

# Влияние подачи активизирующего газа в реакционную зону реактора на термический крекинг кувейтского гудрона

**В.А. КРЮЧКОВ, с.н.с.**

Институт проблем нефти и газа РАН (Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 30). E-mail: kruchkov06@mail.ru

**М.В. КРЮЧКОВ, к.х.н., доцент**

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (национальный исследовательский университет) (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 65).

E-mail: mail-mk@mail.ru

В работе описывается термический крекинг арабского гудрона с использованием подачи активизирующего газа в реакционную зону реактора. Сырье было взято на нефтеперерабатывающем заводе Mina Al Ahmadi Refinery, г. Ахмади, Кувейт. В качестве модельного активизирующего газа выбран азот. Активация процесса термического крекинга азотом позволяет резко увеличить глубину переработки гудрона при температурах ниже температур, которые используются в традиционных процессах висбрекинга. Увеличение глубины переработки объясняется тем, что за счет активации азотом создаются условия, когда в реакционной зоне реактора находятся только тяжелые углеводороды, легко подвергающиеся процессу термического разложения при относительно низких температурах, а также обладающие высокой каталитической активностью остаточного продукта, накопленного в реакционной зоне реактора.

*Ключевые слова:* висбрекинг, термический крекинг, активизирующий газ, глубокая переработка тяжелого нефтяного сырья.

## Введение

Ключевой проблемой российской нефтепереработки является ее существенное технологическое отставание, в первую очередь в части использования на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) эффективных вторичных процессов переработки атмосферных и вакуумных остатков (мазут, гудрон). В результате средняя глубина переработки нефти на российских НПЗ не превышает 74%. В европейских странах этот показатель составляет 80–85%, а в США достигает 95% [1]. Наличие на НПЗ процессов прямой перегонки нефти и установок, улучшающих качество прямогонных фракций, позволяет получить глубину не более 60%; наличие процессов переработки вакуумного газойля увеличивает глубину переработки до 75–80%, и только переработка гудрона и тяжелых остатков вторичных процессов позволяет перейти рубеж в 85–90%.

Наиболее широко в России используются различные разновидности висбрекинга и замедленного коксования. Основные преимущества процессов висбрекинга состоят в относительно невысокой стоимости и технологической простоте аппаратного оформления, устойчивости и гибкости работы установок при изменении качества сырья. Эти преимущества стимулируют попытки модифицирования технологий висбрекинга с целью увеличения его эффективности [2].

Одной из технологий, которую можно считать модифицированным висбрекингом, является термический крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием активизирующего газа [3]. Данная технология близка по аппаратному оформлению к висбрекингу с выносной реакционной камерой.

Отличается от последней технологии тем, что в реакционной камере поток перерабатываемого сырья разделяется на паровую и жидкую фазы. Газопаровая фаза направляется с верха реактора на ректификационную колонну, а с нижней части реактора выводится остаточный продукт переработки. Такое разделение потока сырья осуществляется с использованием подачи в реакционную зону реактора неокислительного газа.

Барботированием инертными газами (водород, пар, газообразные углеводороды) сырьевого потока в реакционной камере удается резко снизить температуру кипения жидких углеводородов и при относительно низких температурах (385–430 °С) перевести в паровую фазу фракции с температурой кипения до 500 °С и более. Снижение температуры кипения жидких углеводородов

происходит из-за изменения равновесного состояния системы при введении в нее неокислительного газа, который увеличивает долю низкокипящих компонентов в паровой фазе.

Перегонка в потоке неокислительного газа широко использовалась на ранних этапах развития нефтепереработки для углубления процессов дистилляции нефти. Затем этот процесс полностью был заменен вакуумной дистилляцией. Вакуумная перегонка эффективнее, но процесс перегонки в потоке неокислительного газа позволяет интенсивно перемешивать вводимое в реакционную зону сырье с остаточным продуктом термического крекинга и легко настраивать процесс переработки тяжелого углеводородного сырья в области высоких температур ( $\geq 360$  °С).

В процессах перегонки в потоке неокислительного газа обычно использовали перегретый пар или дымовые газы. Сырье вводилось в перегонный куб сверху, а снизу осуществлялось барботирование газом остаточного продукта термической дистилляции. Для улучшения перегонки сырья его обычно вводили путем распыления или через систему тарелок и других устройств, которые обеспечивали тонкий слой его стекания в зону барботирования газом. Фактически данный процесс позволял только улучшить выход более легких фракций из остаточного продукта термической дистилляции. Конверсия тяжелого нефтяного сырья, например гудрона, в более легкие фракции не превышала 2–3%. Перегонка с использованием перегретого пара и сейчас широко используется для увеличения выхода легких фракций в процессах ректификации. Расход перегретого пара обычно не превышает 1,5–2% масс. в пересчете на сырье.

