

УДК 662.74:552

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА МАЗУТА В СМЕСИ СО СЛАНЦЕМ

© 2020 г. Ж. К. Каирбеков^{1,2,*}, А. С. Малолетнев^{3,***}, И. М. Джелдыбаева^{1,2,**}

¹ РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040 Алматы, Республика Казахстан

² ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, 050012 Алматы, Республика Казахстан

³ Горный институт НИТУ МИСИС, 119049 Москва, Россия

*e-mail: zh_kairbekov@gmail.com

**e-mail: indiko_87@mail.ru

***e-mail: anstanmal@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 03.11.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Приведены результаты по определению влияния низкочастотного ультразвукового воздействия (УЗВ) на процесс термического крекинга мазута в смеси с сланцем месторождения Кендырлык (Республика Казахстан). Установлено, что при добавлении в мазут 12% кендырлыкского сланца и последующего ультразвукового воздействия на смесь максимальные выходы бензиновой фракции с т. кип. до 180°C достигают 20.4% и дизельной фракции с т. кип. 180–360°C – 44.9%.

Ключевые слова: *ультразвуковое воздействие, термический крекинг, сланец, мазут*

DOI: 10.31857/S0023117720030056

ВВЕДЕНИЕ

Разработка процессов активации тяжелого нефтяного сырья (мазут, гудрон, нефтешламы), а также продуктов переработки угля такими физическими методами воздействиями, как ультразвук, магнитная обработка, СВЧ, инфракрасное излучение, механохимия, ультрафиолетовое излучение и другие, может быть альтернативой или дополнением к традиционным процессам нефте- и углерепереработки. При использовании ультразвуковой обработки сырья применяют высоко- (2–10 МГц), средне- (100 кГц) и низкочастотные (от 10 Гц) звуковые колебания.

Публикации по воздействию ультразвука на нефтяной кокс свидетельствуют об эффективности применения этого метода в процессе обессеривания кокса и для сокращения времени осуществления реакции. Отмечается [1], что после ультразвуковой обработки (УЗО) высокосернистого кокса с содержанием серы 5.2 мас. % был получен кокс с содержанием серы до 1.7 мас. %.

Ультразвуковой обработкой углей можно интенсифицировать процесс получения гуминовых кислот (ГК). Выделение гумусовых веществ из бурых углей Канско-Ачинского бассейна 1%-ным раствором КОН в ультразвуковом диспергаторе при ча-

стоте звуковых колебаний 22 кГц в среде воздуха и аргона показало, что за 60 мин обработки на воздухе выход ГК увеличился с 15.7 до 37.7%, в аргоне – с 4.6 до 29.0% [2, 3]. Следует отметить, что ГК, полученные с использованием УЗО, по своим химическим и физико-химическим свойствам отличаются от ГК, выделенных обычным способом. Первые характеризуются более высоким содержанием карбоксильных, фенольных и особенно хиноидных групп по сравнению со вторыми.

Перспективным направлением является использование акустической обработки нефтяных остатков, в частности мазутов и гудронов, для применения в процессе термического крекинга. В результате ультразвуковой обработки такого сырья увеличивается на 10% выход дистиллятных фракций, выкипающих до 350°C, и на 14% фракций – н. кип. –500°C. Изменяется химический состав образующегося остатка, в частности увеличивается содержание асфальтенов и снижается содержание парафинафтеновых углеводородов [4, 5].

Коксообразование в процессе термокрекинга тяжелого нефтяного сырья (ТНО) может быть снижено, если процесс осуществлять в присутствии твердых горючих ископаемых (уголь, сла-

нец, торф), ресурсы которых значительно превышают ресурсы нефти. В этом случае образующиеся коксоподобные продукты и содержащиеся в сырье V и Ni откладываются на минеральной части, например сланца, и выводятся из реакционной зоны с жидкими продуктами процесса.

В [6] приведены результаты исследования термического крекинга нефтяного мазута в смеси с горючим сланцем для получения компонентов моторных топлив и сырья для каталитического крекинга. Экспериментально было установлено, что достаточно высокий суммарный выход светлых дистиллятов (50.8%) достигается при температуре 435°C, времени переработки 60 мин и при добавке сланца 9%. Полученные дистилляты содержали умеренное количество ароматических углеводородов (25.5–30.1%), непредельных соединений (йодное число равно 1.5–3.9) и низкое количество серы (0.01–0.04 мас. %), что обеспечивает современные требования на автобензины и дизельные топлива по экологически опасным компонентам.

