

УДК 665.637.5

## ПЕРЕРАБОТКА МАЗУТА В УГЛЕВОДОРОДЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Леоненко С.В., Кудрявцев С.А., Кутакова Д.А.

## FUEL OIL CONVERSION TO HYDROCARBONS TECHNOLOGY AEROSOL

Leonenko S.V., Kudryavtsev S.A., Kutakova D.A.

В статье приведены результаты исследований крекинга мазута по технологии аэрозольного нанокатализа. Рассмотрена возможность проведения данного процесса на цеолитсодержащем катализаторе тип (Y) с начальным размером частиц от 0,04 до 0,1 мкм. Приведены существующие методы переработки мазута, описание лабораторной установки, схема лабораторной установки, методы определения светлых нефтепродуктов. При температуре 550 °С выход светлых нефтепродуктов составил 70 – 80 % масс., а при такой же температуре на установке УКМ-600 составляет 44 % масс.

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, мазут, катализатор.

**1. Введение.** Нефтеперерабатывающая промышленность на сегодняшний день занимает важное экономическое и стратегическое значение в мире. С каждым годом повышается потребность в моторных топливах и смазочных материалах. Поэтому в промышленности применяются вторичные процессы, такие как каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование, изомеризация, алкилирование, риформинг и другие процессы, но и при существующих процессах ведутся поиски новых технологий для увеличения глубины переработки на НПЗ и мини НПЗ.

Мазут получают после первичной разгонки в атмосферной трубчатке, материальный баланс атмосферной трубчатки представлен в табл. 1 [5].

Таблица 1

Материальный баланс блока АТ

Нефть поступило, %		- 100
Получено, % на нефть		
Газ и нестабильный бензин: Фракции:	Н.К. – 180 <sup>0</sup> С	- 19.1
	180 – 220 <sup>0</sup> С	- 7.4
	220 – 280 <sup>0</sup> С	- 11.0
	280 – 350 <sup>0</sup> С	- 10.5
Мазут:		- 52.0

Исходя из представленных данных, было решено исследовать мазут как целевое сырье, так как после первичной переработки нефти его остается более 50 % масс.

Мазут до конца XIX века выбрасывали в виде отходов производства. В настоящее время мазут применяют как топливо для котлов или используют его как сырье. Мазут представляет собой смесь углеводородов, нефтяных смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca). Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций. В основном мазут является основным продуктом для вакуумной дистилляции, что позволяет увеличить выход фракций, пригодных для переработки в моторные топлива, масла, парафины церезины и другую продукцию нефтепереработки.

Углубление переработки нефти, с одной стороны, позволяет решить проблему увеличения ресурсов моторных топлив, а с другой — обуславливает сокращение выработки котельных топлив.

На сегодняшний день на НПЗ топливного профиля мазут направляют на вакуумный блок, где преимущественно получают вакуумные газойли, которые в дальнейшем направляют на вторичные процессы, благодаря которым повышается глубина переработки нефти. На НПЗ масляного профиля после вакуумной разгонки получают газойлевые фракции, а также масляные дистилляты, которые используются в производстве смазочных материалов и т.д.

В настоящее время мазут могут перерабатывать на установке гидровисбрекинга [9], а если установка комбинированная, то продукты висбрекинга далее проходят гидроочистку и подвергается крекингу.

При глубокой вакуумной перегонке мазута получают обычно три продукта: легкий вакуумный газойль, углеводородный газ и гудрон. Легкий вакуумный газойль после гидроочистки

используется как компонент дизельного топлива, а углеводородный газ и гудрон перерабатываются в моторные топлива по различным направлениям.

В целом же, в подавляющем большинстве вариантов глубокой переработки мазута является каталитический крекинг газойлевых фракций как наиболее оптимальный процесс использования внутренних ресурсов водорода.

Особенно благоприятно сочетание гидроочистки и легкого гидрокрекинга с каталитическим крекингом, так как это увеличивает внутренние ресурсы водорода в сырье каталитического крекинга, что позволяет получить хорошее дизельное топливо на стадии легкого гидрокрекинга.

Из-за сложности проведения процессов гидровисбрекинга и висбрекинга, которые проводятся при высоких температурах и давлениях, дают возможность для изучения и развития нового процесса крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа.

**2. Цель и задачи исследования.** Целью данного исследования является разработка нового процесса крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа.

Задачи исследования:

- разработка лабораторной установки и выяснение фракционный состав мазута;
- обусловить влияние температуры на крекинг мазута без катализатора и диспергирующего материала;
- определить влияние температуры и частоты на крекинг мазута в условиях аэрозольного нанокатализа с применением цеолитсодержащего катализатора тип (Y);
- провести сравнение с действующей установкой крекинга мазута УКМ-600.

