его гомологи; в образцах окискрекинга концентрация АрУ ниже, чем традиционного каталитического крекинга (за исключением нафталина при 1% ОКК, который значительно выше); серосодержащие полиароматические углеводороды в продуктах окискрекинга представлены бензтиофеном и его C_1 - C_3 -гомологами, концентрация которых ниже, чем в образце традиционного каталитического крекинга, и уменьшается тем сильнее, чем выше степень окисления сырья в процессе окискрекинга.

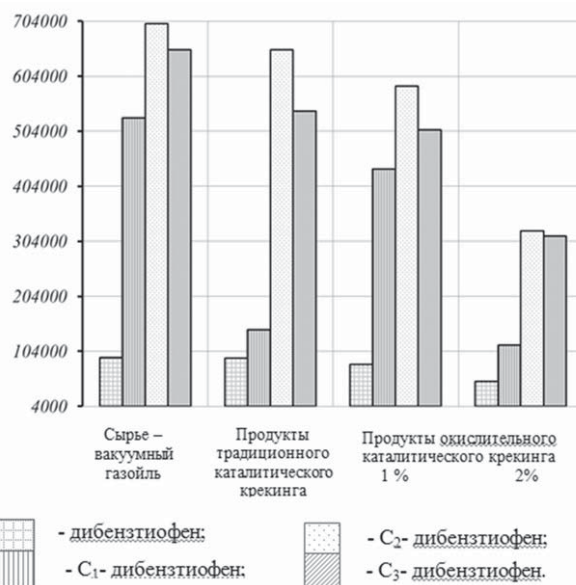


Рис.3. Сравнительное молекулярно-массовое распределение дибензтиофенов в сырье и продуктах традиционного и окислительного каталитического крекинга.

REFERENCES

1. **Kolesnikov S.I., Zvyagin V.O., Kolesnikov I.M.** Kataliticheskie kreking i riforming v prisutstvii kisloroda vozduha // ХТТМ. 1999. №2. - S.10-12.
Колесников С.И., Звягин В.О., Колесников И.М. Каталитические крекинг и риформинг в присутствии кислорода воздуха // ХТТМ. 1999. №2. - С.10-12.
2. **Guseinova E.A., Mursalova L.A., Ajamov K.Y.** Issledovanie kislotno-osnovnyh svojstv ceolitsoderzhashhego katalizatora krekinga v hode processa izomerizacii buten-1 // Zhurnal fizicheskoy himii, 2016, №8. S.1163-1169.
Гусейнова Э.А., Мурсалова Л.А., Аджамов К.Ю. Исследование кислотно-основных свойств цеолитсодержащего катализатора крекинга в ходе процесса изомеризации бутен-1 // Журнал физической химии, 2016, №8. С.1163-1169.
3. **Guseinova E.A.** O prirode aktivnyh centrov biceolitnogo katalizatora v processe (okislitel'nogo kataliticheskogo) oksikrekinga vakuumnogo gazojlya // Vestnik Azerbajjanskoj Inzhenernoj akademii, 2017, T.9, №3. S.104-110.
Гусейнова Э.А. О природе активных центров биеолиитного катализатора в процессе (окислительного каталитического) оксикрекинга вакуумного газойля // Вестник Азербайджанской Инженерной академии, 2017, Т.9, №3. С.104-110.
4. **Mürsəlova L.A.** Oksigen və ozonun iştirakı ilə katalitik kreking prosesinin tədqiqi : kimya üzrə fəlsəfə dok. ... dis. avtoferatı: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz, AMEA akad. M. F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu. - Bakı, 2017. - 24 s.
5. **Guseinova E.A.** Vliyanie uslovij oksikrekinga vakuumnogo gazojlya na pokazateli processa // Vestnik Azerbajjanskoj Inzhenernoj akademii, 2018, T. 10, №4. S. 82-89.
Гусейнова Э.А. Влияние условий оксикрекинга вакуумного газойля на показатели процесса // Вестник Азербайджанской Инженерной академии, 2018, Т. 10, №4. С. 82-89.
6. **Brunet S., Mey D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F.** On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 278. – № 2. – P. 143-172.
7. **Siddiqui M.A.B., Aitani A.M.** FCC Gasoline Sulfur Reduction by Additives: A Review. // Petroleum Science and Technology. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 299-313.
8. **Bryden K., Weatherbee G., Habib E.T., Jr.** Flexible Pilot Plant Technology for Evaluation of Unconventional Feedstocks and Processes. // Grace Catalysts Technologies Catalogram. – 2013. – V. – № 113. – P. 1-21.

VAKUUM QAZOYLUNUN OKSİKREKİNG MƏHSULLARINDA AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİN QRUP TƏRKİBİ

E.A. HÜSEYNOVA

Xrom - mass-spektrometriya metodla vakuum qazoylunun oksikrekinqində xammalın 1% və 2% oksidləşmə zamanı alınmış məhsullarında aromatik karbohidrogenlərin qrup tərkibinin xüsusiyyətləri və molekulyar-kütləvi bölgüsü müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, aromatik karbohidrogenlər karbonun 40-a qədər atomlu alkil mühasirədə olan molekullardan, mono-, bi- və trisiklik, həmçinin kükürdtərkibli strukturlardan ibarətdir. Qeyd edilmişdir ki, oksikrekinq nümunələrində monoaromatik karbohidrogenlərin qatılığı ənənəvi katalitik krekingə nisbətən 2 dəfə daha yuxarı, halbuki poliromatik və kükürdtərkibli daha aşağıdır (benztiopen və onun C₂-C₃ – homoloqları), onların azalması xammalın oksidləşmə dərəcəsi nə qədər yuxarı olsa daha güclü baş verir (naftalindən başqa, hansı ki, xammalın oksidləşmə dərəcəsinin 1%-liq şəraitində bir az yuxarı).

Açar sözlər: oksikrekinq, vakuum qazoylu, aromatik karbohidrogenlər, naftalin, fenantren, benztiopen.

GROUP COMPOSITION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN VACUUM GASOLINE OXYCRACKING PRODUCTS

E.A. GUSEINOVA

The characteristics of the group composition and molecular weight distribution of aromatic hydrocarbons in the vacuum gas oil oxycracking products obtained under conditions of 1% and 2% oxidation of the raw materials were determined by chromium-mass spectrometry. It has been found that aromatic hydrocarbons are represented by molecules comprising up to 40 carbon atoms in the alkyl environment and include mono-, bi- and tricyclic, as well as sulfur-containing structures. It was noted that the concentration of monoaromatic hydrocarbons is 2 times higher in traditional samples than in traditional catalytic cracking, while polyaromatic and sulfur-containing (benzothiophene and its C₂-C₃ homologues) are lower and decreasing the stronger the higher the oxidation state of the feedstock (naphthalene, which under conditions of 1% degree of oxidation of raw materials, slightly higher).

Keywords: oxycracking, vacuum gas oil, aromatic hydrocarbons, naphthalene, phenanthrene, benzothiophene.