

УДК 665.777

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА ГРУППОВОЙ СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ МЕЗОФАЗЫ В НЕФТЯНЫХ ПЕКАХ

© 2017 г. А. Т. Мухамедзянов¹, А. А. Мухамедзянова^{1, *}, А. А. Хайбуллин², Ю. А. Лебедев³

¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал г. Салават, Россия

³Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа, Россия

*E-mail: alf6058@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2016 г.

Изучено влияние температуры и продолжительности термообработки тяжелого газойля каталитического крекинга на групповой состав, коксуемость, температуру размягчения пеков и содержание мезофазы в нефтяных пеках. Установлена температура начала мезофазных превращений при термообработке изотропного пека из тяжелого газойля каталитического крекинга. Показана возможность получения на основе тяжелого каталитического газойля волокнообразующих пеков с содержанием пластичной жидкокристаллической фазы более 90%.

Ключевые слова: тяжелый газойль каталитического крекинга, термообработка, групповой состав, температура размягчения, мезофаза, изотропный пек, волокнообразующий пек.

DOI: 10.7868/S002824211703008X

Углеродные волокна применяют для армирования композиционных, теплозащитных и хемостойких материалов, а также в качестве наполнителей различных видов углепластиков. Их относят к стратегическим, дефицитным и импортозамещающим материалам. Композиты на основе углеволокна востребованы в аэрокосмической технике, энергетике, строительстве, самолето-, автомобилю- и приборостроении [1–3]. В последние десятилетия мировой рынок углеволокна устойчиво растет. За период с 2008 по 2013 гг. потребление углеродных волокон в мире выросло практически в 1.6 раза и достигло 48 тыс. т. Согласно прогнозам экспертов Carbon Composites e.v. к 2020 г. эта цифра может составить уже около 130 тыс. т, при ожидаемом росте потребления УВ за счет увеличения спроса в автомобилестроении и ветроэнергетике до 240 тыс. т/год.

Каталитический крекинг – основной процесс, направленный на углубление переработки нефти. Мировая мощность установок каткрекинга в 2014 г. составляла ~2700 млн т/год по сырью с увеличением мощности на 250 млн т/год (с 2006 по 2014 гг.). В США доля каталитического крекинга в общем объеме нефтепереработки составляет 35%, в Китае – более 27%, в странах ЕС – 14–15%, в России не превышает 10%. В РФ эксплуатируются системы каталитического крекинга Г-43-107 и КТ-1 на Московском, Грозненском, Омском и Уфимском НПЗ, планируется запуск установки каткрекинга на ОАО “ГазпромнефтехимСалават”. Тяжелый

газойль каталитического крекинга (до 10% от исходного сырья) в России используют как котельное топливо и для производства технического углерода, в США, Японии и странах Западной Европы – как сырье для получения игольчатого кокса, анизотропных пеков и углеродных материалов на их основе [8].

Цель настоящей работы – установление возможности получения из тяжелого газойля каталитического крекинга (декант-ойла) мезофазных волокнообразующих пеков. В связи с тем, что мезофазный пек для УВ является промежуточным продуктом и отсутствует на рынке, указать определенные значения показателей зарубежных фирм для него не представляется возможным. Можно только ориентироваться на данные иностранных патентов. Например, из патента US известно, что пеки с температурой размягчения 250–360°C и содержанием мезофазы 40–90% обладают хорошей способностью к формованию волокон [5]. Эти показатели следует считать ориентировочными, так как они должны быть уточнены для пеков из конкретного исходного сырья на стадии формования и из свойств углеродного волокна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тяжелый газойль с установки каткрекинга Уфимского НПЗ состоит в основном из тяжелых ароматических углеводородов (69.2 мас. %), смол

Таблица 1. Физико-химические свойства изотропного пека из тяжелого газойля каталитического крекинга

Плотность ρ_4^{20} , г/см ³	1.2173
Температура размягчения T_p , °С	96.40
Выход летучих, мас. %	60.20
Коксуемость, мас. %	56.17
Групповой химический состав, мас. %:	
парафино-нафтеновые	1.25
полициклические ароматические	51.75
Смолы	14.00
Асфальтены	10.80
карбены (α -фракция)	22.20