В указанном выше патенте [3] процесс барботирования неокислительным газом осуществляется по другой технологической схеме. Сырье непрерывно вводится непосредственно в реакционную зону нижней части реактора, то есть в остаточный продукт ниже уровня жидкой фазы. В этом случае неокислительный газ действует на смесь накопленного остаточного продукта переработки и свежего поступающего в реактор сырья. За счет процесса барботирования неокислительным газом не только улучшается дистилляция легких фракций сырья, но и осуществляется интенсивное перемешивание остаточного продукта переработки с подающимся в него сырьем.

Среднее время пребывания остаточного сырья в реакционной зоне реактора не превышает время пребывания сырья в выносной реакционной камере в процессе висбрекинга и регулируется положением уровня жидкой фазы в реакторе. Термический крекинг осуществляется при температурах в реакционной зоне реактора не более 430 °С для всех типов тяжелого углеводородного сырья. Несмотря на более низкие температуры по сравнению с процессами висбрекинга, общая конверсия и глубина переработки сырья, а также выход легких углеводородных фракций в данном процессе значительно выше.

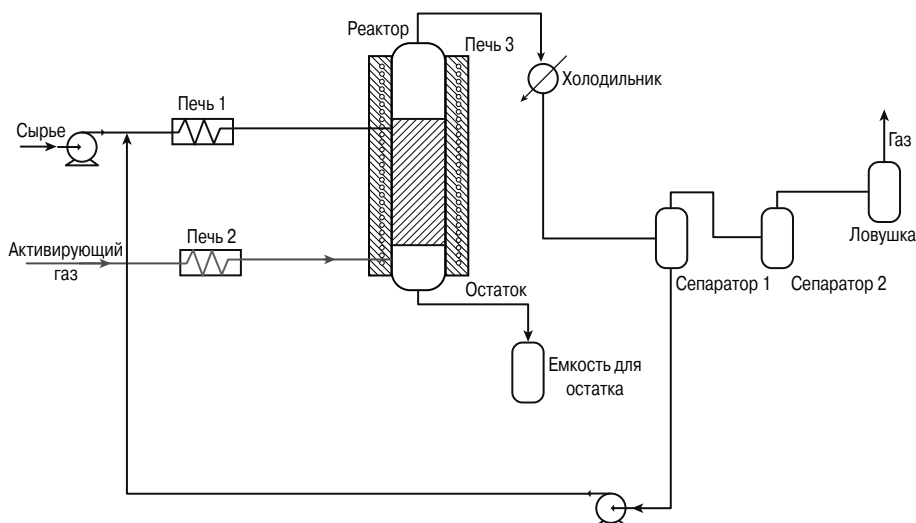
Процесс термического крекинга с использованием активирующего газа подробно изучен на пилотной установке в Кувейтском институте научных исследований (KISR) в рамках офсетной программы АО «Рособоронэкспорт» с Кувейтом. Результаты исследований на пилотной установке хорошо коррелируют с данными работы опытно-промышленной установки в России [4–5]. С применением данного процесса можно перерабатывать любые виды тяжелых углеводородов: атмосферные и вакуумные остатки (мазут, гудрон), природные битумы, тяжелую нефть, газойль, нефтяные шламы и котельное топливо. Во всех случаях наблюдается высокая конверсия тяжелого углеводородного сырья в более легкие углеводородные фракции. Распределение фракций, групповой и структурно-групповой составы в продуктах крекинга существенно отличаются от традиционных процессов висбрекинга. В настоящей статье осуществлен анализ этих характеристик и возможных технологических факторов, существенно влияющих на конверсию сырья.

