

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 мм. Приведены существующие методы переработки мазута, описание лабораторной установки, схема лабораторной установки, методы определения светлых нефтепродуктов. При температуре 550 °C 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, раформинг 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:	Н.К. – 180 <sup>0</sup> C - 19.1
Фракции:	180 – 220 <sup>0</sup> C - 7.4
	220 – 280 <sup>0</sup> C - 11.0
	280 – 350 <sup>0</sup> C - 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 газоловые 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 установку и выяснить 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].

Сыре (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 металловойлочный фильтр (5). 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).

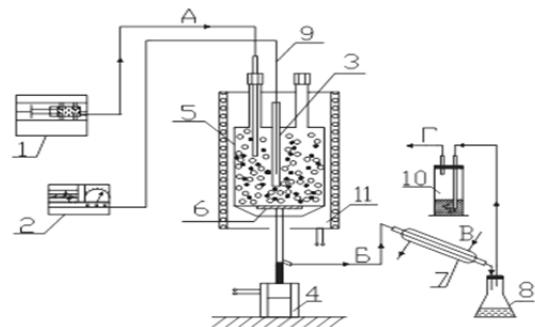


Рис. Схема лабораторной установки процесса крекинга мазута с применением технологии аэрозольного нанокатализа. А – мазут; Б – продукты крекинга; В – вода на охлаждение; Г – газы; 1 – шприцевой дозатор; 2 – блок управления; 3 – карман термопары; 4 – виброустройство; 5 – реактор; 6 – металловойлочный фильтр; 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 °C широкой фракции (температура кипения при атмосферном давлении), а затем на разгонном аппарате ULAB-1-42A [8] отбирается фракция с температурой начала и конца кипения 35–180 °C (бензиновая фракция).

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

**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 °C. При изучении влияния температуры на крекинг мазута показано снижение выхода светлых нефтепродуктов с увеличением температуры, как видно из таблицы 2: при температуре 200 °C выход светлых нефтепродуктов составил 49 % масс., при повышении температуры до 400 °C выход снизился

Таблиця 2

**Фракціонний склад продуктів крекинга.**

Об'єм реактора 38 см <sup>3</sup> , расход сыр'я 0,4 мл/мин, амплітуда колебань 10 мм, об'єм диспергуючого матеріала 20 см <sup>3</sup>								
№ п/п	T°C	ча ст от а, Гц	фр. н.к. – 180 % масс	фр. 180. – 350 % масс	Газ, % масс	Остаток , % масс	X <sub>cb</sub> % масс	Φ % масс
Контрольна разгонка мазута								
2	20	-	-	54	5	41	54	-
Данні лабораторних дослідження без додавання катализатора (термічний крекинг)								
3	200	-	-	49	4	47	49	53
4	300		-	51	2	47	51	53
5	400		-	48	10	42	48	52
Данні лабораторних дослідження на цеолітодержащем катализаторе тип (Y)								
6	400	3	-	62	-	38	62	63
7	450		3	78	2	17	81	85
8	500		-	61	4	35	61	67
9	550		-	57	8	35	57	66
10	400	4	11	73	1	15	84	85
11	450		6	69	2	23.	75	78
12	500		10	66	1	23	76	78
13	550		9	72	4	15	81	86
Результати, отримані на установці УКМ-600 [6]								
14	550	-	9	35	6	50	44	50
1200								

X<sub>cb</sub> – суммарний вихід світлих нефтепродуктів

R – производительность реактора

Φ – селективність

на 1 % мас., а при температурі 500 °C процес провести не удавалося из-за постійної закупорки коксом фільтра на виході из реактора, что характеризується сильною коксуемістю из-за протекаючих реакцій уплотнення. Також из таблицы 2 видно, что применение катализатора при частоті 3 Гц и температурі 450 °C, вихід світлих нефтепродуктів становив 81 % мас., а при температурах 400 и 550 °C вихід становить від 57 до 62 % мас.. При частоті 4 Гц и температурой 400°C отримали бензинову фракцію в кількості 11 % мас. и дизельної фракції в кількості 73 % мас. При температурах 450 – 550 °C вихід світлих нефтепродуктів становив від 75 – 81 % мас., что соответственно выше, чем на діючій промисленній установці 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 % мас. светлых нефтепродуктов.