Приводятся результаты исследований по разработке процесса термического крекинга гудрона в виде суспензии с измельченным прибалтийским сланцем (массовое соотношение 75:15) для получения компонентов моторных топлив. Полученные в [7] данные свидетельствуют о преимуществе процесса перед промышленным термоконтактным крекингом (ТКК), так как при одноступенчатой переработке сырья в относительно мягких условиях (5 МПа, 425°C, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹) достигается глубокая деструкция гудрона (выход бензиновой фракции с т. кип. до 180°C составляет ~12%; средних дистиллятов с т. кип. 180–360°C – 43–44%; сырья для каталитического крекинга с т. кип. 360–520°C ~15–16% в расчете на исходный гудрон).

В данной статье исследовано влияние низкочастотного ультразвукового воздействия (УЗВ) на процесс термического крекинга мазута в смеси с сланцем месторождения Кендырлык (Республика Казахстан).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термокрекинг проводили во вращающемся автоклаве объемом 0.5 л (загрузка сырья составляла 150 г) при 395–435°C, рабочем давлении азота 5.0 МПа и времени изотермической выдержки 45–90 мин.

В качестве сырья применяли мазут жанажолской нефти с т. кип. > 360°C со следующими характеристиками: плотность при 20°C 0.9331 г/см³; кинематическая вязкость при 30°C 9.8 Сст.; содержание, мас. %: С 85.20; Н 11.80; S 2.6; N 0.9; асфальтенов 1.6; механических примесей 0.3, а также мазутосланцевую смесь.

При приготовлении мазутосланцевой смеси в мазут добавляли 3, 6, 9, 12 и 15 мас. % обогащенного и измельченного в шаровой мельнице до крупности менее 0.2 мм горючего сланца Кендырлыкского месторождения (АО “Кварц”, Республика Казахстан) с содержанием, мас. %: W^a 1.2–1.3; A^d 18–22; C^{daf} 74.2–74.7; H^{daf} 8.9–9.0; S^{daf} 1.2–1.4; N^{daf} 0.4–0.5; Q^{daf} 14.5–15.0, в химическом составе минеральной части которого преобладали соединения, мас. %: SiO₂ 58.2, Al₂O₃ 17.2 и Fe₂O₃ 7.3.

Смесь однократно диспергировали в пластинчатом диспергаторе Пушкина–Хотунцева с зазорами между пластинами 1.0 мм при скорости вращения подвижной пластины 1420 об/мин. Для ультразвуковой обработки сырья применяли ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т со следующими характеристиками: частота звуковых колебаний 22 кГц, амплитуда колебаний с выхода преобразователя 12 мкм, с акустических волноводов – 20, 40 и 60 мкм, акустическая мощность 150 Вт при температуре 80°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования влияния концентрации сланца в смеси на процесс термокрекинга мазута показывают, что увеличение содержания сланца с 3 до 12% приводит к повышению суммарного выхода светлых дистиллятов без УЗО на 23.2% (табл. 1), а после ультразвуковой обработки – на 27.3% (табл. 2).

Из табл. 1 и 2 следует, что оптимальное количество сланца, добавляемого к мазуту, составляет 12 и 15%. В этом случае достигается наибольший прирост выхода светлых дистиллятов при умеренном коксообразовании (3.4–4.0%), т.е. при таких концентрациях сланец является активирующей добавкой.

Необходимо отметить, что выход кокса при термохимической переработке мазута без сланца заметно выше (5.8–6.2%), чем при добавлении 12–15% сланца в сырье (3.2–3.7%). При концентрациях 3 и 6% сланца в смеси коксообразование соизмеримо с количеством кокса, образующимся при термохимической переработке только мазута. По-видимому, при таких концентрациях сланец – лишь инициатор термолиза мазута.

При добавлении в мазут 12% кендырлыкского сланца и последующего ультразвукового воздействия на смесь получают максимальные выходы бензиновой фракции с т. кип. до 180°C – 20.4% и дизельной фракции с т. кип. 180–360°C – 44.9%. При уменьшении добавок сланца до 9% (табл. 1, без УЗВ) суммарный выход бензиновой и дизельной фракции снижается с 59.0 до 50.8% и с 65.3 до 55.2% в случае применения УЗВ (табл. 2).

