

УДК 66.092-977

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА КИСЛОГО ГУДРОНА, НЕЙТРАЛИЗОВАННОГО ИЗВЕШЬЮ

© 2018 г. Е. В. Жебряков\*, А. Д. Зорин, В. Ф. Занозина,  
В. И. Фаерман, М. В. Хмелева

Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н. И. Лобачевского,  
г. Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: gebrg@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2017 г.

Исследовано влияние температуры на процесс крекинга прудового и нейтрализованного известью кислого гудрона. Образование  $H_2S$  или  $SO_2$  определяется количественным содержанием серной кислоты в гудроне. Жидкие углеводороды (УВ), получаемые из нейтрализованного кислого гудрона, отличаются малым содержанием  $cths$ .

**Ключевые слова:** крекинг, кислый гудрон, нейтрализация.

**DOI:** 10.7868/S0028242118020090

Существует значительное количество промышленных отходов, в том числе кислых гудронов, не утилизированных главным образом из-за отсутствия технических решений и технологий переработки. Проблема утилизации кислых гудронов имеет 150-летнюю историю. Кислые гудроны образуются на НПЗ в качестве побочных продуктов в производстве светлых минеральных масел, сульфонатных и других присадок и т.д., где применяется серная кислота или олеум в качестве реагента или катализатора. Кислые гудроны не имеют прямого применения, и потому складываются в земляных прудах-накопителях. В этих прудах складываются гудроны в огромных количествах, представляя значительную экологическую опасность для окружающей природной среды. Общая масса кислых гудронов в России и за рубежом велика и достигает нескольких миллионов тонн.

В Нижегородской области в открытых прудах накоплено не менее 320–350 млн т кислых гудронов, в Ярославской области от 480 до 800–900 млн т кислых гудронов. В настоящее время сернокислотная очистка нефтехимического сырья от ароматических и непредельных соединений в основном не используется, она заменена экстракционными методами. Кислые гудроны представляют собой не разделяемую обычным путем смесь органических и серосодержащих соединений, серной кислоты и воды.

С увеличением сроков хранения в прудах кислых гудронов протекают различные реакции: изомеризации, уплотнения, поликонденсации,

сульфирования, десульфирования. Плотность прудового кислого гудрона увеличивается с глубиной пруда. Различие в составе кислых гудронов необходимо учитывать при выборе и реализации способа их переработки и утилизации.

В настоящее время накоплена значительная информация о способах переработки и утилизации кислых гудронов. Вопросам повышения эффективности переработки этих отходов посвящен ряд исследований отечественных и зарубежных авторов [1–6]. Тем не менее до сих пор отсутствуют технологии широкого применения [1].

Ранее нами предложен к реализации процесс тонкослойного крекинга кислого гудрона и других нефтешламов [7]. Разработана, спроектирована и изготовлена установка тонкослойного крекинга, позволяющая перерабатывать до 10 000 т/год прудовых кислых гудронов в жидкие УВ и битумную массу [8].

Для реализации процесса требуется предварительная подготовка прудового кислого гудрона, заключающаяся в удалении агрессивной серной кислоты, а заодно – некоторой части растворимых сульфокислот путем обработки водой прудового кислого гудрона до остаточной концентрации серной кислоты не более 1.5–3 мас. %.

В настоящей работе рассматривается крекинг кислого гудрона предварительно нейтрализованного известью. Принципиальное отличие предлагаемого процесса от тонкослойного крекинга состоит в том, что в этом варианте представляется

возможным получение жидких УВ и твердого остатка, состоящего из сульфата кальция и кокса.

В процессе взаимодействия кислого гудрона с известью происходит нейтрализация кислых компонентов, содержащихся в нем: серной кислоты и растворимых сульфокислот. В результате нейтрализации кислого гудрона известью получается смесь: сульфата кальция, кальциевых солей сульфокислот, нейтральных органических соединений и воды. Смесь представляет собой тестообразную массу, состав которой зависит от соотношения компонентов в кислом гудроне, в том числе, от воды. Эта масса подвергается крекингу в аппарате, позволяющем получать определенные продукты: жидкие углеводороды и твердый остаток.

Цель настоящей работы — исследование процесса крекинга прудового и нейтрализованного известью кислого гудрона, влияние температурных режимов на протекание реакции, определение природы образующихся продуктов реакции, влияние состава кислого гудрона на образование серосодержащих компонентов, а именно  $H_2S$  и  $SO_2$ . Выяснение возможности получения жидких УВ не содержащего или обедненного, в значительной степени, по сере продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами изучен процесс крекинга прудового кислого гудрона, нейтрализованного известью в лабораторных условиях. Для исследования был использован образец кислого гудрона следующего состава, мас. %: УВ (масла) — 6.0; смолы — 2.6; асфальтены — 67.4; карбены, карбоиды и механические примеси — 1.0; серная кислота — 7.0; органические кислоты — 1.3; вода — 15.0.

