

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

С.В. Иванов, аспирант, *С.И. Воробьев, профессор,

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник,

**И.М. Герзелиев, ведущий научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Башикова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,

Москва, 119991 Россия

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Показана принципиальная возможность повышения эффективности процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля его активацией под действием гидродинамической кавитации. Достигнутый эффект заключается в повышении выхода бензина и снижении выхода кокса.

Ключевые слова: вакуумный газойль, активация, кавитация, каталитический крекинг, бензин, кокс.

Увеличение глубины переработки нефти – актуальная задача отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. На стадии первичной переработки для решения этой задачи стремятся увеличить выход дистиллятных фракций при перегонке нефтяного сырья. В исследованиях на эту тему установлено, что предварительная активация сырья под действием гидродинамической кавитации позволяет изменить его фракционный состав. При этом достигаемый эффект зависит от природы сырья. В случае использования прямогонного мазута, выработанного из высокопарафинистой нефти, повышается выход дистиллятных фракций, выкипающих до 480°C, и снижается доля тяжелого остатка [1]. У нефти, обогащенной смолами и асфальтенами, выход низкокипящих (НК – 360°C) дистиллятов снижается при одновременном увеличении содержания разделяемых под вакуумом более высококипящих продуктов [2]. Понижение выхода низкокипящих дистиллятов полностью компенсируется увеличением в составе упомянутых высококипящих продуктов доли вакуумного газойля. Особенно важно отметить, что этот процесс, связанный с одновременным снижением выхода гудрона, не сопровождается деструктивными превращениями [3].

Для увеличения глубины переработки нефти и повышения качества товарных нефтепродуктов используют вторичные термokatалитические процессы [4]. Одним из них является каталитический крекинг, в частности, вакуумного газойля. Роль каталитического крекинга в комплексе деструктивных процессов возрастает при стремлении довести глубину переработки нефти до 85–95%. Основные продукты, получаемые при каталитическом крекинге – высокооктановая бензиновая фракция и газообразные продукты с высоким содержанием изобутана и

олефинов C₃–C₄. Последние служат, в свою очередь, сырьем для процессов нефтехимии и получения алкилатов – высокооктанового компонента товарных автобензинов.

Современные тенденции развития каталитического крекинга связаны с использованием сырья утяжеленного состава за счет повышения температуры конца кипения газойля, отбираемого при перегонке нефти в вакуумной колонне, с 500 до 540–580°C [4]. Результаты, полученные в работе [3], находятся в русле этих тенденций.

Активация углеводородов нефти заключается в образовании свободных радикалов за счет энергии, выделившейся при гидродинамической кавитации. Реакции с участием этих радикалов в зоне действия кавитации, затем вне ее и особенно при последующем термическом воздействии в ходе фракционирования активированных продуктов определяют количественные и качественные характеристики выделенных фракций [1–3].

Цель настоящей работы – установить возможность повышения эффективности термокаталитического превращения нефтяного сырья за счет предварительной активации. Для этого в тестовых экспериментах в процессе каталитического крекинга в качестве сырья использовали активированный образец и образец, не подвергавшийся кавитационной обработке.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный дистиллят, выработанный на ОАО «Московский НПЗ» из смеси нефтей Поволжья, Западной Сибири и Республики Коми.

Активацию сырья за счет действия единичного импульса кавитации, как и в [1–3], осуществляли в дезинтеграторе ДА-1.

На образец гидроочищенного газойля воздействовали единичным импульсом гидродинамической

кавитации, для чего использовали давление сжатия 40 МПа. В качестве катализатора при крекинге использовали микросферический цеолитсодержащий коммерческий катализатор марки REDUXION DMS PNO компании BASF (насыпная плотность 970 кг/м³, удельная поверхность 91 м²/г, средний диаметр пор 10.1 нм). Эксперименты проводили на лабораторной проточной установке с интегральным реактором, предназначенной для проведения научно-практических исследований в области каталитического крекинга, а также для испытаний активности катализаторов крекинга. Процесс вели при атмосферном давлении, температуре 500°C и массовой скорости сырья 7 ч⁻¹. Анализ полученных продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии. Газообразные компоненты анализировали на колонке HP-PLOT/Q

фирмы Varian. Определение состава жидких продуктов проводили по стандарту ASTM D2887.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики газойля до и после кавитационного воздействия.

Все показатели, представленные в табл. 1, указывают на преобладание в ходе кавитационного воздействия процессов, основанных на реакциях присоединения, полимеризации и поликонденсации образовавшихся свободных радикалов. Об этом свидетельствуют увеличение плотности и температуры начала кипения вакуумного газойля, возрастание доли соединений, выкипающих выше 350°C, и повышение температуры их плавления (каплепадения).