### Материалы и экспериментальные процедуры

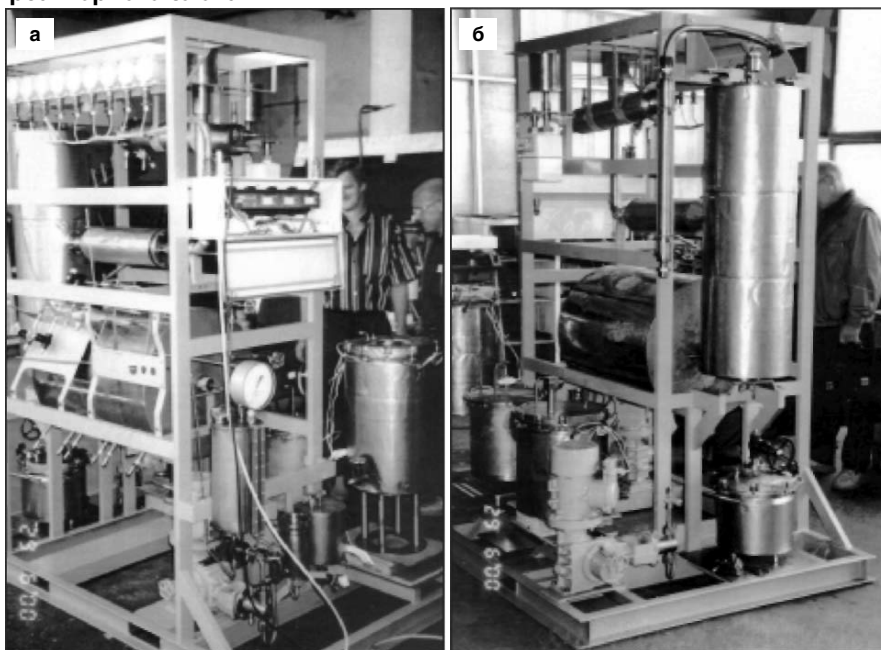
Принципиальная схема установки, на которой проводились эксперименты по термическому крекингу тяжелого нефтяного сырья, представлена на рис. 1, а внешний вид установки показан на фото. В качестве сырья использовался гидрооблагороженный гудрон арабской нефти (Кувейт). Гудрон подогревался в печи до температуры пример-

Рис. 1

Функциональная схема пилотной установки



Пилотная установка термического крекинга гудрона: а – вид установки со стороны сырьевого блока; б – вид установки со стороны реакторного блока



но 380 °С и подавался в реактор ниже уровня жидкой фазы (реакционной зоны) в реакторе, который поддерживался при заданном значении в течение всего процесса крекинга сырья. В реакторе осуществлялся нагрев жидкой фазы углеводородов до требуемой температуры, то есть режим работы реактора был изотермический. Скорость подачи сырья в анализируемых экспериментах составляла 4 кг/ч.

Для анализа процесса термического крекинга и продуктов переработки были выбраны три температурные точки в реакционной зоне: 328, 330 и 335 °С. При более высоких температурах крекинга в остаточном продукте крекинга наблюдается образование частиц кокса, резко увеличивается выход газов и нарушается стабильность самого процесса крекинга. Тяжелый остаток переработки направлялся в накопительную емкость, а газопаровые продукты охлаждались до температуры 260 °С в холодильнике и поступали в два последовательных сепаратора. В первом сепараторе выделялась в основном газойлевая фракция, а во втором –

фракции моторных топлив. На выходе второго сепаратора ставилась ловушка с сухим льдом, чтобы отсечь  $C_1-C_4$  от более тяжелых углеводородов. Для уменьшения процесса коксования в змеевике печи и улучшения условий нагрева сырья из первого сепаратора на рецикл подавалась часть продукта в пределах 5–6 % масс. от величины подаваемого сырья. Давление в реакторе было близко к атмосферному.

В качестве активирующего газа для данной серии экспериментов был выбран нейтральный для процесса крекинга азот. Активирующий газ нагревался в печи до 330 °С и подавался в нижнюю часть реактора на барботирование. Скорость подачи активирующего газа равнялась  $33 \text{ ч}^{-1}$  относительно реакционной зоны реактора.

Для анализа фракций сырья и продуктов крекинга использовался анализатор Simdist (модель 6890), способный имитировать точку кипения нефтяных фракций до 750 °С. Программа анализатора использовала высокую температуру печи (430 °С) и стандарты n-парафинов с числом углерода до 120 для имитации высокой точки кипения. Для разделения использовалась капиллярная колонка длиной 5 м. Для определения углерода и водорода использовался CHNS-элементный анализатор Перкина Эльмера (модель 2400). Образцы сжигали при 975 °С в присутствии кислорода, затем оксиды подвергались хроматографическому разделению. Калибровочные коэффициенты (К-коэффициенты) были разработаны по действующим стандартам для индивидуальных газов, сходных с образцами.

Парофазный осмометр Кнаура (модель К-7000) использовался для оценки молекулярной массы в соответствии с ASTM-D-2503 с использованием бензила в качестве стандартного образца. Для определения общего содержания серы и азота в образцах использовался анализатор Antek (модель 7000). УФ и хемилюминесцентный детекторы использовались для определения содержания серы и азота в образцах после превращения серы в диоксид серы, а азота в окись азота (метастабильное состояние с озоном). Для анализа углеводородного газа использовался газовый хроматограф HP 5890, серия 11, с колонной HP-1 (метиловый силиоксан с поперечной связью  $100 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,5 \text{ м}$ ) и FID-детектор. Поддерживались следующие условия:

- температура инжектора ... 50 °С;
- температура детектора ... 200 °С;
- температура печи ... 35 °С/13 мин, 10 °С/мин, 45 °С/5 мин;
- газ-носитель, средняя линейная скорость ... 24 см/с;
- топливный газ – водород (30–40 мл/мин);
- окислитель – воздух (300–400 мл/мин);
- газ подпитки – гелий (25–30 мл/мин).