Для нейтрализации кислого гудрона применялась кальциевая известь 1 сорта [9]. Состав известки следующий: активные  $CaO+MgO$  — не менее 90%, активный  $MgO$  — не более 5%,  $CO_2$  — не более 3%, не погасившиеся зерна не более 7%. К известке добавлялась вода в соотношении 1:1 по весу. После перемешивания образовывалась однородная тестообразная масса. В процессе подготовки к нейтрализации, кислый гудрон предварительно разогревался до температуры 60–70 °С, после чего в него добавляли известковую масса в некотором избытке с целью достижения достаточно полной нейтрализации.

В процессе нейтрализации в системе несколько повышается температура. По мере уменьшения концентрации серной кислоты в кислом гудроне, развивается реакция десульфирования, сопровождающаяся выделением летучих ароматических компонентов и паров воды в газовую фазу. Состав компонентов в паровой фазе определялся

газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Разделительная колонка была выполнена из трубки нержавеющей стали длиной 3 м и диаметром 3 мм. Колонка была наполнена сорбентом хроматон N-AW-HMDS с нанесенной на него жидкой фазой SE-30 в количестве 5% от массы твердой насадки. Газ-носитель — азот, скорость потока которого составляла 32 мл/мин.

В процессе нейтрализации известью над образующейся массой кислого гудрона в паровой фазе обнаруживаются бензол и толуол. Последнее считается началом процесса десульфирования кислого гудрона.

Ранее нами в работе [7] был описан дифференциально-термический анализ прудового и нейтрализованного известью кислого гудрона. Исследована последовательность термохимических превращений компонентов находящихся в исследуемых образцах кислых гудронов в широком интервале температуры. Химические процессы, протекающие при крекинге кислых гудронов, представляется возможным связать с данными дифференциально-термического (ДТ) анализа и проследить, что же происходит в процессе эксперимента — крекинга образцов кислых гудронов.

Процесс крекинга образцов прудового и нейтрализованного кислых гудронов осуществлялся на установке, схема которой приведена на рисунке.

В реактор 1 загружали определенную массу нейтрализованного кислого гудрона. При включенном электронагревателе температура в реакторе поднималась постепенно. При температуре

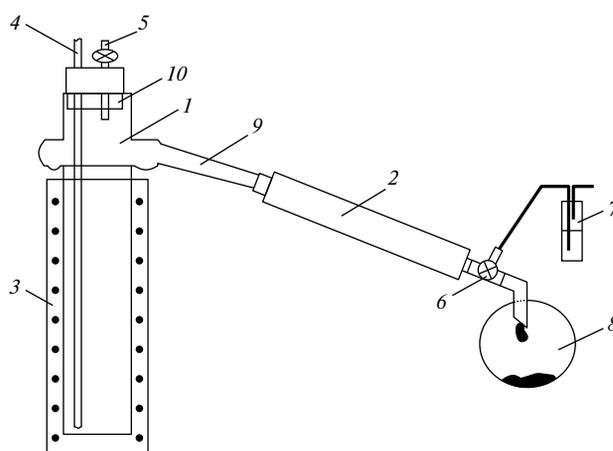


Схема лабораторной установки для крекинга кислого гудрона: 1 — реактор; 2 — холодильник (конденсатор); 3 — электропечь; 4 — место для термопары; 5 — кран для отбора газовых проб; 6 — трехходовой кран; 7 — поглотительная склянка Рихтера; 8 — приемник для сбора конденсата; 9 — соединительная трубка; 10 — шлиф

80 °С на стенках холодильника появлялись прозрачные капли конденсата, состоящие в основном из бензола. Образовавшиеся газы проходят через поглотительный раствор с пероксидом водорода в склянке Рихтера. Когда температура в реакторе достигает 93–95 °С в приемнике 8 собирается жидкость, состоящая из воды с примесью летучих органических соединений, таких как бензол и толуол – продуктов гидролиза сульфокислот [7, 12]. При температуре ~ 150 °С в верхней части реактора появляется белый туман, который при попадании в холодильник переходит в жидкое состояние – конденсируются светлые УВ; так продолжается до температуры 230 °С. Когда температура в реакторе достигает 245–250 °С в приемник 8 стекают окрашенные УВ.

