

УДК 665.632

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

К.В. Чалов¹, Ю.В. Луговой², Э.М. Сульман², Ю.Ю. Косивцов²

Тверской государственный технический университет

¹Кафедра химии и технологии полимеров

²Кафедра биотехнологии, химии и стандартизации

В данной работе представлено исследование процесса пиролиза остатков первичной переработки нефти в присутствии катализаторов на основе природных и синтетических алюмосиликатов. Процесс термодеструкции исследовался в реакторе непрерывного действия. Была определена оптимальная температура деструкции. Для данного вида сырья она составила 600 °С. Среди исследуемых катализаторов наибольшую активность проявили цеолиты. В присутствии H-ZSM-5 наблюдался наибольший выход газообразных и жидких продуктов среди исследуемых катализаторов.

Ключевые слова: термокаталитическая деструкция, нефтяные остатки, пиролиз, мазут, алюмосиликаты

DOI 10.26456/vtchem2019.4.9

Переработка нефти, а также синтез связанных с нефтью продуктов включают образование нефтяных остатков. Нефтяной остаток представляет собой сложную смесь, состоящую в основном из насыщенных и ненасыщенных углеводородов, ароматических углеводородов, смол, асфальтенов и минеральных фракций, которые обуславливают их переменный состав и усложняют их переработку [1].

Нефтедержащие отходы могут быть ценным источником энергии и химических веществ. Среди различных методов термической переработки нефтяных остатков наиболее исследованным являются пиролиз [2, 3], газификация [4, 5], сжигание [6], а также совместный пиролиз [7, 8]. По сравнению с другими методами термической обработки пиролиз имеет ряд преимуществ: низкие температуры процесса (400 - 650 °С), низкая чувствительность к составу сырья и относительная простота оборудования среди термических методов [9, 10]. При термическом разрушении получают ценные газообразные и жидкие продукты, в основном углеводороды [11]. Состав продукта

зависит от природы нефтяного остатка, условий процесса и присутствия катализатора [12].

Экспериментальная часть

В работе исследован процесс каталитического пиролиза нефтяных остатков с использованием в качестве катализатора природных (каолиновая и бентонитовая глина) и синтетических (H-бета-25 и H-ZSM-5) алюмосиликатов. Алюмосиликаты были приобретены у фирмы «Zeolyst International» (США). Также был синтезирован катализатор, представляющий собой смесь бентонитовой глины и цеолита (H-ZSM-5). Катализаторы добавлялись в количестве 10% от массы сырья.

В качестве исходного сырья были использованы образцы кубовых остатков первичной переработки нефти – мазут (плотность при 15 °С – 992 кг/м³; динамическая вязкость при 100 °С – 28 мм²/с).

Исследование процесса пиролиза проводилось на лабораторной установке, состоящей из металлического реактора непрерывного действия, сборников легкой и тяжелой нефтяных фракций, пробоотборника газов и сборника газообразных продуктов. Реактор оснащен шнеком для подачи сырья и контроля времени его нахождения в зоне реакции. Время пребывания сырья в горячей зоне реактора составляло менее 20 секунд. Обогрев реактора осуществлялся электрической печью с терморегулятором, обеспечивающим поддержание температуры в интервале ±5 °С. Температура процесса варьировалась в пределах 500 - 750 °С.

Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла порядка 25 г. Процесс пиролиза нефтяных остатков проводили в инертной атмосфере (азот). В ходе эксперимента фиксировалась скорость выделения газообразных продуктов.

Анализ пиролизных газов проводился методом газовой хроматографии. На хроматографе «Кристаллюкс 4000М», оснащенным пламенно-температурным детектором, определялось содержание углеводородов, а на приборе «Газохром 2000», оснащенным детектором по теплопроводности, определялось содержание оксида и диоксида углерода, азота и водорода. Удельная теплота сгорания газов определялась на специально разработанном анализаторе на основе пламенно-температурного детектора.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены данные массовых выходов газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза. Как видно из представленных данных, при температуре 500°С наблюдается

незначительный выход газообразных продуктов около 5% (масс.) и твердого углеродсодержащего остатка 1% (масс.). Выход легкой нефтяной фракции составляет порядка 22% (масс.). При данной температуре основным продуктом является тяжелая нефтяная фракция, представляющая собой продукт частичного разложения мазута с более низкой вязкостью.

