

文章编号: 0253-2409(2010)06-0696-05

自由基引发剂用于渣油减黏裂化的研究

石斌, 门秀杰, 郭龙德, 于道永, 阙国和

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要: 基于热裂化按照自由基反应机理进行的特点, 在高压釜式反应器中分别添加四种自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化特二丁基(DTBP)、单质硫(S)和单质碘(I_2), 考察引发剂在 390 °C ~ 410 °C, 引发剂添加量 $0 \sim 3\,000 \times 10^{-6}$ 条件下对三种减压渣油减黏裂化的影响。通过测定减黏前后渣油的运动黏度和四组分的变化, 对引发剂的作用机理进行了初步研究。结果表明, 自由基引发剂对不同基属的减压渣油减黏裂化反应均有明显的促进作用, 大小依次为: $LHVR \geq GDVR > DQVR$, 并且这种促进作用在较低的反应温度下更加明显, 促进效果由渣油本身的物理化学性质所决定。在同等条件下, I_2 和 S 促进渣油减黏的效果是 AIBN 和 DTBP 降黏率的两倍, 这与 S 和 I_2 形成氢化物的“活性原子”可以多次循环发生作用有关。与 S 相比, 单质 I_2 减黏促进作用更为明显。

关键词: 减压渣油; 减黏裂化; 热裂化; 自由基反应; 自由基引发剂; 促进

中图分类号: TE624.3 **文献标识码:** A

Effect of free radical initiators addition on visbreaking of vacuum residues

SHI Bin, MEN Xiu-jie, GUO Long-de, YU Dao-yong, QUE Guo-he

(State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266555, China)

Abstract: The effects of four free radical initiators including azodiisobutyronitrile (AIBN), di-tert-butyl peroxide (DTBP), sulfur(S) and iodine(I_2) on the autoclave-style visbreaking of three vacuum residues were investigated under the reaction conditions of 390 °C ~ 410 °C and the initiator dosage of $0 \sim 3\,000 \times 10^{-6}$ according to free radical chain reaction mechanism of thermal-cracking of vacuum residues. The improvement mechanisms of the free radical initiators were studied by analysis of the viscosity and chemical composition of the processed oil samples. The results show that the free radical initiators improve the visbreaking of different-base vacuum residues, in which the order of improvement is $LHVR \geq GDVR > DQVR$. The improving effect, which is dependent on the chemical-physical character of the processed residues, could be outstanding at lower reaction temperatures. The effect of I_2 or S under the same reaction condition is twice higher than that of AIBN or DTBP, which could be attributed to the circulated initiation of ‘active atom’ originated from the inorganic HI or H_2S . Compared with S, the improvement of iodine is better.

Key words: vacuum residue; visbreaking; thermal cracking; free radical reaction; free radical initiator; improvement

热加工工艺, 具有装置投资费用低, 操作简单, 而且不采用催化剂, 无催化剂污染和催化剂成本等优点, 因而成为加工重质、劣质渣油优选的工艺之一^[1]。在热加工过程中, 减黏裂化又占有相当的份额^[2,3]。与焦化等深加工工艺不同, 减黏裂化以不生成焦炭为加工限度, 操作条件温和, 通过浅度热裂化生产一定数量的轻质馏分油, 并改善重质馏分的倾点、黏度, 从而达到重质燃油的规格或为渣油流化催化裂化(RFCC)提供原料^[4]。从广义上讲, 减黏裂化可以分为普通的热裂化减黏、氢源(主要指氢气、供氢剂)存在下的减黏裂化、添加剂(催化剂、引发剂等)存在下的减黏裂化等三大类。