При нагревании кислого гудрона от 120° до 350 °С интенсивно протекают реакции десульфирования сульфокислот. Процессы десульфирования соответствуют на кривой ДТ (см. [7]) эндотермические эффекты при 138, 151, 265 и 350 °С. Максимумы процесса десульфирования соответствуют 265 °С и 350 °С. Согласно термограммам для прудового и нейтрализованного кислого гудрона, в последнем образце процесс разложения сульфокислот практически отсутствует. В нейтрализованном кислом гудроне при температурах 241 и 257 °С протекают реакции дегидрирования кристаллогидратов сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), а выше 260 °С идут процессы разложения солей сульфокислот с выделением диоксида серы (тепловые эффекты при 269, 336, 350, 368, 374 и 385 °С).

В нейтрализованном кислом гудроне в интервале 150–170 °С происходит испарение остаточной воды и разложение низкомолекулярных сульфокислот. В интервале 220–270 °С наблюдается процесс дегидратации кристаллогидратов сульфата кальция. Последующий процесс обусловлен дальнейшим разложением солей сульфокислот и началом крекинга УВ. Выше 390 °С в кислом гудроне начинается крекинг высокомолекулярных УВ, масел и асфальтенов с образованием легких и жидких УВ, смол, карбенов, карбоидов, битумной массы; в конечном итоге образуется кокс [7, 10, 11]. Процесс крекинга нейтрализованного кислого гудрона продолжается до температуры 550–600 °С.

При температуре 270 °С, характеризующейся интенсивным парогазовыделением, через кран 5 отбирали пробу на хромато-масс-спектрометрический анализ. Последний проводился на хромато-масс-спектрометре Trace GC Ultra/ DSQII. Для разделения анализируемой пробы использовали капиллярную колонку TR5 MS длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Газовую пробу вводили в инжектор хроматографа, нагретый до 300 °С. Скорость потока газа-носителя (гелий марки

М 60) составляла 1 мл/мин. Температура колонки во время анализа изменялась от 60 до 300 °С.

Идентификация компонентов анализируемой смеси осуществляли с использованием электронной библиотеки масс-спектров “NIST 2005”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа парогазовой фазы отобранной в процессе крекинга нейтрализованного кислого гудрона при температуре 270 °С, представлены в табл. 1.

Содержание компонентов в анализируемой пробе оценивали в мольных процентах путем отнесения площади пика каждого компонента к сумме площадей всех пиков на хроматограмме, умноженной на 100. Из табл. 1 видно, что парогазовая фракция, содержащая УВ, обогащена сероводородом. Последний образуется в результате термораспада кальциевых солей сульфокислот и других серосодержащих арильных соединений.

Отбирали также газовую пробу при температуре 450 °С, когда протекал процесс крекинга высокомолекулярных УВ и образовывались окрашенные жидкие продукты. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа этой пробы представлены в табл. 2.

С повышением температуры возрастает термораспад термически более устойчивых серосодержащих ареновых и нафтеновых УВ. При 450 °С заметно падает содержание бензола и толуола не только в паровой фазе, но и в жидкой фракции. При этом существенно возрастает содержание сероводорода и предельных углеводородов  $\text{C}_5$ – $\text{C}_7$ .

Собранный в приемнике 8 конденсат представляет собой смесь воды и УВ с различной молекулярной массой, которая хорошо расслаивается при отстаивании. Состав жидких УВ был установлен

**Таблица 1.** Состав газовой фазы, отобранной из реактора в процессе крекинга нейтрализованного кислого гудрона при температуре 270 °С

Содержание, мол.%	Вещество
35.9	сероводород
3.9	сумма углеводородов $\text{C}_5$ – $\text{C}_7$
29.4	бензол
0.7	метилциклогексан
29.6	толуол
0.1	октан
0.2	этилбензол
0.2	<i>m+n</i> -ксилолы
0.1	<i>o</i> -ксилол

**Таблица 2.** Состав парогазовой фазы, отобранной из реактора при температуре 450 °С

Содержание, мол.%	Вещество
64.7	сероводород
2.0	углеводороды С5
6.3	углеводороды С6
1.2	углеводороды С7
7.8	бензол
2.5	диметилциклопентен
0.4	метилциклогексан
13.6	толуол
0.3	этилбензол
1.0	<i>m+n</i> -ксилолы
0.2	<i>o</i> -ксилол

