

УДК: 665.632  
DOI 10.26456/vtchem2020.4.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

**К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов**

Тверской государственной технический университет, Тверь

Данная работа посвящена изучению кинетики процесса каталитического пиролиза кубовых остатков нефти. Исследование проводилось методом термогравиметрии с различной скоростью нагрева образца (2,5; 5 и 10 К/мин). В качестве катализатора была использована синтезированная каталитическая система: ZSM-5/бентонитовая глина с импрегнированным металлом (Co – 2 % масс.). При моделировании были определены формальные кинетические параметры Аррениуса процесса деструкции. Рассчитанная модель представляет собой двухстадийный параллельный процесс. Значения энергий активации деструкции для первой стадии составило 58 кДж/моль и 188 кДж/моль для второй.

*Ключевые слова:* пиролиз, мазут, катализатор, термогравиметрия, алюмосиликаты, энергия активации

В процессе добычи и переработки нефти, а также в процессе синтеза нефтепродуктов происходит образование нефтяных остатков. В России преобладает в основном первичная переработка нефти [1], а образующийся при этом остаток перегонки нефти (мазут) отправляется большей частью на экспорт [2].

Традиционно кубовые остатки используются в качестве низкокачественных топлив (мазуты разных марок) и вяжущих материалов (нефтяные битумы). Однако нефтесодержащие отходы могут быть ценным источником энергии и химических соединений.

Использование мазута в качестве топлива для котельных ТЭС теряет свою актуальность, по причине их перевода на природный газ. Использование нефтяных остатков для получения битума также ограничено, так как объемы образующихся гудронов покрывают его потребность [2].

Таким образом, для использования потенциала кубовых остатков переработки нефти необходимо внедрение в технологический процесс термокаталитических стадий вторичной переработки.

В настоящее время тяжелые нефтяные остатки могут быть переработаны термическим и каталитическим крекингом [3],

висбрекингом [4,5], каталитическим гидрокрекингом [6] и каталитическим пиролизом [7] в более легкие фракции с целью увеличения выхода топлив.

Каталитический пиролиз широко используется в качестве термического метода переработки нефтесодержащих остатков, так как использование катализаторов способствует повышению эффективности переработки органических соединений [8] (Huber et al., 2006). Процесс осуществляется при достаточно низких температурах (400–700 °С) [9], преимущественно в атмосфере азота [10].

### **Экспериментальная часть**

В данной работе исследован процесс каталитического пиролиза кубовых остатков переработки нефти методом термогравиметрии. Процесс исследовался на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (2,5; 5 и 10 °С/мин).

В качестве исходного сырья использовался мазут марки М-100. Физико-химические свойства представлены в таблице 1. Каталитическая система представляет собой комплекс синтетического алюмосиликата (ZSM-5) и бентонитовой глины с импрегнированным металлом подгруппы железа (Со 2% масс.). Синтезированный катализатор был представлен в предыдущей работе [11]

Таблица 1

Физико-химические свойства исходного сырья (мазут)

Параметр	Значение
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	992
Содержание серы, % масс.	2,3
Динамическая вязкость при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	28
Минеральные компоненты, % масс.	0,11

Температурная программа процесса деструкции включала нагрев образца с 35 до 600 °С с различной скоростью, затем изотермический режим 15 минут. Процесс проводился в алюминиевых тиглях в среде аргона (скорость подачи 50 мл/мин). Масса образцов для исследования составляла не более 10 мг. Содержание катализатора в образцах составляло 10% (масс.) от массы субстрата.

Для обработки экспериментальных данных кривых потери массы использовалось программное обеспечение «NETZSCH Thermokinetics 3.1», входящее в комплект поставки оборудования. При моделировании процесса каталитического пиролиза применялись модель-независимые методы Фридмана (дифференциальный метод) и Озавы-Флинна-Уолла (интегральный метод) [12].