(15.5 мас. %) и асфальтенов (13.5 мас. %) и имеет достаточно высокую плотность (996.5 кг/м³). По сравнению со смолой пиролиза и полученным из нее пековым дистиллятом, использующихся для получения мезофазных пеков, он менее ароматичен [9], коксуемость составляет всего 0.12 мас. %. Следовательно, выход пека из такого газойля будет низким. Для повышения выхода целевого пека из декант-ойла и ароматичности нефтяного остатка отгоняют фракции с началом кипения ниже 260°С, а остаток подвергают термообработке при 455–565°С. В связи с этим, в качестве объекта исследования был выбран изотропный пек (ИП), полученный мягким термическим крекингом (500°С) тяжелого газойля каталитического крекинга (декант-ойла) на аппарате висбрекинга (табл. 1).

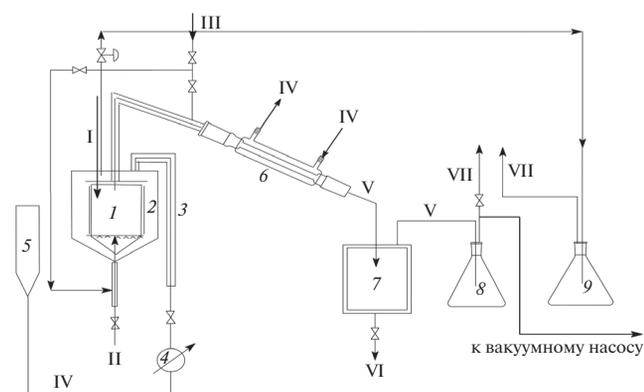


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки получения мезофазного нефтяного волокнообразующего пека: 1 – реактор; 2 – печь с электрообогревом; 3 – генератор перегретого пара; 4 – насос; 5 – емкость для воды; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – приемник дистиллята; 8 – газосепаратор; 9 – емкость для сброса предохранительного клапана. Поток: I – сырье, II – пек; III – азот, IV – вода, V – газ + дистиллят, VI – охладительная вода; VII – газы.

В ходе исследования ИП подвергали термообработке на лабораторной установке (рис. 1).

ИП в количестве 1 кг загружали в реактор. Систему герметизировали и включали электрообогрев печей 2 и 3. Подъем температуры в реакторе проводили со скоростью 5°/мин. За время изотермической выдержки принимали время от установления рабочей температуры в кубе реактора термообработки до конца процесса. По достижении заданной температуры включали вакуумный насос 4, и реакционную смесь выдерживали при температуре 380, 400, 420, 440°С в течение определенного времени. Затем отключали электрообогрев печей 2 и 3 и вакуумный насос 4 и охлаждали систему. После охлаждения реактора 1 до температуры окружающей среды осуществляли выгрузку пека и дистиллятных продуктов, снимали показания газовых часов и составляли материальный баланс процесса. Далее образцы пеков, полученных при разных условиях термообработки, подвергали анализу: определяли групповой состав методом экстракционного анализа, температуры размягчения (метод “Кольцо и шар”) и коксуемость по Конрадсону.

Для определения содержания мезофазы в полученных нефтяных пеках использовали поляризационный микроскоп “AxioLab Pol” (Carl Zeiss, Germany) и традиционный для углеродных материалов метод изучения жидкокристаллической фазы в “застеклованном” состоянии в виде полированных шлифов или тонких срезов. Он основан на свойстве пековой мезофазы быстро затвердевать при охлаждении и сохранять при обычных условиях структуру, полученную при высокой температуре, в течение длительного времени. Методика приготовления шлифов аналогична предложенной Дюбуа [10] и заключалась в следующем. Образец углеродного материала размером порядка 1 см³ заливали акриловой пластмассой, после ее затвердевания производили ручную черновую обработку образца на абразивной бумаге различной зернистости. Далее шлиф обрабатывали на доводочных алмазных пастах и полировали до зеркального блеска на мягком фетре, смоченном водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа полученных образцов пеков представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 3. Выбор временных интервалов при проведении изотермической выдержки при температуре 440°С (30, 60 и 90 мин) объясняется тем, что при продолжительности 120 мин и более в реакционной смеси наблюдается интенсивное коксообразование.