**Таблица 3.** Состав жидких углеводородов, полученных в процессе крекинга нейтрализованного кислого гудрона

Содержание, мол.%	Вещество
0.48	бензол
4.7	толуол
0.79	этилбензол
1.1	<i>m+n</i> -ксилолы
0.54	метилэтилбензол
1.8	триметилбензол
1.05	тетраметилбензол
2.7	диэтилбензол
4.7	нафталин
8.4	метилнафталин
2.0	$C_{15}H_{32}$
1.8	предельный углеводород
1.1	этилнафталин
5.8	предельный углеводород
7.1	диметилнафталин
3.0	$C_{14}H_{20}$
1.8	триметилнафталин
3.3	изопропилбифенил
2.7	$C_{18}H_{38}$
8.2	предельный углеводород
5.5	тетраметилбифенил
2.6	предельный углеводород
3.8	антрацен
2.1	предельный углеводород
2.13	метилдибензотиофен
5.77	метилантрацен
2.04	диметилфенантрен
1.68	флуорантрен
5.16	пирен
2.27	метилпирен
3.32	бензантрацен

в результате хромато-масс-спектрометрического анализа. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Содержание продуктов процесса крекинга нейтрализованного кислого гудрона представлен в табл. 4.

Из табл. 3 и 4 видно, что из нейтрализованного образца в процессе крекинга выделяется более 30% жидких УВ, состав смеси которых весьма сложен. Он включает ароматические, циклические и предельные УВ. При этом образующийся жидкий продукт, практически свободен от серо-содержащих компонентов (табл. 3) и потому метод крекинга нейтрализованного известью кислого гудрона представляет определенный интерес для разработки промышленной технологии утилизации прудового кислого гудрона с целью получения нужных для народного хозяйства продуктов. В связи с этим может быть решена проблема очистки прудов-накопителей от отходов нефтехимической переработки – кислых гудронов.

По завершении процесса крекинга нейтрализованного кислого гудрона, в основном, за счет добавленной извести образуется определенное количество твердого остатка. Количество последнего – величина переменная, зависит от содержания кислых компонентов в прудовом кислом гудроне. Некоторый вклад в этот остаток вносят механические примеси, присутствующие в прудовом кислом гудроне. По результатам расчетного метода и биотестирования этот остаток относится к 4 классу токсической опасности для окружающей природной среды и характеризуется как малоопасный [13].

Для сравнения эффективности процессов был осуществлен крекинг образца прудового кислого гудрона, не подвергавшегося предварительной нейтрализации известью. В этом случае крекинг проводился с тем же количеством кислого гудрона, в том же аппарате и в тех же температурных условиях, что и для нейтрализованного кислого гудрона. При этом при крекинге прудового кислого гудрона уже при температуре 80–84 °С выделяются газообразные продукты. При достижении 98–100 °С или чуть выше формируется прозрачный конденсат, представляющий смесь воды с низкокипящими УВ, среди последних присутствует бензол. При более высокой температуре ~150–160 °С отгоняется фракция светлых УВ, сопровождающаяся интенсивным газовыделением. При температуре 180–190 °С заметно возрастает скорость образования окрашенных УВ. Этот процесс продолжается вплоть до 540–550 °С. При ~600 °С крекинг завершается.

Содержание продуктов процесса крекинга прудового кислого гудрона без предварительной нейтрализации приведено в табл. 4. Из сравнения

**Таблица 4.** Содержание продуктов процесса крекинга

Наименование	Содержание, %	
	нейтрализованного известью кислого гудрона	прудового кислого гудрона без нейтрализации
Жидкие углеводороды	34.7	31.8
Твердый остаток	32.0	20.3
Газообразные вещества	10.3	37.2
Вода	23.0	10.7

данных видно, что в случае крекинга нейтрализованного кислого гудрона образуется несколько большее количество жидких продуктов. В то же время имеет место заметная разница в массах твердых остатков, образующихся при крекинге прудового и нейтрализованного образцов кислых гудронов. Это различие обусловлено количеством извести внесенным в кислый гудрон в процессе нейтрализации.

При крекинге прудового кислого гудрона, содержащего серную кислоту, протекают реакции окисления–восстановления, в которые вовлекается серная кислота и другие компоненты реакционной смеси с образованием соответствующих серосодержащих летучих компонентов. Для подтверждения этого факта была отобрана парогазовая проба при крекинге прудового кислого гудрона. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа этой пробы приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что при 270 °С при крекинге прудового кислого гудрона в газовой фазе присутствует, в основном, SO<sub>2</sub>. Сероводород содержится в следовых количествах. Термическое превращение кислого гудрона, нейтрализованного известью, сопровождается выделением сероводорода. Присутствие серной кислоты подавляет образование H<sub>2</sub>S и основным серосодержащим летучим соединением становится SO<sub>2</sub>, что и наблюдается в случае с прудовым кислым гудроном.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе крекинга нейтрализованного и прудового кислого гудрона образуются, соответственно ~35% и 32% жидких УВ. Количества очень близкие, что обусловлено содержанием материнских веществ в исходных продуктах. Однако, следует отметить, что продукты реакции существенно различаются по наличию серосодержащих веществ. В жидких продуктах реакции нейтрализованного кислых гудронов практически отсутствуют серосодержащие компоненты и жидкие УВ потенциально пригодны для дальнейшей переработки. Из жидких продуктов, согласно [4]