Таблица 1. Результаты термкрекинга мазута в смеси с различным содержанием сланца без УЗВ (5.0 МПа, 415°С, т 60 мин, автоклав)

Выход продукта	Количество сланца в смеси, мас. %				
	3	6	9	12	15
Получено в расчете на смесь, мас. %:					
Газ	4.9	5.3	5.5	7.8	8.3
Фракция с т. кип. до 180°С	7.1	10.8	13.5	20.0	18.1
Фракция с т. кип. 180–360°С	28.7	31.8	37.3	39.0	37.2
Остаток с т. кип. >360°С	58.4	51.2	42.9	33.2	36.0
Суммарный выход светлых дистиллятов	35.8	42.6	50.8	59.0	55.3
Потери	0.9	0.9	0.8	–	0.4
Содержание кокса на минеральной части сланца, мас. %*	6.2	5.8	3.5	3.4	4.0

*Содержания кокса определяли в лаборатории “Физико-химических способов переработки минерального сырья” Института горного дела имени Д.А. Кунаева (г. Алматы) с использованием термоанализатора *SDT Q-600*.

Таблица 2. Результаты термкрекинга мазута в смеси с различным содержанием сланца после ультразвукового воздействия* (415°С, 5.0 МПа, т 60 мин, автоклав)

Выход продукта	Количество добавок сланца, мас. %				
	3	6	9	12	15
Получено в расчете на смесь, мас. %:					
Газ	6.3	4.8	4.5	6.2	6.8
Фракция с т. кип. до 180°С	11.3	12.5	14.7	20.4	18.9
Фракция с т. кип. 180–360°С	26.7	32.8	40.5	44.9	37.1
Остаток с т. кип. >360°С	55.7	49.9	40.3	28.5	37.2
Суммарный выход светлых дистиллятов	38.0	45.3	55.2	65.3	56.0
Содержание кокса на минеральной части сланца, мас. %	4.3	3.6	3.4	3.2	3.7

*Условия ультразвукового воздействия: 80°С, частота звуковых колебаний 22 кГц, т 25 мин.

Аналогичная картина наблюдается при повышении концентрации сланца в реакционной смеси с 12 до 15% как без применения УЗВ, так и с ультразвуковым воздействием. Уменьшается суммарный выход фракций моторных топлив, соответственно, повышается выход тяжелого остатка с т. кип. выше 360°С и коксообразование (табл. 1 и 2). Объяснение этому явлению, по-видимому, надо искать в развитии реакций рекомбинации, которые начинают протекать более интенсивно из-за увеличения добавленного количества сланца.

Анализ результатов по влиянию температуры на основные показатели термкрекинга (табл. 3 и 4) показывает, что в сопоставимых условиях, независимо от отсутствия или применения ультразвуковой обработки, с ростом температуры процесса наблюдается увеличение выхода бензиновой

фракции, достигая максимальных значений (20.0 и 21.2%) при температуре 415 и 435°С соответственно. Выход фракций т. кип. 180–360°С с ростом температуры от 395 до 415°С увеличивается с 30.8 до 39.0%, а при дальнейшем повышении до 425 и 435°С снижается до значений 31.0 и 23.2% соответственно. По-видимому, при температуре 415°С наиболее интенсивно разлагается органическая масса сланца. Выход фракций, выкипающих при температуре более 360°С, уменьшается в диапазоне температур 395–435°С с 51.9 до 33.9%, причем при 425°С снижается больше, чем при 435°С.

По данным табл. 3 построен график зависимости суммарного выхода светлых дистиллятов от температуры термкрекинга (рис. 1), из которого видно, что суммарный выход светлых дистилля-

Таблица 3. Результаты термокрекинга мазута и смеси мазута с сланцем без УЗВ (5.0 МПа, τ 60 мин, добавка 12% сланца, автоклав)

Выход продукта	Температура, °С					
	395	405	415		425	435
	смесь	смесь	мазут	смесь	смесь	смесь
Получено в расчете на сырье, мас. %						
Газ	3.0	4.4	8.1	7.8	8.7	9.1
Фракция с т. кип. до 180°С	6.2	11.9	13.2	20.0	17.6	21.2
Фракция с т. кип. 180–360°С	30.8	34.9	16.2	39.0	31.0	23.2
Остаток с т. кип. >360°С	60.0	48.8	62.5	33.2	42.7	46.5
Суммарный выход светлых дистиллятов	37.0	46.8	29.4	59.0	48.6	44.4
Содержание кокса, мас. %	2.1	2.5	–	4.0	4.8	5.7