渣油焦化、减黏裂化、渣油加氢等转化过程中自

由基反应占有相当大的比例^[5~7]。渣油发生热裂化反应的表观活化能一般都低于 300 kJ/mol, 比如, 杨朝合等^[6]测定了孤岛渣油裂化反应的表观活化能为 260 kJ/mol ~ 285 kJ/mol。自由基链反应分为链引发、链转移和链终止三个步骤。一般而言, 链引发阶段的活化能较高, 当链引发一旦发生, 就会在链终止前引发许多裂解反应和氢转移反应, 促进渣油的轻质化。一些文献报道了偶氮异丁腈(AIBN)、过氧化特二丁基(DTBP)以及单质硫(S)促进重油热裂化和加氢裂化体系中自由基的产生, 并提高重质油转化效果^[8~12]。与单质硫(S)相比, 单质碘(I_2), I-I 和 H-I 的键能分别为 149 kJ/mol 和 297 kJ/mol, 明显小于 S-S 和 S-H 相应的键能(268 kJ/mol 和

收稿日期: 2010-02-09; 修回日期: 2010-05-27。

基金项目: 中国石油天然气集团公司中青年创新基金(05E7030)。

联系作者: 石斌(1971-), 男, 山西文水人, 博士, 主要从事石油化学的教学与研究, Tel: 0532-86984615; E-mail: shibin@hdpu.edu.cn。

367 kJ/mol),单质碘(I₂)以及其夺氢产物碘化氢(H-I)具有更明显的促进重油裂化效果。因此,本实验重点考察了在临氢或临氮气氛下,单质碘(I₂)和三种传统的自由基引发剂对三种渣油减黏裂化的影响。

1 实验部分

表 1 三种减压渣油的物理性质与化学组成
Table 1 Properties and elemental composition of three vacuum residues

	$\rho_{20}/$	$\mu_{100}/$	M_{VPO}^a	Content $w/\%$										
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$		C	H	S	N	$M_{\text{t}}^{\text{b},*}$	Ni*	V*	saturation	aromatics	resins	$n\text{-C}_7$ insolubles
LHVR	0.997 6	3 410	870	86.9	11.0	0.43	1.08	259	123	2.9	17.4	30.3	50.2	2.1
GDVR	0.998 0	1 710	917	85.4	11.4	2.52	0.80	132	48.0	2.2	14.5	34.8	47.2	3.5
DQVR	0.935 7	106	820	86.8	12.6	0.17	0.37	-	10.0	0.2	38.4	34.0	27.5	0.1

^a: mean relative molecular mass; ^b: total metal content; *: $w/10^{-6}$

1.2 减黏裂化 精确称取一定质量的引发剂(S、I₂、AIBN 或 DTBP)和渣油加入 FDW-01 型高压釜内。密封后,用预定的反应气氛气体(N₂ 或 H₂)洗釜,充气至预定压力,程序升温至反应温度(390 ℃~410 ℃)后,反应一定时间(55 min~70 min)后,在 3 min 时间内将反应釜急冷至约 100 ℃。空冷至室温后,将反应釜内气体放出,开釜,收集减黏处理后的油样,按照 GB·T11137-89 规定的方法测定其 100 ℃下的运动黏度。精确称取一部分减黏后渣油,用甲苯溶解,过滤、抽提不溶物,真空干燥得甲苯不溶物质量,计算其产率。另取一部分减黏后渣油进行氧化铝柱色谱分析,分析渣油的四组分。

2 结果与讨论

在测定减黏裂化前后渣油的运动黏度后,定义降黏促进指数 VDI (Viscosity Decreasing Index) 如下:

$$VDI = \frac{\mu_0 - \mu_i}{\mu_0} \times 100\%$$

式中 μ_0 、 μ_i 分别为未添加引发剂的渣油和添加引发剂的渣油发生减黏裂化后在 100 ℃下测定的运动黏度,mm²/s,标记为 μ_{100} 。VDI 为正值时,表示引发剂具有促进减黏的效果,VDI 数值越大,表明引发剂的促进效果越明显。

2.1 促进降黏的作用 表 2 为临氮和临氢两种反应气氛下,四种自由基引发剂对辽河减渣减黏裂化后黏度的影响。由表 2 可以看出,添加四种引发剂都能促进辽河减渣的减黏裂化反应,表现为其降黏指数均为正值,降黏效果均比较明显。在相同反应条件和相同添加量条件下,四种引发剂的效果依次

1.1 原料与试剂 实验原料采用辽河减渣(LHVR)、孤岛减渣(GDVR)、大庆减渣(DQVR),其性质见表 1。偶氮异丁腈(AIBN,AR),过氧化特二丁基(DTBP,AR),升华硫(S,AR),单质碘(I₂,AR),甲苯(AR), γ -氧化铝(层析用)。

为:I₂>S>AIBN≥DTBP;自由基引发剂在不同的反应气氛下均比较明显地促进渣油减黏,其中,临氢气氛下的效果略低于临氮气氛下的效果,这与有少量的 H₂ 参加反应有关。总之,无机引发剂 I₂ 和 S 的减黏促进效果明显优于传统的有机自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)及过氧化二特丁基(DTBP)。这是因为 AIBN 和 DTBP 作为自由基引发剂引发一次自由基链反应后,不再具有引发活性。而单质硫(S)和单质碘(I₂)本身可以在较低反应温度下形成活性原子引发自由基链反应,同时其还可以从原料中夺氢形成其氢化物 H₂S 或者 HI,或与其他活性分子碎片化合,这些新生成的物种可以再次断键产生大量自由基,因而保持了 S 和 I₂ 的自由基引发活性。

表 2 添加四种自由基引发剂对辽河减渣降黏的促进作用
Table 2 Effect of the four free radical initiators on visbreaking of LHVR

Initiator	Blank	BBPO	AIBN	S	I ₂
Dosage /10 ⁻⁶	-	1 500	1 500	1 500	1 500
$\mu_{100}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (under N ₂)	349.9	290.1	280.6	232.7	210.2
$\mu_{100}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (under H ₂)	507.5	431.4	423.6	344.6	311.6
VDI /% (under N ₂)	-	17.1	19.9	33.5	40.0
VDI /% (under H ₂)	-	15.0	16.5	32.1	38.6

note: reaction temperature 390 ℃, primary pressure 4.0 MPa (at room temperature), reaction time 70 min

图 1 是临氮条件下,I₂ 和 S 的添加量与促进辽河减渣降黏的关系,反应温度 390 ℃,初始 N₂ 充压为 4.0 MPa(室温),反应时间 70 min。从图 1 可以看出,I₂ 和 S 作为引发剂,其添加量浓度增加至 1 500×10⁻⁶后,添加量继续增加,辽河减渣黏度进一

步减小的趋势已不明显。

2.2 反应温度的影响 表 3 为 S 和 I₂ 在不同反应温度对在临氮气氛下辽河减渣减黏裂化的影响。由表 3 可以看出,随着反应温度的提高,S 和 I₂ 的促进渣油降黏效果明显下降,尤其是反应温度从 400 ℃ 提高到 410 ℃,S 的降黏率从 30.6% 下降至 15.8%,而 I₂ 更是体现出增黏效应。这是因为反应温度的提高有利于渣油中化学键的断裂,体系中自由基的浓度随之提高,在 410 ℃ 时,渣油大分子产生大量的自由基,热反应剧烈,而外加的自由基引发剂的促进效果表现不明显。

对裂化后的油样测定其甲苯不溶物产率,发现反应温度为 410 ℃ 时,已经产生了明显的甲苯不溶物,说明通过裂化反应,渣油已经发生了比较明显的相分离现象。添加自由基引发剂时,甲苯不溶物的产率略有增加,其中 I₂>S,这也说明了引发剂加快了反应的速率,使反应提前达到了生焦点。在 410 ℃ 添加 I₂ 后体现出抑制降黏的作用,这是因为自由基引发剂在高温下产生的小分子碎片还能与体系产生的分子碎片结合,“过度”裂化反应得到一定

程度的抑制,液体产物与原料渣油的物理化学性质更为接近。对比 400 ℃ 添加 I₂ 后渣油黏度和 410 ℃ 空白体系的渣油黏度,发现添加 I₂ 后可以在降低 10 ℃ 的情况下达到相同的减黏效果,而前一种体系无甲苯不溶物产生,后者却为 0.198%,说明添加物 I₂ 具有较好促进渣油在较低温度下裂化的能力。

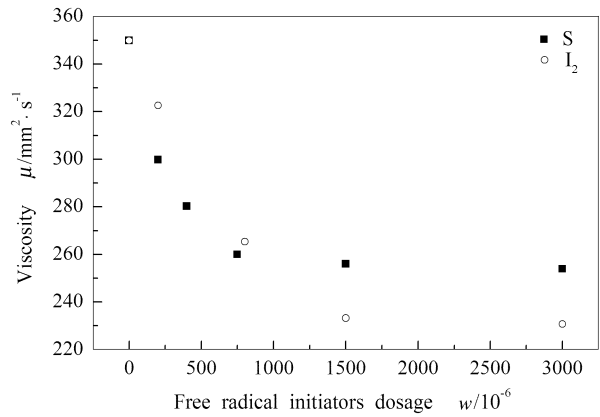


图 1 添加量对辽河减渣临氮气氛下减黏效果的影响
Figure 1 Viscosity changes of LHVR after visbreaking with different dosage of I₂ or S under N₂

表 3 添加 I₂ 或 S 在不同反应温度下对辽河减渣临氮气氛下减黏效果的影响

Table 3 Effect of I₂ or S on visbreaking of LHVR on different reaction temperatures under N₂

Initiators	Dosage /10 ⁻⁶	μ ₁₀₀ /mm ² ·s ⁻¹			VDI / %			Toluene insoluble w / %		
		390 ℃	400 ℃	410 ℃	390 ℃	400 ℃	410 ℃	390 ℃	400 ℃	410 ℃
Blank	-	349.9	155.3	103.8	-	-	-	0	0	0.19
S	1 500	232.7	107.9	87.4	33.5	30.6	15.8	0	0	0.20
I ₂	1 500	210.2	102.4	124.1	40.0	34.1	-19.6	0	0	0.25

note: primary pressure of N₂ 4.0 MPa (at room temperature), reaction time 70 min

2.3 对渣油四组分的影响 表 4 为添加 I₂ 或 S 对辽河减渣临氮气氛下减黏裂化四组分的影响。由表 4 可以看出,减黏反应后减少的组分主要是胶质,这与文献报道的结果一致^[10]。胶质分别向两个方向反应,一部分生成低黏度的油分,而另一部分缩合生成沥青质,起增加黏度的作用;另外,渣油中的芳香

分在减黏裂化过程中呈现减少趋势,在反应中芳香分一方面可以发生稠环反应逐步生成胶质,另一方面裂化为饱和分;加入 S 和 I₂ 后的油样与空白油样相比,沥青质含量明显降低,芳香分和胶质的含量稍高,而饱和分的含量稍有降低。

表 4 添加 I₂ 或 S 对辽河减渣临氮气氛下减黏裂化四组分的影响

Table 4 Effect of addition of I₂ or S on SARA of LHVR visbreaking under N₂

SARA w / %	LHVR (before visbreaking)	390 ℃ , 70 min			400 ℃ , 55 min			410 ℃ , 55 min		
		blank	S	I ₂	blank	S	I ₂	blank	S	I ₂
Saturates	17.4	29.3	27.4	25.8	32.6	30.6	31.0	32.6	31.5	30.6
Aromatics	30.3	25.1	27.3	29.9	25.1	27.4	27.4	25.1	27.3	28.1
Resins	50.2	33.3	34.2	35.2	28.4	28.5	28.5	27.9	27.7	28.6
n-C ₇ asphaltenes	2.1	12.3	11.1	10.1	13.9	13.5	13.1	14.4	13.5	12.7

legend note: the experimental operations were all taken under the primary N₂ pressure 4.0 MPa (at room temperature)

2.4 对不同基属原油减压渣油的适应性 表 5 为 添加 I₂ 或 S 对石蜡基大庆减渣 (DQVR) 减黏裂化的

影响。由表 5 可以看出,在较低的反应温度下,S 及 I₂ 作为引发剂对促进 DQVR 的降黏有一定的效果,其中 S 的降黏率是 12.8%,而 I₂ 的降黏率为 8.8%。与前述的辽河减渣(LHVR)相比,DQVR 黏度低,降黏的基点低,而且 DQVR 中饱和分含量高,在热的作用下容易裂化产生自由基,所以引发剂促进降黏的效果要弱一些。对比不同反应温度下的结果说明,在较高反应温度下的裂化反应比较容易反应,加之大庆渣油的黏度本身较低,引发剂促进降黏的效果明显降低。这一点与自由基引发剂对 LHVR 在高温下反应时的结果相类似。对 DQVR,在较高的反应温度下,添加引发剂前后都没有检测到甲苯不溶物出现。这是由 DQVR 本身的黏度低、饱和分多、胶质和沥青质含量低(见表 1),从而不容易结焦决定的。

表 5 添加 I₂ 或 S 对大庆减渣减黏效果的影响
Table 5 Effect of addition of I₂ or S on visbreaking of DQVR

Initiator	Dosage /10 ⁻⁶	$\mu_{100}/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$		VDI /%		Toluene insoluble w/%	
		390 ℃	410 ℃	390 ℃	410 ℃	390 ℃	410 ℃
Blank	-	90.5	40.2	-	-	0	0
S	1500	79.0	39.0	12.8	3.0	0	0
I ₂	1500	82.6	39.5	8.8	1.7	0	0

note: primary pressure of N₂ 4.0 MPa (at room temperature) , reaction time 55 min

表 6 添加 I₂ 或 S 对孤岛减渣减黏效果的影响
Table 6 Effect of addition of I₂ or S on visbreaking of GDVR

Initiator	Dosage /10 ⁻⁶	$\mu_{100}/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$		VDI /%		Toluene insoluble w/%	
		390 ℃	410 ℃	390 ℃	410 ℃	390 ℃	410 ℃
Blank	-	163.5	54.5	-	-	0	0
S	1500	128.2	52.1	21.6	4.4	0	0
I ₂	1500	133.2	53.4	18.6	2.0	0	0

note: primary pressure of N₂ 4.0 MPa (at room temperature) , reaction time 55 min

3 结 论

添加自由基引发剂可以促进减压渣油的减黏裂化反应,而这种促进作用在较低的反应温度更加明显。
在相同条件下,自由基引发剂对不同基属原油的减压渣油均表现出促进减黏的效果,大小顺序为:

表 6 为添加自由基引发剂对环烷-中间基孤岛减渣(GDVR)减黏裂化的影响。由表 6 可以看出,在较低温度下,S 及 I₂ 作为引发剂对促进 GDVR 的降黏也具有比较明显的效果。对比所考察的三种渣油发现,引发剂的这种促进作用大小顺序依次为: LHVR≥GDVR>DQVR。对比不同反应温度下的结果说明,较高的反应温度下,引发剂的降黏效果不如较低的反应温度。在 410 ℃ 下,S 和 I₂ 的降黏率分别只为 4.4% 和 2.0%,明显小于 390 ℃ 时的相应的降黏率。显然,这与在 LHVR 和 DQVR 中的表现相类似。在较高的温度下(410 ℃),添加引发剂前后,没有检测到甲苯不溶物的产生,说明 GDVR 在减黏裂化前后也没有出现相分离现象。这是由 GDVR 中芳香分、胶质含量较高(见表 1),渣油的胶体稳定性程度高决定的。

LHVR≥GDVR>DQVR,这是由渣油本身的物理化学性质所决定的。
相同条件下,单质 I₂ 和 S 促进渣油减黏的效果是 AIBN 和 DTBP 降黏率的两倍,这与 S 和 I₂ 形成的氢化物的“活性原子”可以多次循环发生作用有关。I₂ 与 S 相比,其自由基引发促进作用更为明显。

参考文献:

[1] 瞿国华,黄大智,梁文杰. 延迟焦化在我国石油加工中的地位和前景[J]. 石油学报(石油加工), 2005, 21(3): 47-53.
(QU Guo-hua, HUANG Da-zhi, LIANG Wen-jie. Role and prospects of delayed coking in China's petroleum processing[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2005, 21(3): 47-53.)

[2] 亓玉台,谢传欣,李会鹏,秦树仁. 减粘裂化工艺技术及其进展[J]. 炼油设计, 2000, 30(10): 1-6.
(QI Yu-tai, XIE Chuan-xin, LI Hui-peng, QIN Shu-ren. Progress in visbreaking technology[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2000, 30(10): 1-6.)

[3] 黎元生. 减粘裂化工艺的改进及研究进展[J]. 炼油设计, 2001, 30(12): 1-5.
(LI Yuan-sheng. Progress in visbreaking[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2001, 30(12): 1-5.)

- [4] 梁文杰. 石油化学[M]. 山东东营: 石油大学出版社, 1995: 277-282.
(LIANG Wen-jie. Petroleum chemistry[M]. Dongying: Press of University of Petroleum, 1995: 277-282.)
- [5] GRAY M R, McCaffrey W C. Role of chain reactions and olefin formation in cracking: Hydroconversion and coking of petroleum and bitumen fractions[J]. Energy Fuels, 2002, **16**(3): 756-766.
- [6] 杨朝合, 郑海, 徐春明, 林世雄. 渣油加氢裂化反应特性及反应机理初探[J]. 燃料化学学报, 1999, **27**(4): 97-101.
(YANG Chao-he, ZHENG Hai, XU Chun-ming, LIN Shi-xiong Reaction characteristics and mechanism of residuum hydrocracking[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, **27**(4): 97-101.)
- [7] 石斌, 门秀杰, 郭龙德, 郭智慧, 阙国和. 自由基引发剂对重油加氢裂化的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(4): 422-427.
(SHI Bin, MEN Xiu-jie, GUO Long-de, GUO Zhi-hui, QUE Guo-he. Effect of free radical initiators on the hydrocracking of heavy oils[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(4): 422-427.)
- [8] KAWAI H, KUMATA F. Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum oil and model compounds[J]. Catal Today, 1998, **43**(1): 281-289.
- [9] CHANG J, TSUBAKI N, FUJIMOTO K. Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue[J]. Fuel, 2001, **80**(11): 1639-1643.
- [10] CHANG J, FUJIMOTO K, TSUBAKI N. Effect of initiative additives on hydro-thermal cracking of heavy oils and model compound[J]. Energy Fuels, 2003, **17**(2): 457-461.
- [11] CHANG J, FU Y, SHIBATA Y, YOSHIMOTO M, FUJIMOTO K, TSUBAKI N. Promotional effect of oxidation pretreatment on hydro-thermal cracking of Canadian oil sand bitumen[J]. Fuel, 2005, **84**(12/13): 1661-1663.
- [12] 石斌, 任振东, 门秀杰, 方日强, 阙国和. 固体酸/碱和引发剂促进渣油轻质化的初步研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(4): 434-438.
(SHI Bin, REN Zhen-dong, MEN Xiu-jie, FANG Ri-qiang, QUE Guo-he. Improvement of residue by hydrocracking with solid acid, solid base and radical initiators[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(4): 434-438.)

欢迎订阅第 39 卷(2011 年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物。创刊于 1956 年,公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,既传播知识,交流学术思想,又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统,国外如:“CA”“Ei”“AJ”“International Chemical Engineering”“Fuel and Energy Abstract”“Coal Abstracts”美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services”“美国剑桥科技文摘(CSA)”等。国内如:《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等;连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊,2001 年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊,A4 开本,80 页,全部为铜版纸印刷,每册定价 15 元,全年 180 元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号:22—50)。若需过刊或漏订,可随时与编辑部联系。

联系地址:太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码:030001

电 话:0351-2025214 4066044

传 真:0351-2025214

电子信箱:rlhx@sxicc.ac.cn