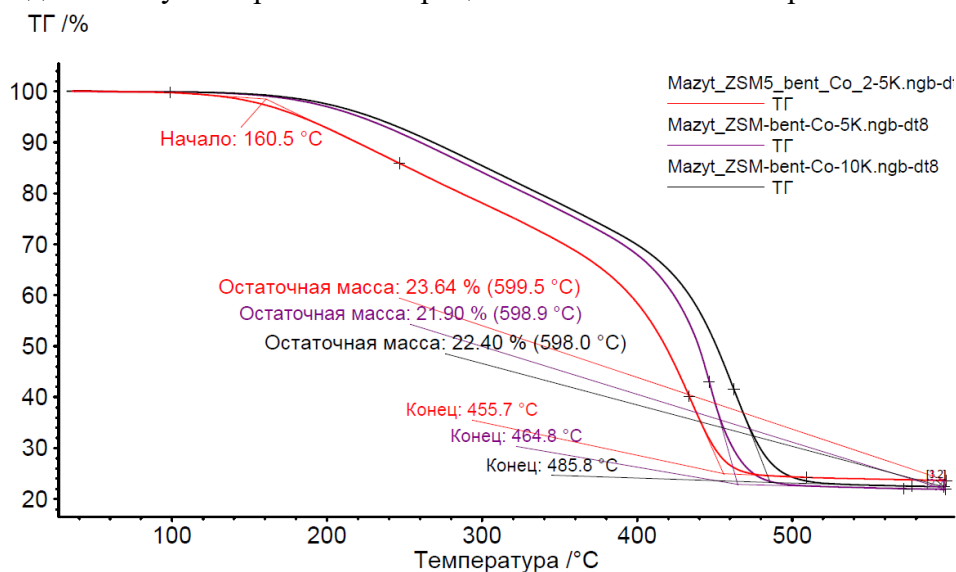
Для составления кинетической модели процесса деструкции был использован метод нелинейной регрессии [13, 14]. Значение регрессии вычислялись методом Рунге-Кутты 5-ой степени с использованием встроенной формулы Принса-Дорманда (Prince-Dormand) для автоматической оптимизации количества значащих цифр. [15].

Статистическое оценка моделей проводилось с помощью критерия Фишера, с выполнением обязательного условия  $F_{exp} < F_{crit}$ , где  $F_{exp}$  – критерий Фишера,  $F_{crit}$  – статистический квантиль.

### Результаты и обсуждение

Процесс каталитического пиролиза кубовых остатков нефти является сложным и включает множество химических реакций разрыва связи, дегидрирования, дегидратации, изомеризации, конденсации и т.п. Изучение химизма единичных стадий является трудной задачей. В данном случае получаемые кинетические параметры Аррениуса являются условными характеристиками, отражающими сумму различных химических процессов,