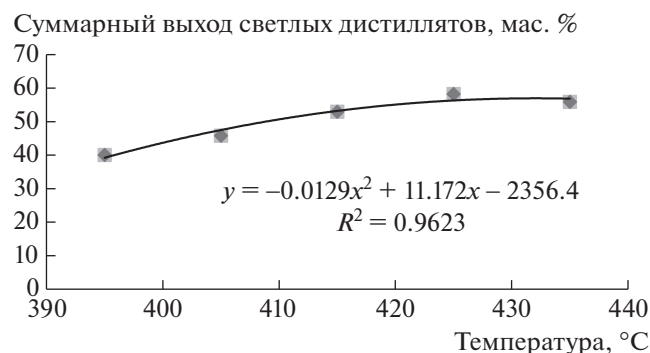
Таблица 4. Влияние ультразвукового воздействия на основные показатели термокрекинга мазута и смеси мазута с сланцем (5.0 МПа, τ 60 мин, добавка сланца 12%, автоклав)*

Выход продукта	Температура, °С					
	395	405	415		425	435
	смесь	смесь	мазут	смесь	смесь	смесь
Получено в расчете на сырье, мас. %						
Газ	8.0	8.2	6.7	8.0	7.8	8.0
Фракция с т. кип. до 180°С	7.6	11.3	15.2	17.5	25.8	29.0
Фракция с т. кип. 180–360°С	32.5	34.5	30.4	36.0	32.5	26.7
Остаток с т. кип. >360°С	51.9	46.0	47.7	39.0	33.9	36.1
Суммарный выход светлых дистиллятов	40.1	45.8	45.6	53.5	58.3	55.7
Содержание кокса, мас. %	2.1	2.6	1.8	3.2	4.1	4.8

*Условия ультразвуковой обработки сырья приведены в табл. 2.

тов имеет полиномиальную зависимость от температуры ($R = 0.9623$).

Важную роль при осуществлении термокрекинга с применением УЗО играет время изотер-

**Рис. 1.** Влияние температуры и УЗВ на суммарный выход светлых дистиллятов при термокрекинге мазута в смеси с 12% кендырлыкского сланца.

мической обработки суспензии мазута и сланца (рис. 2 и 3). Установлено, что осуществление процесса можно ограничить по времени ~60 мин. В этом случае суммарный выход светлых дистиллятов достигает максимума (~65%) при коксообразовании до 4.0%. В сопоставимых условиях процесса сырье, подвергнутое УЗВ, больше превращается в светлые дистилляты по сравнению с сырьем, не подвергавшемся воздействию ультразвука.

Таким образом, при рассмотрении влияния ультразвукового воздействия на термолиз сланцемазутной пасты установлено, что УЗО сырья уменьшает его термическую стабильность и увеличивает выход светлых дистиллятных фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены оптимальные технологические параметры процесса термического крекинга ма-

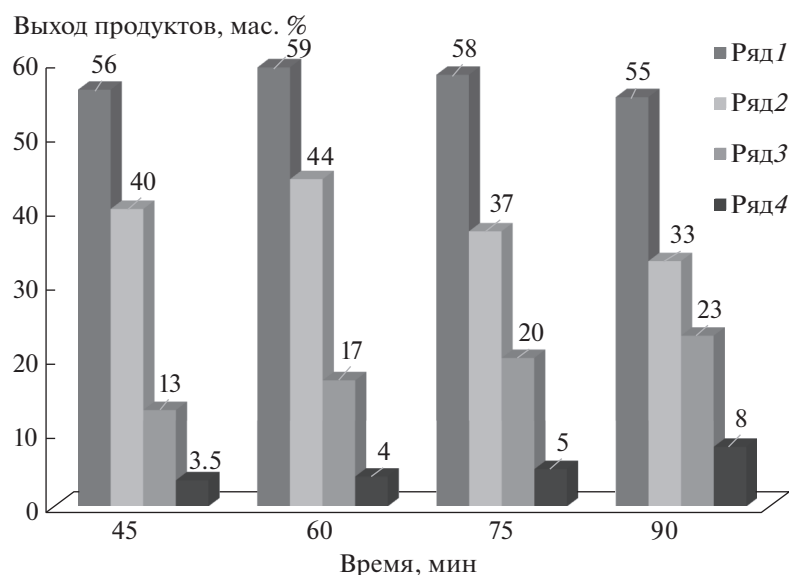


Рис. 2. Влияние времени термообработки на основные показатели термкрекинга мазута со сланцем (425°C, 12% сланца, без УЗВ): 1 – суммарный выход светлых дистиллятов; 2 – дизельная фракция с т. кип. 180–360°C; 3 – бензиновая фракция с т. кип. до 180°C; 4 – кокс.

