Торайғыров университетінің хабаршысы
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Вестник Торайгыров университета

Торайғыров университетінің ХАБАРШЫСЫ

Энергетикалық сериясы
1997 жылдан бастап шығады

ВЕСТНИК Торайгыров университета

Энергетическая серия
Издается с 1997 года

ISSN 2710-3420

№ 2 (2021)

Павлодар

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Вестник Торайгыров университета

Энергетическая серия
выходит 4 раза в год

СВИДЕТЕЛЬСТВО
о постановке на переучет периодического печатного издания,
информационного агентства и сетевого издания
№ 14310-Ж
выдано
Министерство информации и общественного развития
Республики Казахстан

Тематическая направленность
публикация материалов в области электроэнергетики,
электротехнологии, автоматизации, автоматизированных и
информационных систем, электромеханики и теплоэнергетики

Подписной индекс – 76136

https://doi.org/10.48081/JBVN5702

Бас редакторы – главный редактор
Кислов А. П.
к.т.н., доцент

Заместитель главного редактора — Талипов О. М., *доктор PhD, доцент*
Ответственный секретарь — Приходько Е. В., *к.т.н., профессор*

Редакция алқасы – Редакционная коллегия

Клецель М. Я., *д.т.н., профессор*
Новожилов А. Н., *д.т.н., профессор*
Никитин К. И., *д.т.н, профессор (Россия)*
Никифоров А. С., *д.т.н., профессор*
Новожилов Т. А., *к.т.н., доцент (Россия)*
Оспанова Н. Н., *к.п.н.,, доцент*
Нефтисов А. В., *доктор PhD, доцент*
Шокубаева З. Ж. *технический редактор*

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели
Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов
При использовании материалов журнала ссылка на «Вестник Торайгыров университета» обязательна

© Торайгыров университет

МРНТИ 61.51.29

https://doi.org/10.48081/CJMH6062

М. А. Сулейменов, У. С. Дюсекенова, А. Байкен
Торайгыров университет, Республика Казахстан, г. Павлодар

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МАЗУТОВ НА КОМПОЗИТАХ ИЗ КАЗАХСТАНСКИХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

В настоящей работе рассматриваются вопросы углубленной переработки нефти с целью получения максимального выхода моторных топлив высокого качества и сырья для нефтехимического синтеза.

В качестве сырья крекинга использовали мазуты товарный и марки М-100.

В работе рассматриваются вопросы крекинга мазута марки М-100 на активированном тайжузгенском цеолите, нарынкольской глине и их композитах. Показано, что из исследованных катализаторов самым активным является тайжузгенский цеолит.

Ключевые слова: нефть, мазут, катализатор, крекинг, фракционный состав, углеводороды, газойль, цеолит.

Введение

Основной тенденцией в развитии мировой нефтеперерабатывающей промышленности является внедрение новых технологий, позволяющих максимально использовать углеводородное сырье для производства высококачественных целевых продуктов. В настоящее время одной из важнейших задач является утилизация отходов нефтепереработки путем каталитической конверсии как нефтезаводских газов, так и тяжелых остатков процессов первичной и вторичной переработки нефти и нефтепродуктов.

Главной задачей углубления переработки нефти является использование в качестве сырья каталитического крекинга остаточных высококипящих фракций. При повышении температуры конца кипения вакуумных дистиллятов снижается расход нефти, а при переходе на мазут, кроме того, сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты за счет исключения вакуумной перегонки мазута. Коксуемость мазута в 30 раз больше, чем у вакуумного газойля, а содержание металлов и расход катализатора в процессе крекинга выше соответственно в 340 и 14 раз, несмотря на меньшую степень

превращения. Большой расход катализатора делает процесс нерентабельным. Поэтому разработка дешевых и доступных катализаторов крекинга нефтяных остатков – одна из актуальных задач создания эффективной технологии данного процесса.

Материалы и методы

Активность композитов из казахстанских природных цеолитов и глин была исследована в процессе крекинга мазутов различных марок: товарного, М-100, Шымкентского завода ПетроКазахстан (ШЗПК) и Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ). Данные по фракционному составу и содержанию серы в этих мазутах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фракционный состав (I) и концентрация серы (II) в исследованных нефтях, мазутах и их фракциях

Фракционный состав	Концентрация, мас.%							
	в мазуте ШЗПК		В мазуте М-100		в товарном мазуте		в мазуте ПНХЗ	
	углеводородов фракции	серы	углеводородов фракции	серы	углеводородов фракции	серы	углеводородов фракции	серы
исходный мазут	100,0	0,5	100,0	0,7	100,0	2,1	100,0	2,7
бензин	0,6	-	0,3	-	0,5	-	0,3	-
легкий газойль	25,3	0,2	41,1	0,4	15,0	-	40,9	-
вакуумный газойль	35,9	0,6	18,4	1,3	44,8	-	23,1	-
тяжелый остаток	37,7	0,5	39,3	0,7	39,7	-	34,8	-
потери	0,5	-	0,9	-	0	-	0,9	-

Из таблицы 1 видно, что мазут ШЗПК и марки М-100 относятся к сернистым, а мазуты товарный и ПНХЗ являются высокосернистыми. Несмотря на то, что исходные нефти предварительно подвергались отгонке светлых фракций, в полученных после нее мазутах имеются остаточные количества бензина и керосино-газойлевой фракции. По содержанию остаточного легкого газойля они располагаются в ряд: мазут товарный < мазут ШЗПК< мазут ПНХЗ ≤ мазут М-100. Различие в углеводородном составе и содержании серы должно влиять на закономерности каталитического крекинга вышеперечисленных мазутов. В следующем разделе приведены результаты, полученные при крекинге малосернистых мазутов.