Таблица 1. Характеристика гидроочищенного вакуумного газойля

Показатели	Вакуумный газойль	
	Исходный	После воздействия кавитации (Р _{сж} = 40 МПа)
Плотность (20°C), кг/м ³	889.0	896.6
Начало кипения (нк), °C	245	252
Выкипает, % мас.:		
до 350°C	7.7	3.4
350–420°C	34.3	25.2
выше 420°C	57.4	70.4
Потери	0.6	1.0
Итого:	100.0	100.0
Температура каплепадения, °C:		
газойля	26.3	29.0
фракции выше 420°C	31.5	35.0

Известно, что нефтяные фракции, выкипающие выше 350°C, состоят из высокомолекулярных (мол. масса выше 400) соединений парафинового ряда и соединений гибридного (смешанного) строения, а также ароматических углеводородов [5]. Видно, что в результате кавитационной обработки увеличивается доля именно этих фракций, что согласуется с данными работы [2].

В табл. 2 приведены показатели процесса каталитического крекинга вакуумного газойля до и после кавитационной обработки. Видно, что в результате активации выход продуктов каталитического крекинга, выкипающих до 350°C (углеводороды C₃–C₄, бензин, легкий газойль), увеличился суммарно на 7% мас. (10% отн.). Важно отметить, что при этом снизился выход кокса и сухого газа (см. табл. 3). Указанные изменения выходов сухого газа, бензина и кокса при каталитическом крекинге активированного вакуумного газойля позволяют считать, что в сырье за счет кавитационного воздействия снизилось содержание ароматических углеводородов и ароматических колец в соединениях смешанного строения. Это соображение находится в согласии с ранее установленными данными (см. [4, табл. 3.2]), характе-

ризующими изменение показателей крекинга на цеолитсодержащем катализаторе в зависимости от химического состава сырья. Косвенным подтверждением понижения степени ароматичности сырья в результате его кавитационной обработки может служить также и увеличение при крекинге выхода *n*-бутана.

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что увеличение общего выхода газообразных продуктов каталитического крекинга активированного вакуумного газойля связано с повышением выхода углеводородов C₃–C₄. Особенно важно отметить, что при повышении выхода бензина количество других целевых продуктов (пропилена и изобутана) не уменьшилось.

Таким образом, тестовые эксперименты показали принципиальную возможность повышения эффективности процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля его активацией под действием гидродинамической кавитации. Достигнутый эффект связан с изменением фракционного и углеводородного состава сырья при его активации и заключается в повышении выхода бензина и снижении выхода кокса при крекинге.

Таблица 2. Выход продуктов каталитического крекинга, % мас.

Продукты каталитического крекинга	Вакуумный газойль	
	Исходный	Активированный
Газообразные продукты ($C_1-C_4 + H_2$)	15.1	16.4
Бензин ($C_5 - 200^\circ C$)	33.8	38.3
Легкий газойль ($200-350^\circ C$)	21.9	23.2
Тяжелый газойль ($>350^\circ C$), в т.ч.:	23.3	17.0
$350-420^\circ C$	11.6	9.1
выше $420^\circ C$	11.7	7.9
Кокс	5.9	5.1
Итого:	100.0	100.0

Таблица 3. Выход компонентов газообразных продуктов каталитического крекинга, % мас.

Компоненты газообразных продуктов	Вакуумный газойль	
	Исходный	Активированный
Общий выход газа, в т.ч.:	15.1	16.4
Сухой газ ($C_1-C_2 + H_2$), в т.ч.:	2.7	2.5
– водород	0.2	0.2
– метан	1.0	0.9
– этан	0.7	0.7
– этилен	0.8	0.7
Фракция C_3 , в т.ч.:	4.8	5.4
– пропан	1.2	1.3
– пропилен	3.6	4.1
Фракция C_4 , в т.ч.:	7.6	8.5
– изобутан	2.6	2.6
– изобутен	1.0	1.2
– бутен-1	1.4	1.6
– <i>n</i> -бутан	0.4	1.6
– бутен-2 (<i>цис</i> + <i>транс</i>)	2.2	1.1
– бутадиен-1, 3	–	0.4
Сумма углеводородов C_nH_{2n+2}	5.9	7.1
Сумма углеводородов C_nH_{2n}	9.0	9.1

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Тугорский И.А., Казмалы И.К. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 77–84.
2. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Воробьев С.И., Торховский В.Н. Влияние механоактивации на состав нефти и характеристики ее фракции, выкипающей выше $500^\circ C$ // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 40–43.
3. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. О возможности увеличения глубины отбора вакуумных дистиллатов при перегонке нефти за счет предварительной механоактивации // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 48–50.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2-х ч. Ч. 2. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 337 с.
5. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1959. 412 с.

THE APPLICATION OF HYDRODYNAMIC CAVITATION TO INCREASE THE EFFICIENCY OF THE CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GAS OIL

S.V. Ivanov[@], *S.I. Vorobyev, V.N. Torhovsky, **I.M. Gerzeliev

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

** I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia*

*** A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia*

@Corresponding author e-mail: ivanovmitht@gmail.com

The principal possibility of increasing the efficiency of the catalytic cracking of hydrotreated vacuum gas oil by its activation by the action of hydrodynamic cavitation is shown. The achieved effect is to increase the yield of gasoline and to reduce the yield of coke.

Key words: vacuum gas oil, activation, cavitation, catalytic cracking, gasoline, coke.