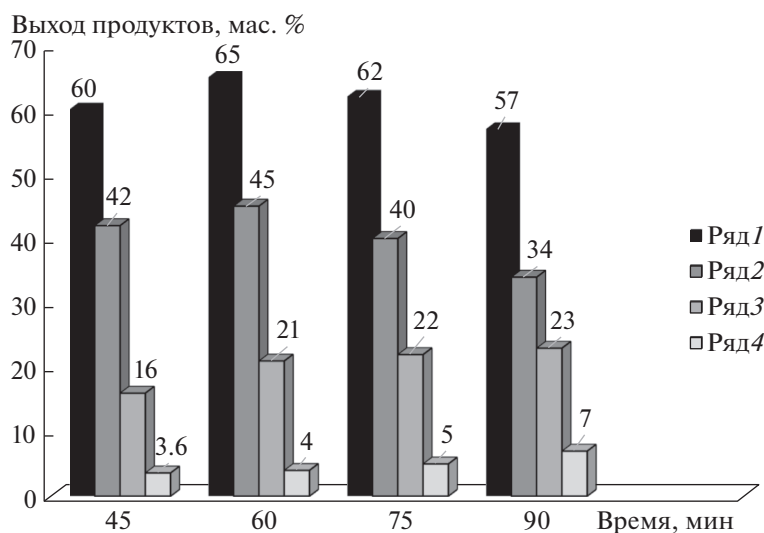


Рис. 3. Влияние времени термообработки на основные показатели термкрекинга мазута с добавками сланца (415°C, 12% сланца) и с применением УЗВ (80°C, частота звуковых колебаний 22 кГц, τ 25 мин): 1 – суммарный выход светлых дистиллятов; 2 – дизельная фракция с т. кип. 180–360°C; 3 – бензиновая фракция с т. кип. до 180°C; 4 – кокс.

зута в смеси с сланцем месторождения Кендырлык (415–425°C, 5 МПа, время изотермической выдержки ~60 мин) и содержание сланца (12–15 мас. %) в реакционной смеси при следующих условиях осуществления ультразвукового воздействия: 80°C, частота звуковых колебаний 22 кГц, τ 25 мин. В принятых условиях суммарный выход светлых дистиллятов составляет 56–65 мас. %, коксообразование – 3.2–3.7%. Установлено, что сланец в количестве 12–15 мас. % является эф-

фективной активирующей добавкой, а образующиеся в процессе коксоподобные продукты откладываются на минеральной части сланца и выводятся из реакционной зоны с жидкими продуктами процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Разработка выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки

Республики Казахстан при проведении прикладных исследований по проекту AP05131550 “Комплексная термомпереработка горючих сланцев и угля”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ставицкая А.В.* Разработка методов окислительно-го модифицирования нефти и продуктов ее переработки. Дис. ... канд. техн. наук. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 135 с.
2. *Хренкова Т.М. Антонова В.М. Никанорова Л.П. Чижевский А.А.* // ХТТ. 1988. № 5. С. 17.
3. *Хренкова Т.М.* Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с.
4. *Хафизов Ф.Ш.* Разработка технологических процессов при использовании волновых воздействий. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Уфа: Уфимск. гос. нефтяной техн. ун-т, 1996. 45 с.
5. *Такаева М.А. Пивоварова Н.А.* // Техн. науки – от теории к практике: Сб. стат. по матер. VI межд. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК, 2012. С. 51.
6. *Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С.* // ХТТ. 2019. № 2. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 2, p. 76. DOI: 10.3103/S036152191902006X] <https://doi.org/10.1134/S0023117719020063>
7. *Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б.* // ХТТ. 2011. № 4. С. 20. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 4, pp. 233. DOI: 10.3103/S0361521911040082]