Второй канал того же прибора с хемилюминесцентным детектором (SCD) применялся для анализа  $H_2S$  в газе. Колонка SPB-1 ( $30 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм} \times 4,00 \text{ м}$ ) использовалась для разделения серных компонентов. Кроме того, проводились исследования методами жидкостной хроматографии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) –  $^1H$ ,  $^{13}C$  в лаборатории хроматографии Кувейтского научно-исследовательского нефтяного центра (PRSC) и центральной аналитической лаборатории Кувейтского института научных исследований (KISR).

## Результаты экспериментов

Характеристики сырья представлены в табл. 2 и 3. Сырье содержит очень мало газойля с температурой выкипания до 500 °С. Такие свойства характерны для вакуумных остатков легких сортов арабской нефти с высокой степенью вакуумной отгонки. Сырье характеризуется высокой плотностью. Даже насыщенные и ароматические углеводороды

**Таблица 1**

### Методы исследования характеристик сырья и продуктов крекинга

Характеристики	Метод исследования и оборудование
Плотность API (в градусах Американского нефтяного института)	D2500
Асфальтены	IP 143
Бромное число	D1159
Углерод	D5291
Содержание коксового остатка по Конрадсону	IP13
Плотность при 15 °С	IP 160
Имитационная разгонка	Аналитический контроль Анализатор Simdist
Анализ углеводорода	D 5443, D 5186, PEF1
Углеводородные газы	Газовый хроматограф
Водород	D5291
Сероводород и серные газы	Газовый хроматограф
Кинематическая вязкость	IP71
Молекулярная масса	D2503
Никель	D4915
Азот	D5762
Температура потери текучести	IP 15
Имитированный анализ перегонки	D2887
Сера	D5453
Ванадий	D491S

**Таблица 2**

### Основные характеристики кувейтского гудрона

Испытание	Единицы	Результат испытания
Плотность при 15 °С	г/мл	1,0031
Плотность при 65 °С	г/мл	0,9703
Плотность API	° API	9,44
Сера	% масс.	1,26
Азот	% масс.	0,41
Содержание коксового остатка по Конрадсону	% масс.	12,07
Молекулярная масса		837
Углерод	% масс.	86,44
Водород	% масс.	11,90
Ванадий	мг/г	42
Никель	мг/г	18
Анализ углеводородов		
Насыщенные соединения	% масс.	25,20
Ароматические соединения	% масс.	59,89
Смолы	% масс.	9,28
Асфальтены	% масс.	5,63
Выход при 350 °С	% масс.	0,0
Выход при 350–450 °С	% масс.	1,4
Выход при 450–500 °С	% масс.	4,18
Выход при 500–550 °С	% масс.	18,72
> 550 °С	% масс.	75,7