**3. Методология экспериментальных исследований и аналитического контроля продуктов реакции.** Исследования проводились на лабораторной установке, рис. Данная схема похожа на лабораторную установку крекинга вакуумного газойля в условиях аэрозольного нанокатализа [8].

Сырье (мазут) шприцевым дозатором (1) подается в реактор (5), обогреваемый печью (11). В реакторе проходят реакции крекинга. Температура в зоне реакции измеряется с помощью термопары (9) и поддерживается блоком управления (10). Для того, чтобы катализатор не уносился из зоны реакции, предусмотрен металловолокнистый фильтр (6). После реактора продукты поступают в холодильник (7), охлажденный продукт поступает в сборник (8), а газы крекинга поступают в барбатер (8). Реактор совершает возвратно-поступательные движения с помощью виброустройства (4), частота колебаний задается и контролируется с помощью блока управления (2).

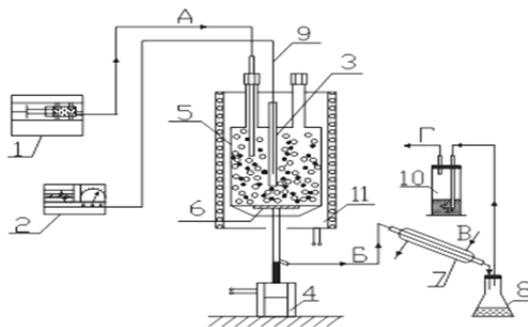


Рис. Схема лабораторной установки процесса крекинга мазута с применением технологии аэрозольного нанокатализа. А – мазут; Б – продукты крекинга; В – вода на охлаждение; Г – газы; 1 – шприцевой дозатор; 2 – блок управления; 3 – карман термопары; 4 – виброустройство; 5 – реактор; 6 – металловолокнистый фильтр; 7 – холодильник; 8 – сборник; 9 – термопара; 10 – барбатер; 11 – печь

Разгонка жидких продуктов крекинга проводилась на лабораторной вакуумной разгонной установке по ГОСТ 11011-85 [7] при давлении 2 кПа до 350 °С широкой фракции (температура кипения при атмосферном давлении), а затем на разгонном аппарате УЛАВ-1-42А [8] отбирается фракция с температурой начала и конца кипения 35–180 °С (бензиновая фракция).

Газовая фаза анализировалась с помощью хроматографа ЛХМ-8 (условия: сорбент - уголь активированный СКТ; длина колонки 1 метр; температура колонки 120 °С; температура детектора 160 °С; ток моста 90 мА). Бензиновая фракция анализировалась на хроматографе Кристалл 5000 (условия: капиллярная колонка; длина колонки 100 метров; температура колонки от 40 – 170 °С; температура детектора 200 °С).

**4. Экспериментальная часть.** Исследование крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа начали проводить на цеолитсодержащем катализаторе тип (Y) с начальным размером частиц от 0,04 до 0,1 мм. На начальной стадии исследования были получены довольно высокие показатели по выходу светлых нефтепродуктов, при этом концентрация катализатора составляет всего 1 г/м<sup>3</sup> реактора. Результаты проведенных экспериментов и результаты промышленного крекинга мазута (установка УКМ-600, применяемая на мини-НПЗ) представлены в таблице 2.

Из экспериментальных данных в таблице 2 видно, что при контрольной разгонке в мазуте содержится до 54 % масс. широкой фракции с температурой кипения до 350 °С. При изучении влияния температуры на крекинг мазута показано снижение выхода светлых нефтепродуктов с увеличением температуры, как видно из таблицы 2: при температуре 200 °С выход светлых нефтепродуктов составил 49 % масс., при повышении температуры до 400 °С выход снизился

Таблиця 2

**Фракционный состав продуктов крекинга.**Объем реактора 38 см<sup>3</sup>, расход сырья 0,4 мл/мин, амплитуда колебаний 10 мм, объем диспергирующего материала 20 см<sup>3</sup>