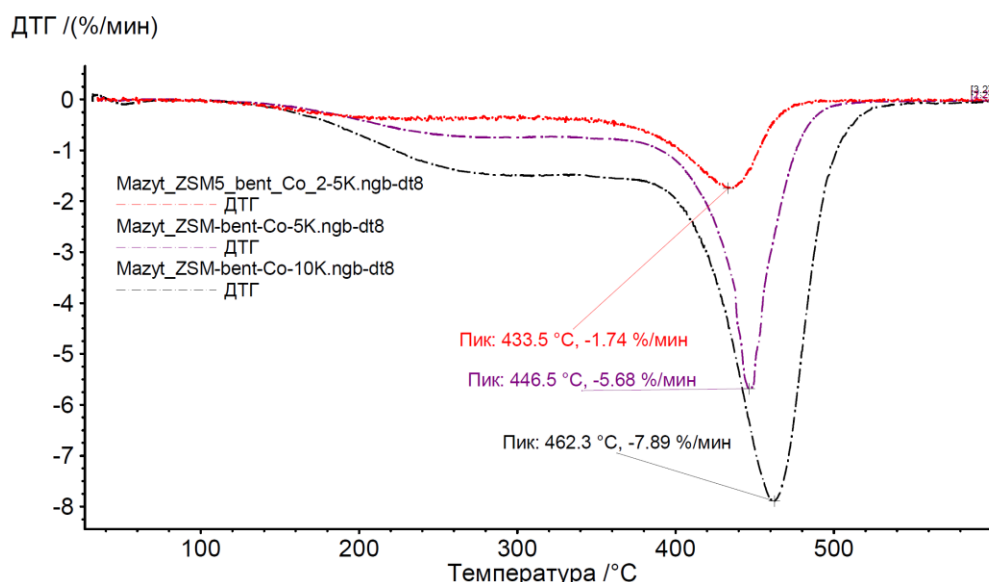
Анализ экспериментальных кривых потери массы образцами показывает, что разложение мазута происходит в широком диапазоне температур 150-500°C. После 500 °C наблюдается незначительная потеря массы, которая может быть связана с изменением структуры твердого углеводородного продукта. Остаточная масса образцов составляет порядка 11-13% (масс.) с учетом массы катализатора, что свидетельствует о протекании процессов смоло- и коксообразования.



Р и с . 1 . График потери массы образцами мазута с катализатором от температуры при разной скорости нагрева (2,5; 5; 10 К/мин)

Так как степень разложения исследуемых образцов зависит от скорости нагрева, то можно предположить, что процесс пиролиза отягощен параллельными конкурирующими реакциями.

Согласно дифференциальным кривым потери массы (рис. 2), для образцов мазута наблюдается два пика потери массы, что говорит о протекании процесса не менее чем в 2 стадии.



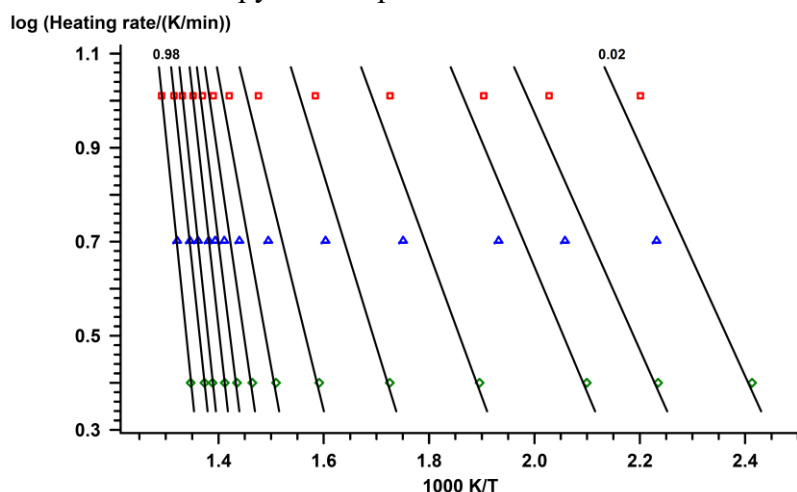
Р и с . 2 . Дифференциальные кривые потери массы исследуемых образцов от температуры при разной скорости нагрева (2,5; 5; 10 К/мин)

Первый пик потери массы находится в интервале температур 150–360°C. На данном участке потеря массы образцом связана в основном с вскипанием легколетучих углеводородов нефти, но реакции деструкции исключать нельзя. А в диапазоне температур 350–500°C, соответствующего второму пику, протекает большая часть первичных и вторичных реакций пиролиза

Для определения кинетических параметров Аррениуса процесса пиролиза кубовых остатков нефти проведен анализ кривых потери массы «модель-независимыми» методами. Данные методы дают возможность определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель каждой стадии без определения кинетической модели.