**Таблица 3**

**Усредненный структурно-групповой состав гудрона**

Наименование параметра	Усредненное значение	Наименование параметра	Усредненное значение	Наименование параметра	Усредненное значение
Гудрон	100	% С в алкильных цепях	38,1	n*	8
% углерода алифатического	63	n	11	% С в CH <sub>3</sub>	7,4
% углерода ароматического	24	n*	7	% углерода в ароматике	41,1
% углерода в n-парафинах	35	% углерода в CH <sub>3</sub> группах	13,1	% четверичного углерода	27,2
% углерода в CH <sub>3</sub> группах	11	% ароматического углерода	27,0	% третичного ароматического углерода	13,9
Содержание ароматических соединений	0,27	% четверичного углерода	17,3	% алкил замещенного ароматического углерода	9,1
% третичного ароматического углерода	7	% третичного ароматического углерода	9,7	% ароматических соединений с углеродным мостиком	24
% четверичного углерода	16	% алкильного замещенного ароматического углерода	9,0	Степень замещения (σ) ароматического углерода	0,39
% замещенного ароматического углерода	8	% ароматические соединения с углеродным мостиком	8	Степень конденсации (γ) ароматического углерода	0,78
Степень замещения (σ) ароматического углерода	0,51	Содержание ароматических соединений	0,31	Асфальтены, % масс.	5,63
Степень конденсации (γ) ароматического углерода	0,30	Степень замещения (σ) ароматического углерода	0,4	Углерод, % масс.	87,75
Насыщенные соединения, % масс.	25,20	Степень конденсации (γ) ароматического углерода	0,6	Водород, % масс.	9,13
		Смоли, % м	9,28	Азот, % масс.	0,95
Углерод, % масс.	85,99			Сера, % масс.	4,17
Водород, % масс.	13,90	Углерод, % масс.	87,39	Молекулярный вес	1789
Азот, % масс.	0	Водород, % масс.	10,40	% С в алифатических соединениях	46,1
Сера, % масс.	0,11	Азот, % масс.	0,78	n	15
Молекулярный вес	864	Сера, % масс.	1,43	n*	11
% С в CH <sub>3</sub>	15	Молекулярный вес	1210	%С в CH <sub>3</sub>	10,2
% С в CH <sub>2</sub>	33	% С в алифатических соединениях	46,3	% углерода в ароматике	39,7
% углерода в парафинах	57	% С в алкильных цепях	17,4	% четверичного углерода	31,8
n	15	n	10	% третичного ароматического углерода	7,8
% С в нафтенах	24	n*	8	% алкилзамещенного ароматического углерода	9,8
Ароматические соединения, % масс.	59,89	Молекулярный вес	1210	% ароматических соединений с углеродным мостиком	24
Углерод, % масс.	87,09			Содержание ароматических соединений	0,46
Водород, % масс.	11,44	% С в алифатических соединениях	46,3	Степень замещения (σ) ароматического углерода	0,55
Сера % масс.	1,26				
Азот, % масс.	0,26	% С в алкильных цепях	17,4	Степень конденсации (γ) ароматического углерода	0,94
Молекулярный вес	738				
% С в алифатических соединениях	60,0				

n – средняя длина n-алкильной цепи с n > 6.

n\* – среднее количество атомов углерода на алкильный замещающий атом.

имеют большой молекулярный вес, что объясняется их высокой гибридизацией. Алкильные цепи очень короткие во всех группах углеводородов.

В табл. 4 и 5 представлены данные по выходу продуктов крекинга и состав газов крекинга. Для более корректного определения свойств продуктов крекинга все жидкие продукты смешивались в количестве 25 кг, и смесь подверглась атмосферной и вакуумной разгонке. Конверсия сырья и выходы бензиновых фракций для температур крекинга 428 и 430 °С соответствуют процессам висбрекинга, то есть происходит мягкий крекинг сырья. Однако при 430 °С резко увеличился выход газов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> и начал сильно меняться их состав. Уменьшается содержание газов

C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> в основном за счет роста выхода C<sub>4</sub>. Выход водорода в заметных количествах не удалось обнаружить даже при применении предварительной осушки газа с использованием ловушки с жидким азотом. При температуре крекинга 435 °С величина конверсии сырья максимальная и сопоставима по величине с замедленным коксованием гудрона арабской нефти [5]. Однако процесс крекинга гудрона осуществляется более мягко по сравнению с замедленным коксованием.

В газах при максимальной конверсии преобладают углеводороды C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, и максимум выхода жидких углеводородов приходится на дизельную фракцию. Олефинов в газах при максимальной конверсии содержится приблизительно

но 26%. Конверсия тяжелого углеводородного сырья в более легкие углеводороды происходит в основном за счет фракций с температурой выкипания > 550 °С.

В процессе термического крекинга гудрона наблюдаются большие изменения в структурно-групповом составе

**Таблица 4**
**Выход продуктов крекинга гудрона**

Наименование	Выход продуктов крекинга в зависимости от температуры крекинга, % масс.		
	428 °С	430 °С	435 °С
Газ C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	2,50	11,08	11,80
Начало кипения -185 °С	4,40	5,51	11,08
185-355 °С	16,94	17,10	18,35
355-450 °С	16,34	16,40	16,93
450-500 °С	10,95	11,26	14,62
500-550 °С	11,46	10,79	7,51
> 550 °С	37,41	27,86	19,71

**Таблица 5**
**Выход газов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> при крекинге гудрона**

Газ	Температура процесса		
	435 °С	430 °С	428 °С
CH <sub>4</sub>	18,375	20,579	30,355
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15,972	17,454	20,094
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,981	2,702	3,267
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	17,237	17,422	16,663
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10,570	9,949	8,792
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	11,378	10,451	7,049
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13,812	13,500	8,836
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,967	5,078	2,828
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,080	1,016	0,581