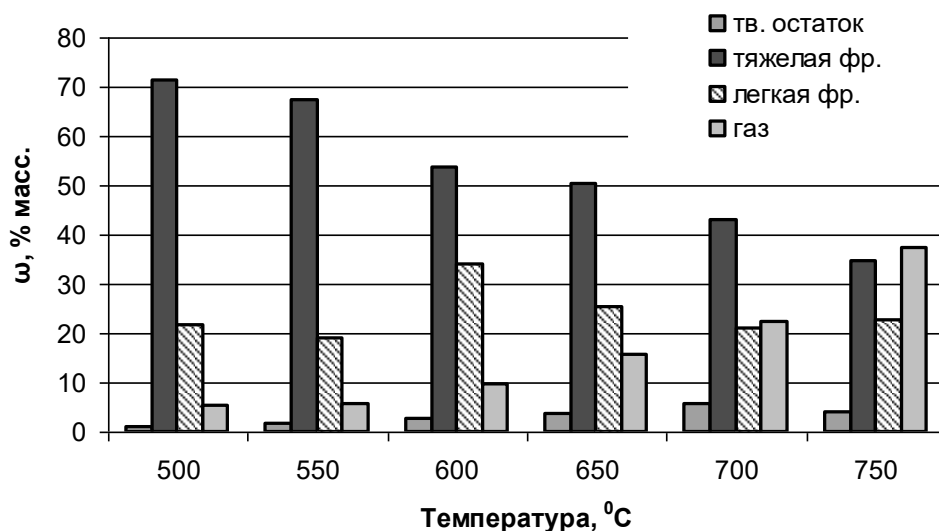


Рис. 1. Зависимость массовой доли продуктов пиролиза нефтяных остатков от температуры процесса

Выход твердого углеродного остатка с ростом температуры увеличивается незначительно. При повышении температуры с 500 до 700°C выход изменяется с 1% до 5% (масс.) и при дальнейшем повышении температуры не изменяется.

При увеличении температуры процесса происходит плавное снижение выхода тяжелой нефтяной фракции во всем исследуемом диапазоне. При температуре 750°C выход тяжелой фракции сокращается в 2 раза по сравнению с температурой 500°C.

Зависимость выхода легкой нефтяной фракции от температуры имеет параболический характер с максимумом при температуре 600°C. При данной температуре выход легкой фракции увеличивается в 1,5 раза по сравнению с выходом при температуре 500°C.

С ростом температуры процесса происходит увеличение выхода газообразных продуктов во всем исследуемом интервале температур. При повышении температуры процесса до 600°C выход газообразных продуктов увеличивается с 5 до 9 % (масс.). При повышении температуры до 750°C выход возрастает до 37% (масс.).

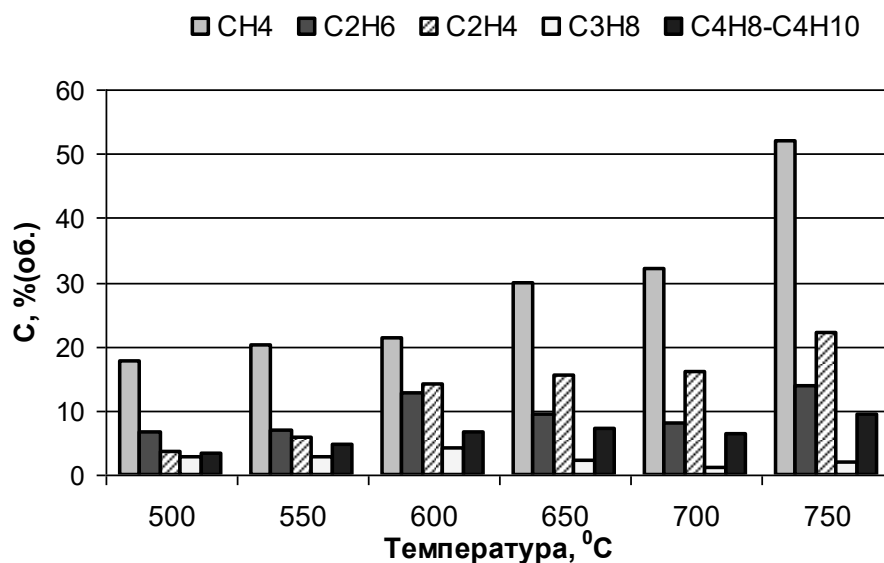
Данные по выходу газообразных продуктов согласуются с данными по объему образующегося пиролизного газа. Исходя из данных таблиц 1, при увеличении температуры до 600°C объем образующихся газов увеличивается в 2 раза по сравнению с объемом при температуре 500°C, а при температуре 750°C – в 5,8 раз.