Установлено, что на стадии изотермической выдержки при увеличении температуры с 380 до 440°С и продолжительности до 90 (при 440°С) и

Таблица 2. Влияние температуры и продолжительности термообработки на выход и физико-химические свойства нефтяных пеков

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Выход пека, мас. %	Коксуемость, мас. %	Содержание фракций*, мас. %			$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$
				α -	β -	γ -	
380	0	94.61	58.89	29.80	17.70	52.50	121
380	60	90.77	68.32	37.50	19.80	42.70	126
380	120	87.78	69.87	44.50	11.32	44.18	136
380	240	85.27	76.25	50.93	11.47	37.60	146
400	0	92.67	61.33	30.10	20.10	49.80	126
400	60	82.50	73.77	49.61	9.89	40.50	156
400	120	78.83	77.56	57.95	4.85	37.20	166
400	240	71.68	97.46	89.64	1.73	8.63	276
420	0	90.26	65.80	38.43	16.23	45.34	129
420	60	76.85	78.80	53.20	11.86	34.94	146
420	120	72.45	96.07	85.40	4.22	10.38	196
420	240	64.60	99.80	96.60	1.15	2.25	286
440	0	87.55	66.05	37.42	13.64	48.94	125
440	30	77.33	78.99	55.12	13.33	31.55	151
440	60	72.40	82.42	65.00	3.38	31.62	146
440	90	61.48	98.25	90.60	4.75	4.65	238

* γ -фракция – компоненты пека, растворимые в изооктане; β -фракция – компоненты пека, нерастворимые в изооктане, но растворимые в толуоле; α -фракция – компоненты пека, нерастворимые в толуоле.

240 (380, 400 и 420 $^\circ\text{C}$) мин выход пека снижается с 88–95 до 61–72 мас. %. Значения потерь массы остатка термообработки на неизотермической и изотермической стадиях процесса представлены в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что потеря массы реакционной смеси возрастает с повышением температуры как на неизотермической, так и на изотермической стадиях процесса. При тер-

мообработке ИП в интервале 380–440 $^\circ\text{C}$ на долю неизотермической стадии процесса приходится 25.9–38.6%, а на долю изотермической стадии соответственно 63.4–74.1% от общей потери массы пека. В исследованном факторном пространстве это обусловлено отгонкой низкомолекулярных соединений, входящих в состав исходного изотропного пека и образующихся в результате деструкции термически малоустойчивых при дан-

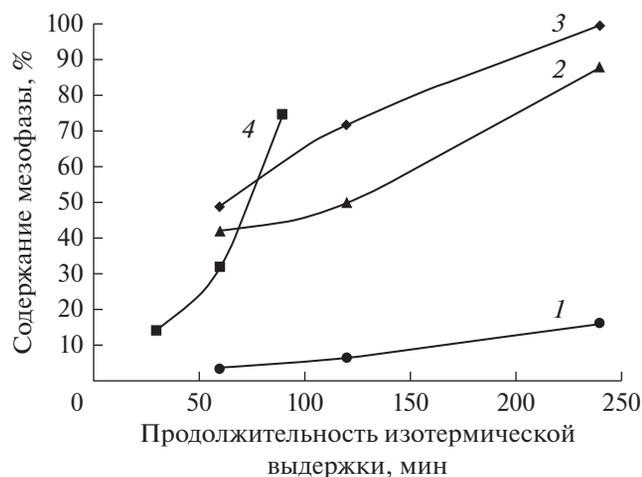


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности изотермической выдержки на содержание мезофазы при: 1 – 380 $^\circ\text{C}$, 2 – 400 $^\circ\text{C}$, 3 – 420 $^\circ\text{C}$, 4 – 440 $^\circ\text{C}$.



Рис. 3. Оптическая текстура пека из тяжелого газойля каталитического крекинга, полученного при изотермической выдержке 400 $^\circ\text{C}$ в течение 150 мин. Кратность увеличения 200.

Таблица 3. Влияние температуры изотермической выдержки на потерю массы остатка термообработки

Температура изотермической стадии, °С	Потеря массы пека, мас. %		
	на неизотермической стадии нагрева	на изотермической стадии нагрева	в течение всего процесса
380	5.39	9.34	14.73
400	7.33	20.99	28.32
420	9.74	25.66	35.40
440	12.45	26.07 (29.55*)	38.52 (42.0*)

* Значение потери массы за время 240 мин, определенное экстраполяцией.