№ п/п	T°С	частота, Гц	фр. н.к. – 180 % масс	фр. 180. – 350 % масс	Газ, % масс	Остаток, % масс	X <sub>св</sub> % масс	Ф % масс	R кг/м <sup>3</sup> × час
Контрольная разгонка мазута									
2	20	-	-	54	5	41	54	-	-
Данные лабораторных исследований без добавления катализатора (термический крекинг)									
3	200	-	-	49	4	47	49	53	848
4	300		-	51	2	47	51	53	883
5	400		-	48	10	42	48	52	831
Данные лабораторных исследований на цеолитсодержащем катализаторе тип (Y)									
6	400	3	-	62	-	38	62	63	1004
7	450		3	78	2	17	81	85	1316
8	500		-	61	4	35	61	67	987
9	550		-	57	8	35	57	66	918
10	400	4	11	73	1	15	84	85	1342
11	450		6	69	2	23	75	78	1215
12	500		10	66	1	23	76	78	1229
13	550		9	72	4	15	81	86	1311
Результаты, полученные на установке УКМ-600 [6]									
14	550	-	9	35	6	50	44	50	1200

X<sub>св</sub> – суммарный выход светлых нефтепродуктов

R – производительность реактора

Ф – селективность

на 1 % масс., а при температуре 500 °С процесс провести не удалось из-за постоянной закупорки коксом фильтра на выходе из реактора, что характеризуется сильной коксуемостью из-за протекающих реакций уплотнения. Также из таблицы 2 видно, что применение катализатора при частоте 3 Гц и температуре 450 °С, выход светлых нефтепродуктов составил 81 % масс., а при температурах 400 и 550 °С выход составляет от 57 до 62 % масс.. При частоте 4 Гц и температурой 400 °С получили бензиновую фракцию в количестве 11 % масс. и дизельной фракции в количестве 73 % масс. При температурах 450 – 550 °С выход светлых нефтепродуктов составил от 75 – 81 % масс., что соответственно выше, чем на действующей промышленной установке УКМ–600.

**5. Выводы.** Был представлен новый процесс крекинга мазута в условиях аэрозольного нанокатализа.

1. Разработана и представлена принципиальная схема лабораторной установки, а так же определен фракционный состав мазута, который составил 54 % масс. светлых нефтепродуктов.

2. Проведение процесса в условиях термического крекинга показало снижение выхода светлых нефтепродуктов, как показано в табл. 2, до 48 % масс.

3. Проведение процесса крекинга с использованием цеолитсодержащего катализатора

тип (Y) позволит увеличить выход светлых нефтепродуктов в зависимости от температуры и частоты с 48 до 84 % масс.

4. На действующей промышленной установке УКМ–600 выход светлых нефтепродуктов составляет 50 % масс., что значительно ниже, чем в предлагаемой технологии. Так же технология аэрозольного нанокатализа позволяет снизить температуру процесса, что не возможно в действующей промышленной установке крекинга мазута. Внедрение технологии аэрозольного нанокатализа позволяет уменьшить энергзатраты, а при этом увеличить глубину нефтепереработки, что приведет к положительному экономическому эффекту.

**Литература**

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
2. Аэрозольный нанокатализ. Исследование процесса крекинга высококипящих фракций нефти / Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Гликина И. М., Мамедов Б. Б. // Хімічна промисловість України. – 2006. - № 1. – С. 24–29.
3. Каталитический крекинг. Интенсификация процесса с применением технологии аэрозольного нанокатализа / Глікін М. А., Глікіна І. М., Кудрявцев С. О. // Хімічна промисловість України. – 2008. - № 1. – С. 26–30.

4. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом : дисс. канд. техн. наук: 05.17.07. – Львів, 2006. – 160 с.
5. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
6. Группа компаний «РЕФ – ОИЛ» проектирование мини заводов по переработке нефти. [Установка УKM-600](http://www.ptk96.ru/Albom2_tkm_500/Albom_tkm_500.htm) [Электрон. ресурс] / Группа компаний «РЕФ – ОИЛ» проектирование мини заводов по переработке нефти // МИНИ НПЗ. Режим доступа : [http://www.ptk96.ru/Albom2\\_tkm\\_500/Albom\\_tkm\\_500.htm](http://www.ptk96.ru/Albom2_tkm_500/Albom_tkm_500.htm)
7. Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2 : ГОСТ 11011 – 85. – Введен с 01.01.86. – К : [Б. и.]. – 23 с. – (Межгосударственный стандарт).
8. Кудрявцев С. О. Каталитичний крекінг вакуумного газойлю на ZRO<sub>2</sub> – SIO<sub>2</sub> каталізаторі (лабораторний зразок А-69-1) в умовах аерозольного нанокаталізу / Кудрявцев С. О., Філіпс Т. Ч. // Вісник СХУ ім. В. Даля. - 2014. - №9 [216]. – С. 102-107.
9. Аминский Э. Ф. Глубокая переработка нефти веществ [Электрон. ресурс] / Аминский Э. Ф. // Библиотека Нефть – Газ. Режим доступа к книге : <http://www.himi.oglib.ru/bgl/1406/71.html>
8. Kudrjavcev S. O. Katalitichnij kreking vakuumnogo gazojlju na ZRO<sub>2</sub> – SIO<sub>2</sub> katalizatori (laboratornij zrazok A-69-1) v umovah aerezol'nogo nanokatalizu / Kudrjavcev S. O., Filips T. C. // Visnik SNU in. V. Dalja. - 2014. - №9 [216]. – S. 102-107.
9. Aminskij J. F. Glubokaja pererabotka nefiti veshhestv [Jelektron. resurs] / Aminskij J. F. // Biblioteka Neft' – Gaz. Rezhim dostupa k knige : <http://shshshsh.himi.oglib.ru/bgl/1406/71.html>