Анализ газообразных продуктов методом газовой хроматографии показал, что основными компонентами являются предельные и непредельные углеводороды C₁-C₄, водород и азот, являющийся балластным газом. Так как процесс проводился в инертной среде (N₂), то содержание оксида и диоксида углерода фиксировалось в следовых количествах. На рисунке 2 представлена зависимость содержания углеводородов в получаемой газовой смеси от температуры процесса.

Таблица 1
Зависимость объема газообразных продуктов от температуры процесса

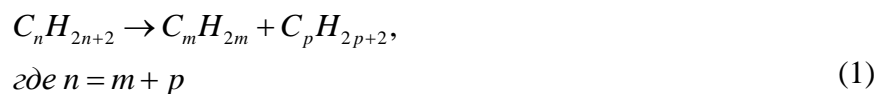
Температура, °C	V, л/г сырья
500	0,05
550	0,06
600	0,10
650	0,14
700	0,21
750	0,29

Согласно полученным данным, с ростом температуры увеличивается содержание углеводородов C₁-C₄ в пиролизном газе во всем исследуемом интервале температур и соответственно снижение содержания азота.



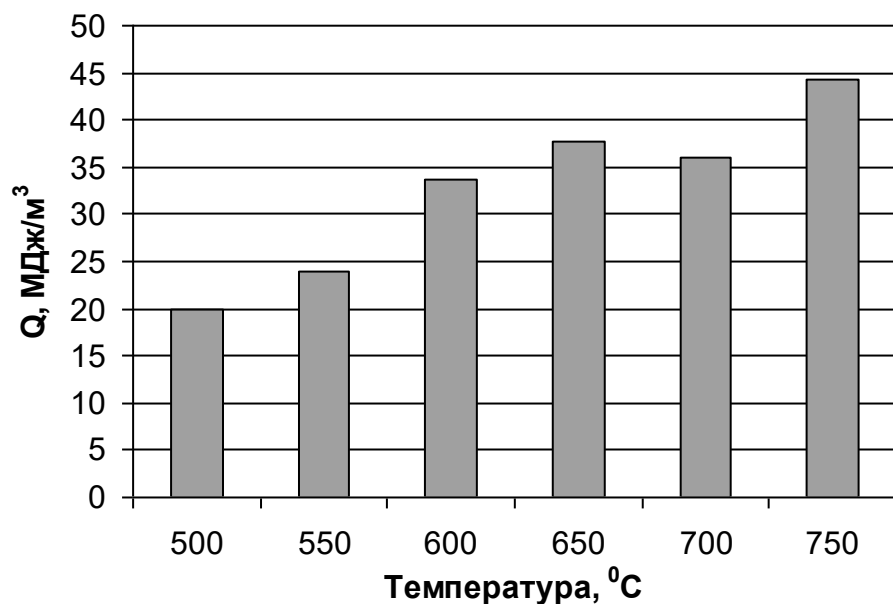
Р и с . 2 . Зависимость объема газообразных углеводородов C₁-C₄ от температуры процесса

Начиная с температуры 600°C наблюдается значительное увеличение содержания непредельных углеводородов (этилена) в газе, что является признаком протекания реакций радикального распада углеводородов по уравнению:



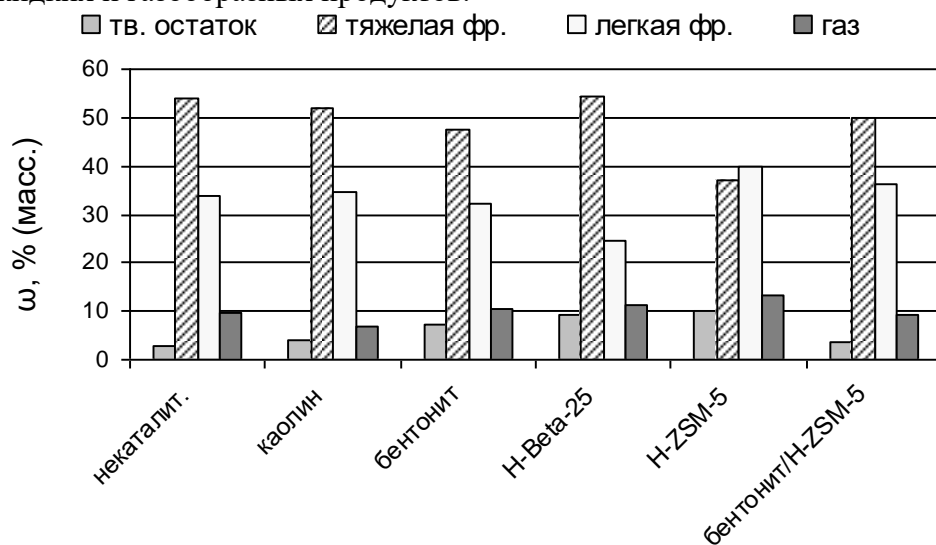
На рисунке 3 представлена зависимость теплоты сгорания пиролизных газов от температуры процесса. С повышением температуры процесса происходит увеличение теплоты сгорания газов, которое связано с повышением содержания горючих компонентов (рис. 2). В интервале температур 600-700 °C теплота сгорания газа изменяется незначительно и составляет порядка 35 МДж/м³.

Таким образом, оптимальная температура процесса пиролиза составляет 600°C. Увеличение температуры не рентабельно, так как незначительно повышается теплота сгорания пиролизных газов, а выход легкой нефтяной фракции снижается.



Р и с . 3 . Зависимость суммарной теплоты сгорания газообразных продуктов пиролиза от температуры процесса

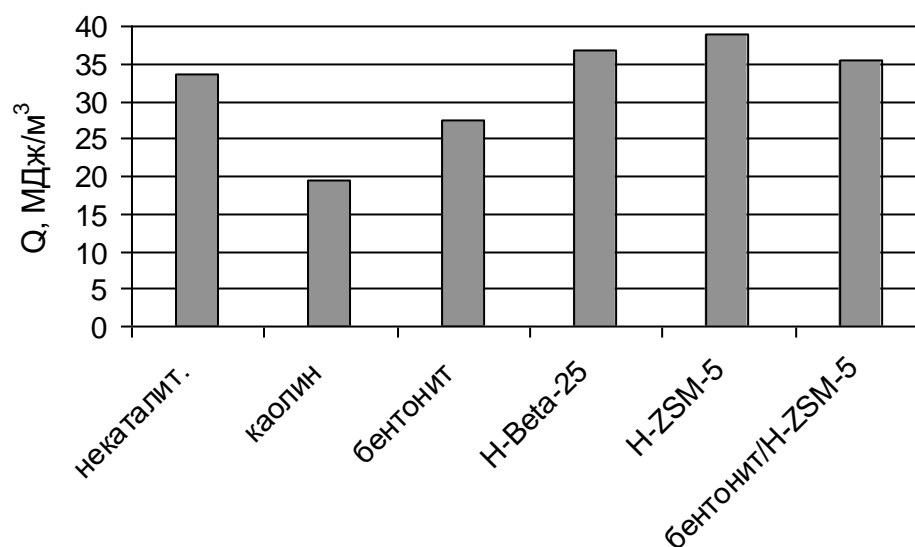
Исследование влияния алюмосиликатов на процессе деструкции нефтяных остатков проводилось при температуре 600°C. На рисунке 4 представлено влияние исследуемых катализаторов выход твердых, жидких и газообразных продуктов.



Р и с . 4 . Зависимость массовой доли продуктов пиролиза от вида используемого катализатора

Все исследуемые катализаторы увеличивали выход твердого углеродного остатка, что свидетельствует об ускорении реакции коксообразования на поверхности алюмосиликатов. Наибольший выход газообразных и жидких продуктов наблюдался в присутствии цеолита H-ZSM-5. Масса газа увеличивалась на 37%, легкой нефтяной фракции на 18% по сравнению с некаталитическим процессом. В присутствии данного катализатора значительно снижается выход тяжелой нефтяной фракции с 54 до 37 % (масс.), которая представляет малую ценность как химическое сырье и топливо. Синтезированный катализатор бентонитовая глина/H-ZSM-5 проявил относительно высокую активность в процессе пиролиза. В его присутствии увеличился выход легкой нефтяной фракции на 8%.