ной температуре соединений. В результате протекания этих процессов наблюдается изменение состава, структуры и свойств пекового остатка. Причем, на неизотермической стадии процесса изменения состава и свойств карбонизирующейся массы определяются в основном конечной температурой и скоростью ее нагрева и происходят в меньшей степени, чем на изотермической. Чем выше конечная температура нагрева и меньше скорость повышения температуры, тем сильнее эти изменения (табл. 2). В условиях проведенных экспериментов с повышением конечной температуры неизотермического нагрева с 380 до 440°С растворимость карбонизирующейся массы в изооктане (содержание γ -фракции) уменьшается с 52.5 до 45.5–48.9 мас. %. Содержание β -фракции (нерастворимые в изооктане, но растворимые в толуоле компоненты) проходит через максимум при 400°С (20.1 мас. %), далее уменьшаясь до 13.6 мас. % при 440°С. Этот экстремум в опытах при 380°С переходит по времени на изотермическую стадию (60 мин), а в опытах при 420 и 440°С достигается на неизотермической стадии. Содержание в карбонизирующейся массе компонентов, нерастворимых в кипящем толуоле (α -фракция), на неизотермической стадии с повышением конечной температуры нагрева с 380 до 440°С возрастает с 29.8 до 37.4 мас. %. Коксуемость карбонизирующихся масс, образовавшихся к концу неизотермической стадии, с ростом конечной температуры нагрева увеличивается с 58.9% при 380°С до 66.1 мас. % при 440°С. Коксуемость исходного высокотемпературного пека (56.7 мас. %) несколько меньше этих значений. Температура размягчения пеков, образовавшихся к началу изотермической стадии, соответственно повышается с 121 до 129°С с ростом конечной температуры нагрева.

Следовательно, на неизотермической стадии процесса в карбонизирующейся массе происходит накопление углеводородов и гетероорганических соединений с более высокой молекулярной массой, ароматичностью и конденсированностью молекулярной структуры, образование продуктов с более высокой коксуемостью и температурой

размягчения, меньшей растворимостью в углеводородных растворителях по сравнению с исходным пеком.

На изотермической стадии процесса большую роль играют температура и продолжительность выдержки при заданной температуре. Увеличение температуры и продолжительности изотермической стадии вызывает большие изменения состава, структуры и свойств карбонизирующейся массы по сравнению с изменениями на неизотермической стадии (табл. 2). Растворимость карбонизирующихся масс в изооктане (содержание γ -фракции) при всех исследованных температурах снижается с увеличением продолжительности изотермической стадии. Наименее интенсивно это происходит при температуре 380°С: в течение 240 мин уменьшение содержания γ -фракции составило 14.9 мас. %. Повышение температуры до 400–440°С увеличивает величину уменьшения до 41.2–48.9 мас. %. Это позволяет предположить, что органические соединения, отгоняемые из карбонизирующейся массы на изотермической стадии имеют температуры кипения, близкие к этой области температур.

Содержание β -фракции в карбонизирующихся массах, образующихся на изотермической стадии, с увеличением ее продолжительности до 240 мин при температурах 400–420°С уменьшается до 1.7–1.2 мас. %. Изотермическая выдержка в течение 90 мин при 440°С уменьшает эту величину до 4.8 мас. %. При 380°С изотермическая выдержка в течение 240 мин снижает содержание β -фракции только до 11.5 мас. %.

Содержание α -фракции (компоненты нерастворимые в толуоле) в карбонизирующихся массах, образовавшихся на изотермической стадии, при данной температуре возрастает с увеличением ее продолжительности (табл. 2). Если к началу изотермической стадии содержание α -фракции в карбонизирующихся массах составляло 29.6–39.1 мас. %, то после выдержки при 380–420°С в течение 240 мин оно увеличилось до 50.9–96.6 мас. %, а при 440°С в течение 90 мин – до 90.6 мас. %. Соответственно, изменение группового химического состава

карбонизирующихся масс, происходящее в результате изменения условий протекания изотермической стадии приводит к изменению их структуры и свойств. Так, их коксуемость увеличивается с 58.9 до 99.8 мас. %, температура размягчения возрастает с 121 до 286°C.