**Леоненко С. В., Кудрявцев С. О., Кутакова Д. О. Переробка мазуту в вуглеводні за технологією аерозольного нанокаталізу**

*У статті наведені результати досліджень крекінгу мазуту за технологією аерозольного нанокаталізу. Розглянуто можливість проведення процесу на цеолітвмісному каталізаторі тип (Y) з початковим розміром часток від 0,04 до 0,1 мм. Наведено існуючі методи переробки мазуту, опис лабораторної установки, схема лабораторної установки, методи визначення світлих нафтопродуктів. При температурі 550 °С вихід світлих нафтопродуктів склав 70 - 80% мас. Що при цих показниках на установці УKM-600 становить 44% мас.*

**Ключові слова:** каталітичний крекінг, мазут, каталізатор.

**Leonenko S. V., Kudryavtsev S. A., Kutakova D. A. Fuel oil conversion to hydrocarbons technology aerosol nanokataliza**

*The paper presents the results of research on cracking heavy oil by aerosol nanocatalysis technology. The possibility of carrying out this process on zeolite catalysts type (Y) with initial particle size of 0.04 to 0.1 mm. Given the existing methods of processing oil and the description of the laboratory setup, vacuum distillation, the methods for the determination of light oil. The output at 550 °C light product yield was 70 - 80% by weight. and at the same temperature for installation UCM-600 is 44 wt%.*

**Keywords:** catalytic cracking, oil, catalyst

**Леоненко Сергій Володимирович** – аспірант кафедри технології органічних речовин палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [leonenko.2307@gmail.com](mailto:leonenko.2307@gmail.com)

**Кудрявцев Сергій Олександрович** – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [koodryavthev@mail.ru](mailto:koodryavthev@mail.ru)

**Кутакова Діана Олексіївна** – к.т.н., доцент, провідний науковий співробітник, ДП «ІАП» (м. Северодонецьк), [leonenko.2307@gmail.com](mailto:leonenko.2307@gmail.com)

*Рецензент:* **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент

Стаття подана 21.11.2014

**References**

1. Glikin M. A. Ajerozol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-434.
2. Ajerozol'nyj nanokataliz. Issledovanie processa krekinga vysokokipjashhh frakcij nefiti / Glikin M. A., Kudrjavcev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B. // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2006. - № 1. – С. 24 -29.
3. Katatliticheskij kreking. Intensifikacija processa s primeneniem tehnologii ajerozol'nogo nanokataliza / Glikin M. A., Glikina I. M., Kudrjavcev S. O. // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2008. - № 1. – С. 26-30.
4. Kudrjavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinovoj frakcii i jetilena ajerozol'nyim nanokatalizom : diss. kand. tehn. nauk: 05.17.07. – L'viv, 2006. – 160 s.
5. Ahmetov S. A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefiti i gaza: ucheb. posobie dlja vuzov. – Ufa : Gilem, 2002. – 672 s.
6. Gruppy kompanij «REF – OIL» proektirovanie mini zavodov po pererabotke nefiti. Ustanovka UKM-600 [Jelektron. resurs] / Gruppy kompanij «REF – OIL» proektirovanie mini zavodov po pererabotke nefiti // MINI NPZ. Rezhim dostupa : [http://shshshshh.ptk96.ru/Albom2\\_tkm\\_500/Albom\\_tkm\\_500.htm](http://shshshshh.ptk96.ru/Albom2_tkm_500/Albom_tkm_500.htm)
7. Neft' i nefteprodukty. Metod opredelenija frakcionnogo sostava v apparate ARN-2 : GOST 11011 – 85. – Vveden s 01.01.86. – K : [B. i.]. – 23 s. – (Mezhgosudarstvennyj standart).