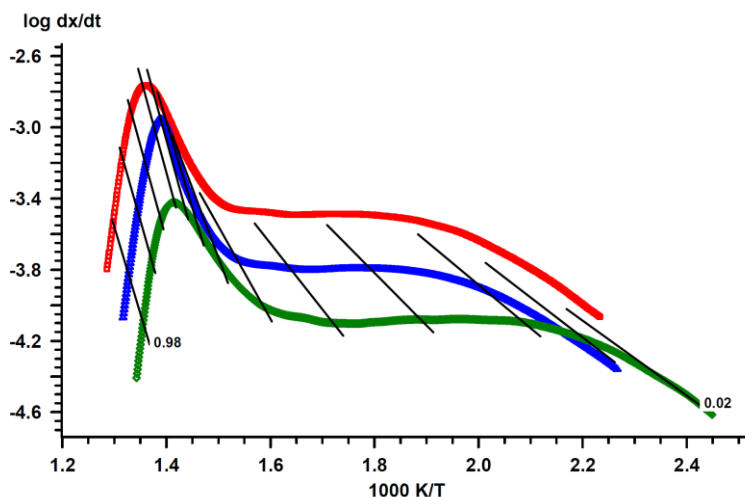
Согласно графикам зависимости логарифма скорости нагрева образцов от обратной температуры, полученным по методу Озавы-Флинна-Уолла (рис. 3), с увеличением потери массы образцом изменяется наклон линий, прямопропорциональных энергии активации,

что свидетельствует о ее изменении и соответственно наличии нескольких стадий деструкции образцов.



Р и с . 3 . Зависимость логарифма скорости нагрева образца от обратной температуры, полученная с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла

Так как процесс многостадийный, то по методу Фридмана можно получить информацию только для области начала процесса. Согласно графику 4, в начальный момент процесса потери массы линии, соединяющие экспериментальные точки (область  $0,02 \leq x \leq 0,1$ ), имеют одинаковый угол наклона к оси абсцисс, что и линии изоконверсии. Это может свидетельствовать о том, что в начало процесса потери массы образцами могут протекать реакции n- порядка.



Р и с . 4 . Кинетические кривые в координатах  $\log da/dt-1000/T$ , полученные с использованием метода Фридмана

На основе кривых изоконверсии (рис. 3 и 4) рассчитаны значения энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя методом Фридмана (рис. 5а) и методом Озавы-Флинна-Уолла (рис. 5б).

Анализируя полученные графики, можно предположить, что процесс пиролиза включает две стадии, так как при степени превращения 0,4 наблюдается перегиб значения энергии активации. Значения кинетических параметров Аррениуса полученные разными методами хорошо сопоставимы.

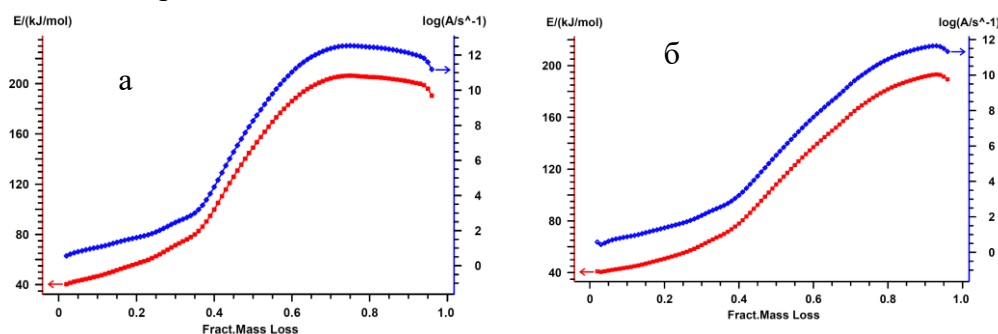


Рис 5. Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от частичной потери массы образца полиэтилена: (а) метод Фридмана; (б) метод Озавы-Флинна-Уолла

Метод нелинейной регрессии использовался для определения кинетических параметров каждой стадии по отдельности и модели процесса пиролиза. Для получения статистически достоверных результатов был протестирован ряд кинетических моделей с учетом выдвинутых ранее предположений. В качестве начальных условий для моделирования были использованы данные «модель-независимых» методов (рис. 5).