На рисунке 5 представлена зависимость теплоты сгорания пиролизных газов от вида используемого катализатора в процессе. Согласно полученным данным, использование синтетических цеолитов и синтезированного катализатора (bentonite/H-ZSM-5) приводит к увеличению общей теплоты сгорания газообразных продуктов пиролиза. В присутствии H-ZSM-5 образовывались пиролизные газы с наибольшей теплотой сгорания, значение в 1,15 раза больше по сравнению с некаталитическим процессом.



Р и с . 5 . Зависимость суммарной теплоты сгорания газообразных продуктов пиролиза от вида используемого катализатора

Была определена оптимальная температура процесса пиролиза нефтяных остатков – 600°C. Синтетические алюмосиликаты проявили наибольшую активность в процессе термодеструкции нефтяных остатков. Они увеличивали выход газообразных продуктов и легкой нефтяной фракции. Синтезированный катализатор бентонит/ H-ZSM-5. имеет более низкую активность чем цеолит H-ZSM-5. Но его применение увеличивает выход газообразных продуктов и светлых нефтяных фракций по сравнению с некаталитическим процессом. Внесение бентонитовой глины в катализатор снижает его стоимость, что делает каталитический пиролиз с применением синтезированного катализатора более перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (№ 18-08-01139; 19-08-00188)

Список литературы

1. Шпербер Е.Р., Боковикова Т.Н., Шпербер Д.Р. // Научно-технический журнал «Химия и технология топлив и масел». 2011 г. №2. С. 53–56.
2. Lam SS, Liew RK, Jusoh A, Chong CT, Ani FN, Chase HA. // *Renew Sust Energy Rev.* 2016. № 53. P. 741–753.
3. Cheng S, Li A, Yoshikawa K. // *International Journal of Waste Resources.* 2015. № 4. P. 87–93.
4. Moltó J, Barneto AG, Ariza J, Conesa JA. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2013. № 103. P. 167–172.
5. Gai H, Xiao X, Cheng P, Tian H, Fu J. // *Journal of Organic Chemistry.* 2015. № 78. P. 69–78.
6. Yaman S. // *Energy Convers Manage.* 2004. № 45. P. 651–671.
7. Deng S, Wang X, Tan H, Mikulčić H, Yang F, Li Zh, et al. // *Thermochimica Acta.* 2016. № 633. P. 69–76.
8. Lin Y, Liao Y, Yu Zh, Fang Sh, Lin Y, Fan Y, et al. // *Energy Conversion and Management.* 2016. № 118. P. 345–352.
9. Kaminsky W., Zorriquetta I.-J.N. // *J. of Anal. Appl. Pyrol.* 2007 № 79(1-2). P. 368-374.
10. Sulman M., Kosivtsov Yu., Sulman E., Alfyorov V., Lugovoy Yu., Molchanov V., Tyamina I., Misnikov O., Afanasjev A., Kumar N., Murzin D. // *Chem. Eng. J.* 2009. № 154. P. 355–360.
11. AlHumaidan F, Hauser A, Rana M, Lababidi HMS, Behbehani M. // *Fuel.* 2015. № 150. P. 558–564.
12. Barbarias I, Artetxe M, Arregi A, Alvarez J, Lopez G, Amutio M, et al. // *Chemical Engineering Transactions.* 2015. № 43. P. 2029–2034.

STUDY OF THERMOCATALYTIC PROCESSING OF OIL RESIDUES IN THE PRESENCE OF ALUMINOSILICATES

K.V. Chalov¹, Yu. V. Lugovoy ², E.M. Sulman ², Yu.Yu. Kosivtsov ²

Tver State Technical University

¹Department of Chemistry and Technology of Polymers

² Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization

This paper presents a study of the pyrolysis process of residues of primary oil refining in the presence of catalysts based on natural and synthetic aluminosilicates. The process of thermal degradation was investigated in a continuous reactor. The optimal destruction temperature was determined. For this type of raw material, it amounted to 600 ° C. Among the studied catalysts, zeolites showed the greatest activity. In the presence of H-ZSM-5, the highest yield of gaseous and liquid products was observed among the studied catalysts.

Keywords: *thermocatalytic destruction, oil residues, pyrolysis, fuel oil, aluminosilicates*

Об авторах:

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович - к.х.н, доцент кафедры химии и технологии полимеров Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: tschalov_k@mail.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович - к.т.н, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: pn-just@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич - д.т.н, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна - д.х.н, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

Поступила в редакцию 28 октября 2019 г.