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

3. Проведение процесса крекинга с использованием цеолитодержащего катализатора

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

4. На действующей промышленной установке УКМ-600 вихід світлих нефтепродуктів становить 50 % мас., что значително нижче, чем в предлагаемой технології. Також технологія аэрозольного нанокатализа позволяет снизить температуру процеса, что не возможно в діючій промисленній установці крекинга мазута. Внедрение технології аэрозольного нанокатализа позволяет уменьшить енергозатраты, а при этом увеличить глубину нефтепереробки, что приведет к положительному экономическому ефекту.

**Література**

- Гликін М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликін // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
- Аэрозольный нанокатализ. Исследование процесса крекинга высококипящих фракций нефти / Гликін М. А., Кудрявцев С. А., Гликіна И. М., Мамедов Б. Б. // Хімічна промисловість України. – 2006. - № 1. – С. 24 -29.
- 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 УКМ-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. Каталітичний крекінг вакуумного газоїлю на ZRO<sub>2</sub> – SIO<sub>2</sub> каталізаторі (лабораторний зразок А-69-1) в умовах аерозольного нанокатализу / Кудрявцев С. О., Філіпс Т. Ч. // Вісник СНУ 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>

#### References

1. Glikin M. A. Ajerozol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430–434.
2. Ajerozol'nyj nanokataliz. Issledovanie processa krekinga vysokokipjashhih frakcij nefti / Glikin M. A., Kudrjavcev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B.// Himichna promislovist' Ukraïni. – 2006. - № 1. – S. 24–29.
3. Katatliticheskij kreking. Intensifikasiya processa s primeneniem tehnologii ajerozol'nogo nanokataliza / Glikin M. A., Glikina I. M., Kudrjavcev S. O. // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2008. - № 1. – S. 26–30.
4. Kudrjavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinoj frakcii i jetilena ajerozol'nym nanokatalizom : diss. kand. tehn. nauk: 05.17.07. – Lviv, 2006. – 160 s.
5. Ahmetov S. A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefti i gaza: ucheb. posobie dlja vuzov. – Ufa : Gilem, 2002. – 672 s.
6. Gruppa kompanij «REF – OIL» proektirovanie mini zavodov po pererabotke nefti.Ustanovka UCM-600 [Jelektron. resurs] / Gruppa kompanij «REF – OIL» proektirovanie mini zavodov po pererabotke nefti // MINI NPZ. Rezhim dostupa : [http://shhshhshh.ptk96.ru/Albom2\\_tkm\\_500/Albom\\_tkm\\_500.htm](http://shhshhshh.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 : [Б. и.]. – 23 с. – (Mezhgosudarstvennyj standart).

8. Kudrjavcev S. O. Katalitichnij kreking vakuumnogo gazoilju na ZRO<sub>2</sub> – SIO<sub>2</sub> katalizatori (laboratornij zrazok A-69-1) v umovah aerozol'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 nefti veshhestv [Jelektron. resurs] / Aminskij J. F. // Biblioteka Neft' – Gaz. Rezhim dostupa k knige : <http://shhshhshh.himi.oglib.ru/bgl/1406/71.html>

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

У статті наведені результати дослідження крекінгу мазуту за технологією аерозольного нанокатализу.. Розглянуто можливість проведення процесу на цеолітевісному 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 °C вихід світлих нафтопродуктів склав 70 - 80% мас. Що при цих показиках на установці УКМ-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 nanocatalysis**

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 технологій органічних речовин палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк), [leonenko.2307@gmail.com](mailto:leonenko.2307@gmail.com)

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

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

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

Стаття подана 21.11.2014