Согласно статистической оценке по критерию Фишера (удовлетворяет условию  $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{crit}}$  с уровнем значимости 95% и количеством степеней свободы 2761) лишь одна модель достоверно описывает процесс деструкции исследуемых образцов. Полученная кинетическая модель включает две параллельные стадии:



Кинетические параметры процесса пиролиза мазута согласно модели представлены в таблице 2. Статистическая оценка полученных кинетических параметров представлена в таблице 3.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса пиролиза образцов мазута

Параметр	Значение	
энергия активации $E_a$ , кДж/моль	стадия 1	58
	стадия 2	188
Логарифм предэкспоненциального множителя $\lg A$ , $c^{-1}$	стадия 1	2,73
	стадия 2	11,29
порядок реакции $n$	стадия 1	8,33
	стадия 2	1,08
вклад в потерю массы, %	стадия 1	0,41
	стадия 2	

Таблица 3

Статистическая оценка кинетических параметров

Параметр	Значение
Сумма наименьших квадратов (с учетом математического веса)	1,64
Математический вес	$=1/(Y^2_{\max}+Y^2_{\min})$
Коэффициент корреляции	0,9990
Среднеквадратичное отклонение	$2,6 \cdot 10^{-2}$

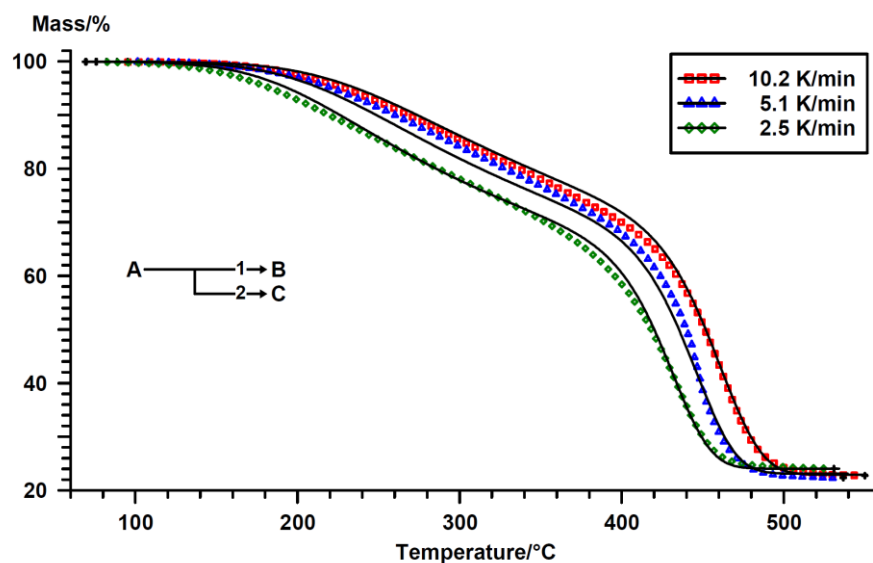
С учетом полученной модели процесса были составлены уравнения скорости термодеструкции (при условии  $C_{a0}=0,9999$ ;  $C_{b0}=0,00009$ ;  $C_{c0}=0,00001$ ):

$$\frac{dC_a}{d\tau} = -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot C_a^{n1} - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot C_a^{n2}$$

$$\frac{dC_b}{d\tau} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot C_a^{n1}$$

$$C_c = 1 - C_a - C_b$$

Графическое описание процесса каталитического пиролиза мазута с учетом кинетической модели представлено на рисунке 6.