**Таблица 6**
**Средние параметры структуры для гудрона и продуктов крекинга гудрона при температуре крекинга 435 °С**

Средние параметры структуры	Гудрон	Остаток переработки с нижнего выхода реактора	Жидкие продукты дистилляции с верхнего выхода реактора*
Общий водород	100	63	34,0
Ароматический водород	5	5	2,0
Алифатический водород	94	58	33,0
Общее количество углерода	61	43	18,0
Ароматический углерод	17	16	4,0
Алифатический углерод	44	27	15
Алифатический водород в положении А	11	9	3
Алифатический водород в положении В	59	38	21
Алифатический водород в положении У	24	10	9
Четвертичный ароматический углерод	11	11	2
Третичный ароматический углерод	5	5	2
Ароматический углерод, замещенный алкильной группой	5	3	1
Ароматические соединения с углеродным мостиком	10	9	2
n-алкильный углерод	21	14	10
Количество ароматических соединений	0,27	0,38	0,21
Степень замещения ароматического углерода (а)	0,48	0,39	0,45
Степень конденсации ароматического углерода	0,61	0,62	0,60

\* Жидкие фракции с температурой начала кипения 140 °С.

остаточного продукта переработки (табл. 6). Резко уменьшается количество водорода, алкильных цепей и алифатических соединений в остаточном продукте, разрываются мостиковые связи и увеличивается степень конденсации ароматического углерода. Свойства фракций представлены в табл. 6-9.

Асфальтены наблюдаются только в вакуумных остатках. По сравнению с исходным сырьем в вакуумных остатках концентрация асфальтенов повысилась в 2,75 раза. Смолы наблюдаются в вакуумных остатках и газойлевых фракциях. Их концентрация тоже значительно снизилась. С учетом того что доля фракций с температурой выкипания более 550 °С в продуктах крекинга значительно ниже, чем в исходном сырье (75,7% масс.), общее содержание асфальтенов и смол резко снижается в процессе крекинга. Молекулярный вес вакуумных остатков оказывается ниже, чем средний молекулярный вес исходного сырья, что характерно для термолитических реакций. Дизельная фракция имеет более высокую плотность, чем прямогонная, поскольку в ней содержится больше нафтеновых структур.

**Обсуждение результатов**

Экспериментальные данные указывают на то, что процесс термического крекинга происходит за счет разрыва алкильных цепей, интенсивного разрушения гибридных соединений и мостиковых связей между ними. В то же время процесс крекинга был достаточно мягким.

Концентрация ароматических соединений в продуктах крекинга быстро снижается с уменьшением молекулярного веса углеводородов. В бензиновых фракциях содержание ароматических углеводородов очень небольшое. Олефины в больших количествах содержатся только в C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и бензиновой фракции, но их концентрация значительно ниже, чем в традиционных процессах термического крекинга, например в замедленном коксовании (йодное число ~80-100) [6].

В области температуры термического крекинга 428 °С состав газов и выход легких жидких углеводородов соответствует традиционным типам висбрекинга. Начиная с температуры 430 °С развивается более глубокий процесс крекинга. Заметно увеличиваются выходы газов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

**Таблица 7**

**Характеристики фракций моторных топлив ( $T_{кр.} = 435\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Параметры	Единицы	Легкий газойль	Нафта	Керосин	Дизельная фракция
Пределы выкипания фракции	$^{\circ}\text{C}$	65,5–80,0	80–180	180–240	240–355
Плотность при 15 $^{\circ}\text{C}$	г/мл	0,7046	0,7714	0,8202	0,8696
Плотность API	$^{\circ}\text{API}$	69,15	51,7	40,85	31,07
Общее содержание серы	% масс.	0,08	0,21	0,50	1,02
Общее содержание азота	% масс.	0,0005	0,0007	0,01	0,07
Углерод	% масс.	86,08	86,61	86,65	86,91
Водород	% масс.	13,84	13,18	12,84	12,0
Бромное число	г/100 г	47,5	44,75	28,3	18,0
<i>Кинематическая вязкость</i>					
при 20 $^{\circ}\text{C}$	сСт	0,5415	1,0106	1,0101	4,579
при 40 $^{\circ}\text{C}$	сСт	0,4566	0,7909	0,7910	2,154
<i>Тип углеводорода</i>					
Неароматические соединения	% масс.	96,73	83,78	73,90	63,28
Моноароматические соединения	% масс.	3,27	15,74	22,67	24,01
Полиароматические соединения	% масс.	0,00	0,48	3,43	12,71
Парафины	% об.	48,21	41,57	–	–
Олефины	% об.	42,15	31,87	–	–
Нафтены	% об.	7,88	9,6	–	–
Ароматические соединения	% об.	1,66	15,2	–	–
Полинафтены	% об.	–	0,93	–	–
Молекулярный вес		–	–	–	260

фракций моторных топлив и легкого газойля. В газовой фазе резко растет доля  $\text{C}_4$ , включая непредельные структуры. Однако содержание олефинов в газовой и жидкой фазах и в этом случае не превышает значений, которые наблюдаются в процессах висбрекинга. Не изменяется с повышением глубины крекинга и распределение ароматических углеводородов. Они накапливаются в газойлевых фракциях, но их мало содержится во фракциях моторных топлив. Все эти данные указывают на то, что процесс крекинга остается мягким.