Описанные изменения группового состава, возрастание коксуемости и температуры размягчения свидетельствуют о фазовых превращениях в реакционной массе, а именно, образовании жидкокристаллической фазы, что было подтверждено анализом образцов полученных пеков методом поляризационной микроскопии. Микроскопические исследования застеклованных образцов твердых остатков коксования позволили выявить взаимосвязь температуры и продолжительности изотермической выдержки со степенью трансформации изотропного расплава в пековую мезофазу (рис. 2). Установлено, что при 380°C в исходном пеке образуется до 16% мезофазы. При температуре 400°C образование жидкокристаллической фазы происходит более интенсивно, содержание ее в реакционной массе уже после часа изотермической выдержки достигает 40% и приближается к 100% после 4 ч термообработки. Кроме того, остатки, полученные в результате 2 и 4 ч выдержки при постоянной температуре, содержат мезофазу в количествах, превышающих содержание α -фракции. Следовательно, в состав мезофазы вовлекаются не только карбены, но и более низкомолекулярные компоненты. Полученная пековая мезофаза обладала хорошей способностью к коалесценции и в условиях эксперимента проявляла высокую пластичность (рис. 3). Выделяющиеся газы и пары вызывают деформацию и ориентацию мезофазы в направлении движения этих потоков.

При температурах 420 и 440°C содержание жидкокристаллической фазы заметно ниже концентрации α -фракции. Следовательно, повышенные температуры выше 440°C не способствует упорядочению высокомолекулярных полиароматических соединений.

За температуру начала мезофазных превращений при термообработке изотропного пека из декант-ойла с достаточной точностью можно принять 380°C, а для получения мезофазных пеков термообработку пеков из декант-ойла следует проводить при температуре 400°C. Значения температуры размягчения и содержания мезофазы в полученных из декант-ойла анизотропных пеках попадают в интервал соответствующих параметров патента [5], что предполагает использование данных пеков для получения углеродных волокон.

Таким образом, изучено влияние температуры и продолжительности термообработки тяжелого газойля каталитического крекинга на групповой состав, коксуемость, температуру размягчения и содержание мезофазы в пеках из тяжелого газойля каталитического крекинга. Установлено, что

при повышении температуры с 380 до 440°C и продолжительности изотермической выдержки до 240 мин выход пека снижается на 23–26 мас. %, коксуемость возрастает на 40 мас. %, температура размягчения увеличивается до 165°C, в групповом составе карбонизирующейся массы наблюдается изменение в сторону накопления высокомолекулярных компонентов и ароматичности продуктов.

Методами экстракционного анализа и оптической микроскопии в поляризационном свете установлено: 1 – температура начала мезофазных превращений при термообработке изотропного пека из тяжелого газойля каталитического крекинга составляет 380°C; 2 – с увеличением температуры до 400°C и продолжительности изотермической выдержки тяжелого газойля каталитического крекинга с 1 до 4-х происходит укрупнение сферолитов мезофазы, выделение их в отдельную анизотропную фазу, в составе которой входят и низкомолекулярные компоненты; 3 – повышение температуры термолиза изотропного пека из тяжелого газойля каталитического крекинга до 420°C и более приводит к снижению содержания жидкокристаллической фазы в реакционной массе и образованию неплавких частиц карбоидов.

В результате лабораторных исследований показана принципиальная возможность получения анизотропных пеков по качеству близких к волокнуобразующим (температура размягчения 286°C, содержание пластичной жидкокристаллической фазы более 90%) термообработкой изотропного пека из тяжелого газойля каталитического крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-пресс, 2007. 192 с.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.
3. Молчанов Б.И., Чукаловский П.А., Варшавский В.Я. Углепластики. ДСП. М.: Химия, 1985. 207 с.
4. Анализ потребления углеродных волокон и нитей в России. Обзор. Интернет-сайт ООО "Центр инвестиционно-промышленного анализа и прогноза", 2001. 96 с.
5. Singer L. S. Патент US4005183 А США. МКИ С10 С 3/00; Заявл. 25.01.1977, опубл. 05.-3.1973.
6. Romine Hugh E. Патент 4931162 США. МКИ С10 С 3/00; Заявл. 04.01.1990, опубл. 28.12.1994.
7. Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Хайбуллин А.А. Технология получения нефтяных волокнуобразующих пеков. Уфа: Гилем, 2012. 256 с.
8. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 33 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 32].
9. Мухамедзянова А.А., Будник В.А., Алябьев А.С., Хайбуллин А.А., Гимаев Р.Н. // Вестник БашГУ. 2012. Т. 17. № 4. С. 1726.
10. Dubois J.C., Agache C., White J.L. // Metallography. 1970. V. 3. P. 337.