Р и с . 6 . График потери массы образцами полиэтилена от температуры при различной скорости нагрева. Кривые – расчетные данные по полученной модели, точки – экспериментальные данные

### **Выводы**

В результате исследования кинетики процесса пиролиза была определена статистически достоверная модель процесса и кинетические параметры каждой стадии. Согласно полученной модели, процесс включает две параллельные стадии со значениями энергий активации 58 и 188 кДж/моль. Первая стадия процесса наиболее вероятно включает физических процессы кипения легколетучих углеводородов. А вторая – представляет собой непосредственно процесс термокatalитической деструкции, включающий различные химические реакции.

Полученная кинетическая модель носит формальный характер, и на основании только анализа ТГ невозможно описать химизм процесса пиролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (№ 18-08-01139).

### **Список литературы**

1. Российские НПЗ // Equity Research. 2007. 40 с.
2. Метаморфозы на рынках нефтепродуктов // Энергетический бюллетень выпуск. 2016. № 33. С 32.
3. Теляшев Э., Хайрудинов И. Нефтепереработка: новые-старые разработки // Химический журнал. 2004. № 10–11. С. 68–71.



4. Горлов С. Е. Термохимическая переработка тяжелых нефтяных остатков в смеси с горючими сланцами // Химия твердого топлива. – 2002. № 6. С. 39–47.
5. Пивоварова Н.А., Туманян Б.П., Белинский Б.И. / Висбрекинг нефтяного сырья // М.: Техника, 2002. 63 с.
6. Справочник процессов переработки нефти // Нефтегазовые технологии. 2005. № 3. С. 63–93.
7. Lam SS, Liew RK, Jusoh A, Chong CT, Ani FN, Chase HA. / Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques// Renewable & Sustainable Energy Reviews, 53, P. 741–753.
8. Huber G.W., Iborra S., Corma A. / Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, // Chemical Reviews, 2006, 106, 4044–4098
9. Barneto AG, Moltó J, Ariza J, Conesa JA., / Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105, 8–13
10. Conesa Moltó JA, Ariza J, Ariza M, Barneto AG., / Study of the thermal decomposition of petrochemical sludge in a pilot plant reactor/ //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 107, 101–106.
11. Kirill V. Chalov, Yury V. Lugovoy, Yury Yu. Kosivtsov, Antonina A. Stepacheva, Esther M. Sulman/ Oil Residue Pyrolysis Process in the Presence of Aluminosilicates // CET 2019, №70, P. 1441-1446
12. Budrugaec P. / Differential Non-Linear Isoconversional Procedure for EVALUATING the Activation Energy of Non-Isothermal Reactions // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. V. 68. № 1. P. 131-139.
13. Kaisersberger E., Opfermann J / Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC // Thermochimica Acta. 1991. V. 187. P. 151-158.
14. Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al. Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, method and results. // Thermochimica Acta 2000. V. 355. N 1-2. P. 125-143
15. Marquardt D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of nonlinear parameters // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. V. 11. № 2. P. 431-441

*Об авторах:*

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии полимеров Тверского государственного технического университета, e-mail: [tschalov\\_k@mail.ru](mailto:tschalov_k@mail.ru)

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

## MODELING OF PYROLYSIS OF OIL RESIDUES IN THE PRESENCE OF ALUMINOSILICATES

**K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoi, Yu.Yu. Kosivtsov**

Tver State Technical University, Tver

This work is devoted to the study of the kinetics of the process of catalytic pyrolysis of oil residues. The study was performed by thermogravimetry with different sample heating rates (2.5, 5, and 10 K / min). A synthesized catalytic system was used as a catalyst: ZSM-5 / bentonite clay with impregnated metal (Co-2% wt.). Formal kinetic parameters of the Arrhenius of the destruction process were determined During modeling. The calculated model is a two-stage parallel process. The destruction activation energies for the first stage were 58 kJ/mol and 188 kJ/mol for the second stage.

**Keywords:** *pyrolysis, fuel oil, catalyst, thermogravimetry, aluminosilicates, activation energy*