Активирующий газ не участвует в реакциях крекинга. Он способствует интенсивному перемешиванию сырья и дистилляции углеводородов с большей температурой кипения, чем температура в реакционной зоне реактора. В процессе воздействия активирующим газом на реакционную зону реактора происходит быстрое удаление продуктов крекинга, накопление ароматических и конденсированных гибридных структур, которые являются хорошими растворителями для смол и полициклических ароматических соединений. Термический крекинг тяжелого углеводородного сырья с использованием активирующего газа позволяет создать условия, когда в реакционной зоне реактора находятся только тяжелые углеводороды, легко подвергающиеся процессу термолитиза при относительно низких температурах. По-видимому, этот фактор является основным для объяснения более высоких выходов легких углеводородных фракций при переработке тяжелого углеводородного сырья в данном процессе по сравнению с традиционными видами висбрекинга.

Другим фактором, который, возможно, влияет на глубину крекинга тяжелого углеводородного сырья, являет-

**Таблица 8**

**Характеристики вакуумных газойлей ( $T_{кр.} = 435\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Параметры	Единицы	Легкий вакуумный газойль	Тяжелый вакуумный газойль
Пределы выкипания фракций	$^{\circ}\text{C}$	355–450	450–550
Плотность при 15 $^{\circ}\text{C}$		0,8856	0,8977
Плотность API	$^{\circ}\text{API}$	28,13	25,98
Общее содержание серы	% масс.	1,54	1,55
Общее содержание азота	% масс.	0,20	0,23
Углерод	% масс.	86,79	86,79
Водород	% масс.	11,43	11,47
Молекулярная масса		360	430
<i>Кинематическая вязкость</i>			
при 50 $^{\circ}\text{C}$	сСт	21,53	61,25
при 100 $^{\circ}\text{C}$ – легкий газойль, 110 $^{\circ}\text{C}$ – тяжелый газойль	сСт	5,30	10,33
<i>Тип углеводорода</i>			
Насыщенные соединения	% масс.	49,65	46,60
Ароматические соединения	% масс.	47,96	48,64
Смолы	% масс.	2,39	3,21

ся высокая каталитическая активность остаточного продукта. В соответствии с [7] остаточный продукт можно рассматривать как дисперсную систему, состоящую из дисперсной среды (растворитель) и дисперсной фазы (частица с ядром из асфальтенов и смол).

На границе раздела дисперсионной среды и дисперсной фазы устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие, которое определяет количество и тип адсорбированных соединений. Между адсорбционно-сольватным слоем и дисперсионной средой идет непрерывный обмен соединениями. В период пребывания соединений в слое на них действует силовое (адсорбционное) поле ядра. Если силы этого поля превышают прочность связей нефтяных соединений, то в слое протекают процессы, связанные с деструкцией молекул – химические превращения (межфаз-

Таблица 9

**Характеристики атмосферных и вакуумных остатков ( $T_{кр.} = 435\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Параметры	Единицы	Атмосферные остатки	Вакуумные остатки
Установленный диапазон истинной точки кипения	$^{\circ}\text{C}$	355+	550+
Плотность при 15 $^{\circ}\text{C}$	г/мл	0,9741	1,06
Плотность при 65 $^{\circ}\text{C}$	г/мл	0,9410	1,0278
Плотность	API	13,63	1,89
Общее содержание серы	% масс.	1,7	2,01
Общее содержание азота	% масс.	0,37	0,64
Углерод	% масс.	87,27	87,69
Водород	% масс.	10,59	9,66
Молекулярный вес		545	658
<i>Тип углеводорода</i>			
Насыщенные соединения	% масс.	29,88	17,22
Ароматические соединения	% масс.	56,62	62,06
Смоли	% масс.	5,81	5,21
Асфальтены	% масс.	7,69	15,51

ный катализ). Подробно описать каталитические реакции в данном случае невозможно, но эта модель каталитической активности остаточного продукта позволяет объяснить отсутствие заметного количества водорода и аномально вы-

сокое содержание углеводородов  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$  в процессе термического крекинга

тяжелого углеводородного сырья с использованием активирующего газа при относительно низких температурах.