в процессе разгонки получают ~10–15% бензиновой и 30–35% дизельной фракции, в остатке – мазутная масса. При разгонке жидких УВ из нейтрализованных кислых гудронов выделяется единственный труднолетучий компонент, содержащий серу – метилдибензотиофен, который, скорее всего, перейдет в мазутную фракцию – остаток от разгонки.

При крекинге нейтрализованного и прудового кислого гудрона образуется определенное количество газообразных продуктов, зараженных летучими серосодержащими компонентами. Соотношение газообразных веществ, образующихся в процессе крекинга нейтрализованного и прудовых кислых гудронов, составляет, соответственно ~10% и 37%, содержание сероводорода – ~3–6% (при 270 °С) и 60% (при 450 °С) в абгазах нейтрализованного кислого гудрона и ~91% – диоксида серы (при 270 °С) в абгазах прудового кислого гудрона.

**Таблица 5.** Состав парогазовой фракции полученной при крекинге прудового кислого гудрона при температуре 270 °С

Содержание, мол. %	Вещество
<0.1	H <sub>2</sub> S
90.9	SO <sub>2</sub>
1.0	ацетон
0.9	CS <sub>2</sub>
0.8	гексан
1.8	бензол
0.3	гептан
0.2	метилциклогексан
3.4	толуол
0.1	этилбензол
0.5	<i>m+n</i> -ксилолы

Факт, связанный с возможностью получения жидких УВ практически свободных от серосодержащих примесей, заслуживает особого внимания в связи с возможностью переработки кислых гудронов в полезные для народного хозяйства нефтесодержащие продукты. Последнее представляет интерес и для очистки прудов-накопителей от кислых гудронов для реанимации почв и улучшения экологической обстановки в местах хранения запасов кислых гудронов.

По завершении процесса крекинга нейтрализованного кислого гудрона, в основном, за счет добавленной извести образуется определенное количество твердого остатка. Количество последнего зависит от содержания кислых компонентов в прудовом кислом гудроне. Некоторый вклад в этот остаток вносят механические примеси, присутствующие в прудовом кислом гудроне. По результатам расчетного метода и биотестирования этот остаток относится к 4 классу токсической опасности для окружающей природной среды и характеризуется как малоопасный. Если его невозможно использовать как твердое топливо при соответствующем содержании кокса, то он может быть применен для грунтовых (земляных) работ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н. И. Лобачевского, проект № 14.594.21.0005 – RFMEFI59414X0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мещеряков С.В., Смиркин В.Г., Хлебникова О.А., Люшин М.М. // Экология производства. 2005. № 2. С. 4.
2. URL: // [http://www.corvus.lv/files/pdf/3\\_Sulfuric\\_tar\\_lakes.pdf](http://www.corvus.lv/files/pdf/3_Sulfuric_tar_lakes.pdf) / сайт фирмы “CORVUS Company”. 2016 (дата обращения 05.12.2016).
3. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Гришин Д.Ф., Зорин А.Д. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 6. С. 411.
4. Жебрыков Е.В., Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Федосеева Е.Н., Гущина Е.А. // Проблемы региональной экологии. 2013. № 2. С. 163, 169.
5. Филипова О.П. Автореф. дис. док. техн. Наук. Иваново, ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. 2008. 55 с.
6. URL: <http://www.cs-alternativa.ru/text/1410/> / сайт студенческий клуб “АЛЬТЕРНАТИВА” сборник научных трудов студентов России, 2006 (дата обращения 10.10.2016).
7. Зорин А.Д., Каратаев Е.В., Занозина В.Ф., Князев А.В., Жебрыков Е.В. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 276. [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 4. P. 245].
8. Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Федосеева Е.Н., Гущина Е.А., Жебрыков Е.В. // Проблемы Региональной экологии. 2013. № 2. С. 163.
9. ГОСТ 9179-77. “Известь строительная. Технические условия”.
10. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118.
11. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1979. 144 с.
12. Яблоков В.А., Колмаков Г.А., Митрофанова С.В., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Зорин А.Д., Гришин Д.Ф. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 3. С. 247. [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 3 P. 237].
13. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Приказ № 536 от 4 декабря 2014 г. об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду.