

微波对渣油浅度裂化反应的强化效应研究

张 洋,沈新芸,何 牧,周晓龙*

(华东理工大学化工学院,绿色能源化工国际联合研究中心,上海 200237)

摘要:采用多模微波加热系统,以活性炭为辅助吸收微波材料,开展减压渣油的裂化反应研究,评价了产物油及气体的性质,探究了沥青质在微波加热过程中所发生的化学变化,并对微波效应加以阐释。结果表明,在活性炭质量分数为 2%、微波加热时间为 30 min 的反应条件下,产物油的黏度降低 84.8%,沥青质质量分数降低 7.1%;气体产物含低级烃类;沥青质的烷基侧链在反应过程中断裂,同时其内核芳香片层单元结构的有序程度增大;微波热点效应使得微波加热下渣油的裂化程度较常规加热时大。

关键词:渣油;裂化;微波加热;强化效应

中图分类号:TE6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)10-0132-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.029

Study on enhancing effect of microwave on shallow cracking reaction of vacuum distillation residue

ZHANG Yang, SHEN Xin-yun, HE Mu, ZHOU Xiao-long*

(International Joint Research Center of Green Energy Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:The cracking reaction of vacuum distillation residue (VDR) is carried out in a multi-model microwave heating device, using activated carbon as microwave absorbent. The properties of produced oil and gas are evaluated. The chemical reaction that asphaltene undergo during microwave heating is explored and the enhancing effect of microwave is elucidated. The results show that the viscosity of produced oil decreases by 84.8% and asphaltene content decreases by 7.1% when the mass fraction of activated carbon is 2% and microwave heating lasts for 30 min. Gases product contains lower hydrocarbons. The alkyl side chains of asphaltene are cracked during reaction. Meanwhile, the core aromatic layers of asphaltene arrange in a more ordered manner. The results also show that the cracking degree of VDR is greater under microwave heating than that under conventional heating due to microwave hot spot effect.

Key words:vacuum distillation residue; cracking; microwave heating; enhancing effect

石油是目前全球消费量最大的能源,至 2040 年石油仍将占总能源消费量的 31%,且石油还是众多化学制品的原材料^[1]。在轻质油储量减少的背景下,采收及加工重质油是满足未来能源及化学制品需求的一个重要途径。因目前重质油的采收及加工过程的能耗大、碳排放量高,研究开发重质油的加工新方法符合时代发展需求。

Greff 等^[2]及 Bera 等^[3]开展了微波加热下重质油采收过程的模拟实验,结果表明,当添加纳米金属颗粒后,在微波辐射下重质油从模拟沙土的流出速率加快,过程的能耗降低。Jackson^[4]以活性炭为添加剂,采用微波处理原油使其发生裂化反应,经微波辐射 10 min 后油样在 20℃时的黏度由 11 300 mPa·s 降至 62 mPa·s。Li 等^[5]利用微波辐射纳米炭黑与重质原油的混合物,经处理 60 min 后油样的黏度降低 96%,沥青质质量分数降低 4.55%。

本课题组研究了重质油对微波的损耗机理^[6];微波谐振腔的设计因素等对重质油微波加热过程的影响^[7];并开展了微波作用下渣油的裂化反应研究^[8-9]。研究发现,重质油的介电损耗低,对微波的损耗能力弱;当添加辅助吸波材料活性炭后重质油的微波加热速率大幅提升,且能耗显著降低;渣油经微波加热发生裂化后所得产物油的黏度降幅最高可达 90%,高于常规电加热下的结果。

笔者研究了重质油中的重组分在微波加热过程中所发生的化学变化,并探究重质油在微波加热下的裂化程度较常规电加热时大的原因,并对微波的作用加以阐释。

1 材料与试剂

减压渣油(VDR),中石化上海高桥石油化工有限公司生产,主要性质如表 1 所示,各性质的测量方

收稿日期:2019-01-07;修回日期:2019-08-05

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金项目(WA1817027)

作者简介:张洋(1990-),男,博士研究生,研究方向为重质油加工,991860969@qq.com;周晓龙(1964-),男,博士,教授,研究方向为石油加工工艺及石油化工,通讯联系人,xiaolong@ecust.edu.cn。

法见文献[8];活性炭(AC),环宇净化材料有限公司生产。

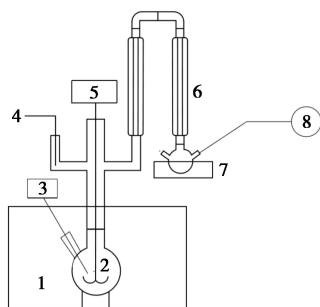
表1 减压渣油的主要性质

性质	数值	性质	数值
相对密度(15.6℃)	1.0307	w(饱和分)/%	17.48
API度	5.78	w(芳香分)/%	40.52
黏度(85℃)/cP	5400	w(胶质)/%	16.66
w(硫)/%	4.093	w(沥青质)/%	25.34

2 实验仪器及方法

2.1 渣油的裂化实验

渣油的裂化反应在多模微波加热反应装置内进行,装置如图1所示。其中,微波炉型号为格兰仕P70D20TPC6,功率为700W;石英烧瓶的体积为250 mL。



1—改装微波炉;2—250 mL石英烧瓶;3—热电偶及温度显示仪表;4—氮气管线;5—搅拌装置;6—冷凝器;7—冰水浴;8—气体采样袋

图1 微波加热反应装置示意图

向烧瓶中加入80~90 g渣油,并按质量比为2%加入粒度40~60目的活性炭。连接实验装置,开启搅拌,并以流量为1 L/min的N₂置换烧瓶及冷凝管内的空气,置换时间为20 min。其后关闭氮气,连接气体采样袋,并开启微波。加热结束待样品冷却至90℃时拆卸实验装置,将冷浴中收集的少量轻油转移至烧瓶内混匀。利用100目不锈钢网趁热将活性炭颗粒滤出,取滤液用于分析表征。在常规加热下的对照实验中,利用电加热套代替微波炉对反应物加热。

2.2 渣油及活性炭的介电性质测量方法

采用谐振腔微扰法测量渣油及活性炭在微波频率2 450 MHz、温度为20~300℃时的介电性质。谐振腔微扰法的原理及装置见文献[6]。因固体物质的介电性质受堆密度影响,在测量中保持活性炭的堆密度为0.4 g/cm³。

2.3 分析表征方法

以产物油的黏度降幅及API度增幅评价渣油的裂化反应程度,并根据标准SH/T 0509—2010测量原料及产物油的SARA组分质量含量。

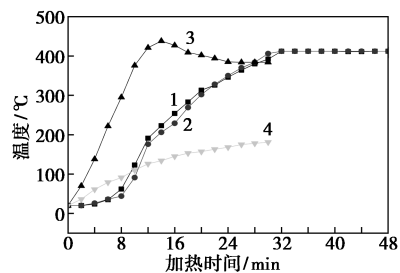
以装有FID检测器的气相色谱仪分析气体产物的烃类组成,毛细管色谱柱的型号为SE-30。

利用Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征原料及产物油沥青质官能团的变化。利用Avance III 400型400 MHz超导傅里叶变换核磁共振波谱仪(NMR)分析沥青质中氢元素化学环境的变化。利用D/max 2550VB/PC型X射线衍射仪(XRD)对沥青质的物相变化进行分析。利用S-3400N型真空扫描电子显微镜(SEM)观察沥青质表面形貌的变化。

3 结果与分析

3.1 渣油的加热曲线

采用不同方式加热时反应物的温度曲线如图2所示。由图2可以看出,由于活性炭吸收微波的能力强于渣油,所以添加活性炭后样品的微波加热速率大幅提升,且当温度为150~200℃时,观察到气体采样袋鼓起。在电加热中直至进行48 min停止加热时气袋无明显胀大。



1—电加热,2% AC;2—电加热,0% AC;3—微波加热,2% AC;4—微波加热,0% AC

图2 反应物的加热曲线

3.2 产物油及气体的分析

产物油的黏度及API度的变化如表2所示。由表2可以看出,在电加热下,活性炭未对反应产生影响,产物油的黏度降幅及API度增幅分别为73.6%及0.42。当添加活性炭并以微波加热时,产物油的

表2 不同加热方式下产物油的黏度及API度变化

加热方式	黏度降幅/%	API度增幅
电加热,0% AC	73.6	0.42
电加热,2% AC	74.1	0.41
微波加热,0% AC	0	0
微波加热,2% AC	84.8	0.97

黏度降幅为 84.8%, API 度增幅为 0.97。当不添加活性炭并以微波加热时, 由于物料的温度低, 渣油不足以发生裂化反应, 因此油样性质无变化。

测量微波加热反应后产物油的 SARA 组分质量分数, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 产物油的胶质及沥青质质量分数降低, 饱和分及芳香分质量分数升高。在反应过程中重组分发生裂化反应, 一般是胶质及沥青质的侧链或环烷环的化学键断裂, 断裂的侧链加入到饱和分中。Li 等^[5] 也得出相似的 SARA 组分变化规律。

表 3 原料油及产物油的 SARA 组分质量分数 %

项目	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
原料油	17.48	40.52	16.66	25.34
产物油	23.54	46.67	11.55	18.24

微波加热反应中的气体产物的烃类组成如表 4 所示, 其中碳数小于或等于 4 的烃类占 68.64%。

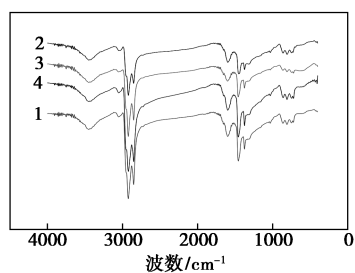
表 4 气体产物中各烃的质量分数 %

项目	质量分数	项目	质量分数
甲烷	10.46	正丁烯/异丁烯	9.11
乙烯	8.25	正丁烷	8.06
乙烷	9.45	顺-2-丁烯	1.42
丙烯	8.49	反-2-丁烯	0.93
丙烷	10.89	C5 及 C5+	31.36
异丁烷	1.58		

3.3 沥青质化学结构的变化

分离出原料及产物油的庚烷沥青质, 利用 FT-IR、¹H-NMR、XRD 及 SEM 对各沥青质样品进行表征, 探究加热方式对沥青质理化结构的影响, 并研究沥青质在渣油裂化过程中所发生的化学变化。

各沥青质的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 反应前后沥青质的各吸收峰位置基本相同, 其化学结构无本质改变。沥青质内含芳香环、饱和环或脂肪侧链, 并含杂原子基团。



1—原料油沥青质; 2—微波加热, 2% AC; 3—电加热; 4—微波加热, 0% AC

图 3 沥青质的 FT-IR 谱图

沥青质分子中主要包含 5 类氢原子, 分别为芳环氢(H_A)、 α -氢(H_α)、环烷氢(H_N)、 β -氢(H_β)、 γ -氢(H_γ)及环烷氢(H_N)。其中, H_α 、 H_β 及 H_γ 的示意图如图 4 所示。 H_A 、 H_α 、 H_N 、 H_β 及 H_γ 的化学位移归属区间分别为 6.0~9.0、2.0~4.0、1.3~2.0、1.0~2.0 ppm 及 0.4~1.0 ppm^[10-12]。

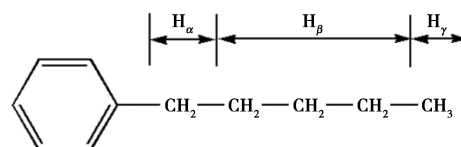


图 4 α -氢、 β -氢及 γ -氢示意图

各油样沥青质的 ¹H-NMR 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 产物油沥青质的 H_N 峰强度增大, H_β 及 H_γ 的峰强度减弱, 且经微波配合活性炭加热后的样品的 H_β 及 H_γ 的峰强度较常规电加热时弱。求得各峰的积分面积, 计算得各类型氢的质量分数, 结果如表 5 所示。由表 5 可以看出, 产物油沥青质中 H_β 及 H_γ 的质量分数降低, H_N 的质量分数升高, 且利用微波并配合活性炭加热反应后的结果更为显著。此外, 当添加活性炭并经微波加热反应后的产物油沥青质的 H_A 的质量分数显著升高。

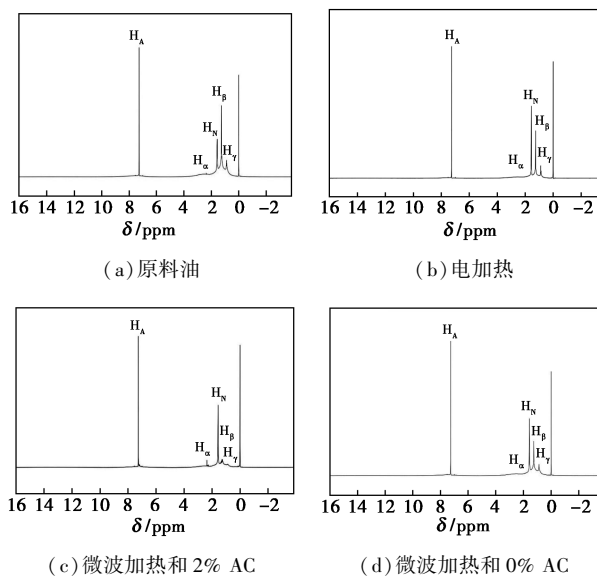


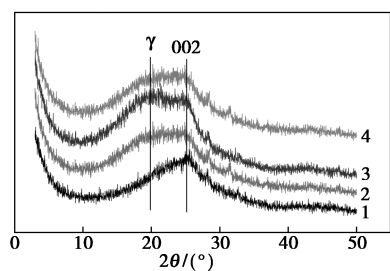
图 5 沥青质的 ¹H-NMR 谱图

表 5 沥青质中各类型氢的质量分数 %

项目	H_A	H_α	H_N	H_β	H_γ
原料油	13.8	16.6	21.6	31.3	16.7
电加热	11.3	15.9	30.3	30.3	12.2
微波加热, 0% AC	13.2	14.6	27.8	30.1	14.2
微波加热, 2% AC	19.8	15.7	36.1	19.8	8.55

H_β 及 H_γ 的质量分数降低意味着沥青质的烷基侧链变短。当活性炭存在并以微波加热时,烷基侧链的断裂程度更大,同时芳环结构在分子中的占比升高。

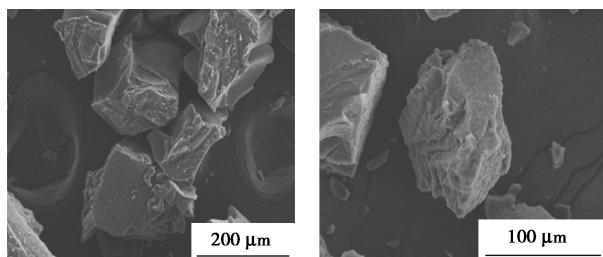
各沥青质的 XRD 谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出,原料沥青质中存在 2 个显著的特征衍射峰, 20° 处的 γ 峰及 25° 处的 002 峰。 γ 峰反映烷基侧链的堆积程度,002 峰反映有序排列的芳香片层的堆积程度^[13]。经不同方式加热后的油样沥青质均具有 002 峰;且经微波并配合活性炭加热反应后的样品 002 峰变尖锐。微波加热(不添加活性炭)及常规加热后沥青质的 γ 峰的变化不明显;而经微波并配合活性炭加热反应后沥青质的 γ 峰几乎消失。说明在微波配合活性炭对渣油加热的过程中,沥青质的烷基侧链断裂,芳香片层单元结构的有序排列程度增强。该结论与 $^1\text{H-NMR}$ 表征所得结论一致。



1—微波加热,2% AC;2—微波加热,0% AC;3—电加热;
4—原料油沥青质

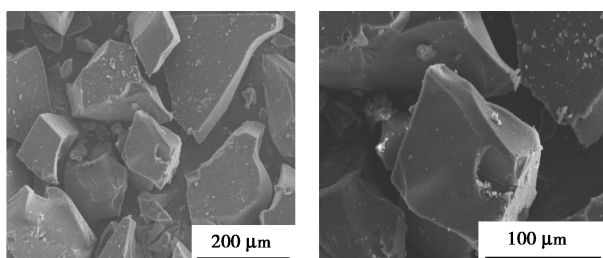
图 6 沥青质的 XRD 谱图

原料及微波加热反应前后油样沥青质的表面形态的 SEM 图如图 7 所示。由图 7 可以看出,原料渣



(a) 反应前(200×)

(b) 反应前(500×)



(c) 反应后(200×)

(d) 反应后(500×)

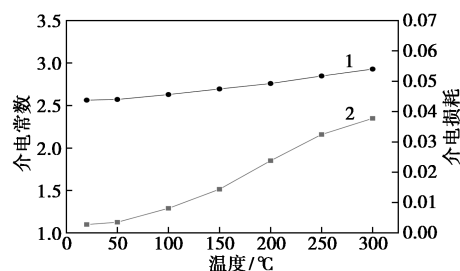
图 7 沥青质的 SEM 图

油颗粒形状不规则,颗粒表面粗糙。反应后的沥青质表面光滑,表明其芳香片层的堆积更为紧密,沥青质的石墨化程度增大。这是由于在沥青质的热反应过程中,其烷基侧链断裂,侧链间的空间位阻减小,利于芳香片层的紧密堆积^[14]。

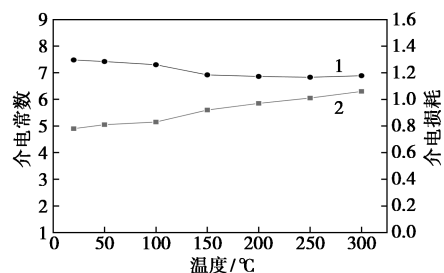
通过对沥青质的表征表明,在反应过程中沥青质的烷基侧链断裂,其内核芳香片层堆叠更加紧密。断裂的烷基侧链转化为饱和分或气体,使产物油的轻组分质量分数增加。这一规律在微波配合活性炭加热的反应中表现更为明显。

3.4 活性炭的热点效应

当微波频率为 2 450 MHz 时,渣油与活性炭的介电常数及介电损耗如图 8 所示。由图 8 可以看出,活性炭的介电常数及介电损耗均显著高于渣油,活性炭的微波加热性能远高于渣油。又因微波具有穿透性,样品内的活性炭颗粒被选择性加热,其作为热点分散于反应物内,热点温度高于测得的反应物体相温度。



(a) 渣油的介电性质



(b) 活性炭的介电性质

1—介电常数;2—介电损耗

图 8 渣油及活性炭的介电性质

采用带有内置摄像头的微波合成仪 Anton Paar Monowave 400 对微波加热过程跟踪拍摄。在微波加热过程中出现亮度极高的光斑,截取光斑照片如图 9 所示。图中底部的透明区域为石英反应管的底部,反应管内的黑色物质为渣油样品,光斑出现在活性炭颗粒表面。

在微波场作用下金属或其他导电固体的边缘或尖端与其周围介质间形成电场强度差,局部高电场

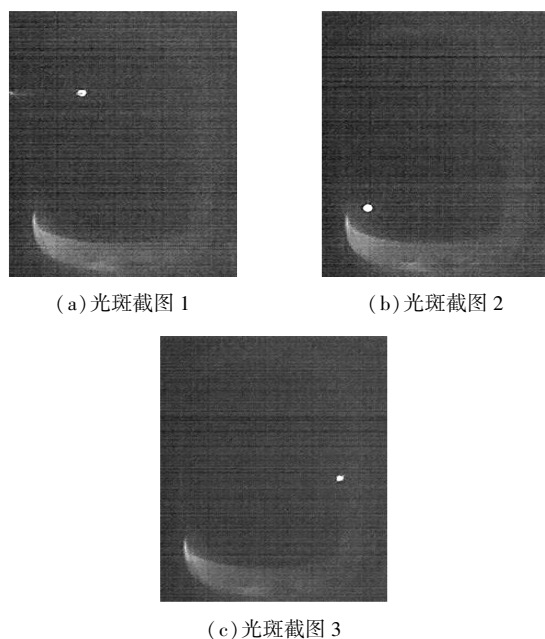


图 9 微波放电现象

强度差导致介质被击穿的现象为微波放电^[15]。在渣油活性炭体系内,活性炭含有离域电子,电子在微波电场作用下往复运动并在活性炭颗粒的尖端、边缘及石墨层的缺陷处汇聚。活性炭的介电常数显著高于渣油,因而活性炭点位处的电场强度低于其分散相渣油内的电场强度。汇聚在活性炭结构缺陷处的电子在获得足够能量后,在电场强度差的作用下逃逸到活性炭外,产生放电现象。上述放电现象的直接结果是产生局部高温热点区。

微波加热过程中活性炭的热点效应导致反应产物的黏度降幅及 API 度增幅均高于常规电加热,也导致渣油体相温度为 150~200℃ 时即有裂化气体产物生成。热点效应也使得重组分沥青质的反应程度加深。

4 结论

当辅助吸波材料活性炭存在时,渣油经微波加热发生裂化反应后所得产物油的黏度降低 84.8%,沥青质质量分数降低 7.1%;在裂化反应过程中沥青质的侧链发生断裂,并转化为饱和分或气体产物。

因活性炭的微波吸收能力强于渣油,在微波辐射下活性炭作为热点分散于反应物体系内,并且活性炭颗粒上发生放电现象。热点效应及微波放电对反应过程的强化使得渣油的裂化程度加深。

参考文献

[1] EIA. International energy outlook 2017 [R]. Washington, DC: De-

partment of Energy, Energy Information Institution, 2017.

- [2] Greff J, Babadagli T. Use of nano-metal particles as catalyst under electromagnetic heating for in-situ heavy oil recovery [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 112: 258-265.
- [3] Bera A, Babadagli T. Effect of native and injected nano-particles on the efficiency of heavy oil recovery by radio frequency electromagnetic heating [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 153: 244-256.
- [4] Jackson C. Upgrading a heavy oil using variable frequency microwave energy [A]. *SPE international thermal operations and heavy oil symposium and international horizontal well technology conference* [C]. Calgary, Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [5] Li K, Hou B, Wang L, *et al.* Application of carbon nanocatalysts in upgrading heavy crude oil assisted with microwave heating [J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 3002-3008.
- [6] Zhang Y, Adam M, Hart A, *et al.* Impact of oil composition on microwave heating behavior of heavy oils [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1592-1599.
- [7] Zhang Y, Shen X, Hong X, *et al.* Heating behaviour and upgrading of a heavy oil in multimode and single-mode microwave cavities [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(19): 1589-1596.
- [8] Zhang Y, Hong X, Shen X, *et al.* Heavy oil catalytic upgrading with microwave heating over a microwave absorbing catalyst USY/AC/Al₂O₃ [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2019, 41(2): 229-236.
- [9] 鲁媛媛, 张洋, 周晓龙. 重质油辅以吸波材料的微波降黏技术研究 [J]. *石油化工*, 2018, 47(8): 842-847.
- [10] 洪琨, 马风云, 钟梅, 等. 机械球磨对沥青质分子结构及其调和油样临氢热转化生焦的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(6): 1228-1237.
- [11] Calemma V, Iwanski P, Nali M, *et al.* Structural characterization of asphaltenes of different origins [J]. *Energy & Fuels*, 1995, 9: 225-230.
- [12] Akmaz S, Iscan O, Gurkaynak M A, *et al.* The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of Bati-raman crude oil [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2012, 29: 160-171.
- [13] Tanaka R, Sato E, Hunt J E, *et al.* Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18: 1118-1125.
- [14] 邓文安, 杨涛, 李传, 等. 分散型催化剂下克拉玛依超稠油常压渣油加氢裂化中沥青质变化对生焦的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(3): 453-460.
- [15] Sun J, Wang W, Yue Q, *et al.* Review on microwave-metal discharges and their applications in energy and industrial processes [J]. *Applied Energy*, 2016, 175: 141-157. ■