**Выводы**

Термический крекинг кувейтского гудрона с использованием активирующего газа можно отнести к одной из разновидностей висбрекинга. Большая глубина крекинга и отличный от висбрекинга состав газовой фазы определяется двумя факторами:

- использование активирующего газа позволяет создать условия, когда в реакционной зоне реактора находятся только тяжелые углеводороды, легко подвергающиеся процессу термолитиза при относительно низких тем-

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Чернышева Е. А. Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России. URL: <http://burneft.ru/archive/issues/2011-05/2> (дата обращения 19.04.2018).
2. Ахмадова Х.Х., Сыркин А.М., Садулаева А.С. Роль висбрекинга в углублении переработки нефти / Мат. VIII междунар. науч.–практ. конф. «Инновации в науке». Новосибирск: СибАК, 2012.
3. Патент РФ № 2217472 МПК 7 C10G7/00, B01D3/14 Способ переработки тяжелого углеводородного сырья / Крючков В.А., Деревякин В.А. Оpubл.: 27.11.2003.
4. Крючков В.А., Деревякин В.А., Петухов Р.В., Петренко Д.Е. Глубокая переработка углеводородного сырья в условиях ЗК–процесса // Нефть. Газ. Новации. 2010. № 9. С. 27–31.
5. Высокотемпературные процессы химической технологии. Установка замедленного коксования: Метод. указ. по вып. курс. раб. / сост.: Салтыкова С.Н., Рогачева Н.П. СПб.: Нац. мин.–сыр. университет «Горный», 2015. 47 с.
6. Луганский А.И. Основы технологии инициированного крекинга гудрона: Дисс. канд. хим. наук: 05.17.04. / А.И. Луганский. М., 2015. 134 с.
7. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.

**EFFECT OF THE ACTIVATION GAS SUPPLY TO THE REACTION ZONE OF THE REACTOR ON THE THERMAL CRACKING OF KUWAITI VACUUM RESIDUES**

KRYUCHKOV V.A., Senior Researcher

Institute of Oil and Gas Problems RAS (3, Gubkin St., 119333, Moscow, Russia). E-mail: kruchkov06@mail.ru

KRYUCHKOV M.V., Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof.

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University) (65, korp.1, Leninskiy Pr., 119991, Moscow, Russia). E-mail: mail-mk@mail.ru

**ABSTRACT**

The paper describes the thermal cracking of the Kuwaiti vacuum residues using the supply of activating gas in the reaction zone of the reactor. As a model of the activating gas selected is nitrogen. The activation of the process of thermal cracking with nitrogen can dramatically increase the processing depth of the vacuum residues at temperatures below the temperatures used in conventional processes visbreaking. The increase in the processing depth is explained by the fact that nitrogen activation creates conditions when only heavy hydrocarbons are easily subjected to the thermolysis process at relatively low temperatures in the reactor's reaction zone, as well as by the high catalytic activity of the residual product accumulated in the reactor's reaction zone.

*Keywords:* synthesis gas, natural gas, methane, conversion.

**REFERENCES**

1. Chernysheva Ye. A. *Problemy i puti razvitiya glubokoy pererabotki nefiti v Rossii* (Problems and ways of development of deep oil processing in Russia) Available at: <http://burneft.ru/archive/issues/2011-05/2> (accessed 19 April 2018).
2. Akhmadova KH.KH., Syркиn A.M., Sadulayeva A.S. Rol' visbrekinga v uglublennii pererabotki nefiti [The role of visbreaking in the deepening of oil refining]. *Trudy VIII mezhd. nauch.-prakt. konf. «Innovatsii v nauke»* [Proc. VIII Intl. scientific-practical. Conf. "Innovations in science"]. Novosibirsk, 2012.
3. Kryuchkov V.A., Derevyakin V.A. *Sposob pererabotki tyazhelogo uglevododorodnogo syr'ya* [Method of processing of heavy hydrocarbon raw materials]. Patent RF, no. 2217472 МПК 7 C10G7/00, B01D3/14, 2003.
4. Kryuchkov V.A., Derevyakin V.A., Petukhov R.V., Petrenko D.Ye. Deep processing of hydrocarbon feedstock under conditions of the 3K process. *Neft'. Gaz. Novatsii*, 2010, no. 9, pp. 27–31 (In Russian).
5. *Vysokotemperaturnyye protsessy khimicheskoy tekhnologii. Ustanovka zamedlennogo koksovaniya* [High-temperature processes of chemical technology. Delayed coking unit]. St. Petersburg, Nats. min.–syр. universitet «Gornyy» Publ., 2015. 47 p.
6. Luganskiy A.I. *Osnovy tekhnologii initsirovannogo krekinga gudrona*. Diss. kand. khim. nauk [Basics of technology of initiated cracking of tar. Cand. chem. sci. diss.]. Moscow, 2015. 134 p.
7. Syunyayev Z.I., Safiyeva R.Z., Syunyayev R.Z., *Neftnyanye dispersnyye sistemy* [Oil dispersed systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 226 p.