Результаты и обсуждение: Каталитический крекинг малосернистых мазутов. Как показывает ИК-спектральный анализ мазута ШЗПК (рисунок 1, кривая 1), в его состав входят парафиновые углеводороды нормального строения. Полосы поглощения в области 2920 и 2840 $см^{-1}$ указывают на валентные колебания *CH*-связи, а в области 1450-1360 $см^{-1}$ – относятся к d *CH*-

связи; п.п. при 700 $см^{-1}$ вызвана колебаниями связи в углеводородной цепочке $(CH_2)_n$ – групп. Слабые полосы при 3030 и 1590 $см^{-1}$ указывают на наличие в мазуте незначительного количества олефиновых углеводородов. По-видимому, они образовались в процессе получения мазута при термической разгонке исходной нефти.

Состав всех исследованных фракций идентичен составу исходного мазута, однако интенсивность полос, соответствующих колебаниям двойной >*C*=*C*< связи, немного увеличивается. Как видно из рисунка 1, в ИК-спектрах легкого и вакуумного (кривые 2 и 3) дистиллятов наблюдаются п.п. n*C*=*C* и d *C*=*C*, соответственно при 1640 и 900 $см^{-1}$. Усиление интенсивности п.п. и появление новой в области 900 $см^{-1}$ в спектрах, снятых для легкого и вакуумного газойлей, обусловлено дополнительным образованием олефиновых углеводородов за счет дегидрирования парафиновых при повторной термической обработке в ходе фракционной разгонки мазута.

По данным ИК-спектрального анализа фракций мазута М-100 (рисунок 9) в их состав, наряду с алканами нормального строения, в отличие от мазута ШЗПК, входит значительное количество олефиновых и ароматических углеводородов. О наличии олефинов свидетельствуют сильные п.п. при 3080-3050 $см^{-1}$ в спектрах бензина и двух фракций легкого газойля (кривые 1-3), а также полоса средней интенсивности для тяжелого газойля (кривая 4). Кроме того, о снижении концентрации олефинов с повышением температурного интервала выкипания фракций свидетельствует уменьшение интенсивности п.п. при 1640 и 900 $см^{-1}$. Ароматические углеводороды также концентрируются в легких фракциях, т.к. интенсивность п.п. при 1700 и 1600-1580 $см^{-1}$ уменьшается при переходе от бензина к легкому газойлю (185-340 °С), а в спектрах для фракции 340°С.

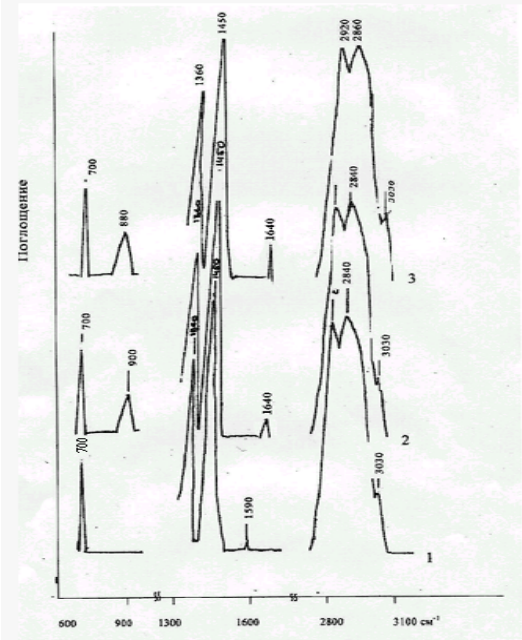


Рисунок 1 – ИК-спектры мазута ШЗПК и его фракций

Обозначение кривых: исходный мазут (1); легкий газоль (2); тяжелый остаток (3).

350°С и тяжелого газойля п.п. при 1700 и 1620 $см^{-1}$ нет. Основную массу во всех фракциях составляют алифатические углеводороды с характерными для деформационных колебаний этих молекул п.п. при 1480-1380 и 980-700 $см^{-1}$. Таким образом, углеводородный состав мазута М-100 существенно отличается от состава мазута ШЗПК.

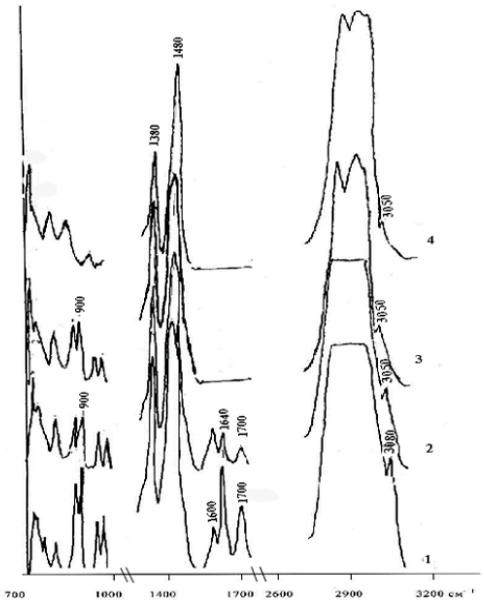


Рисунок 2 – ИК-спектры фракций мазута М-100

Обозначения кривых: бензин (1); легкий газойль (185-340°С) (2); легкий газойль (340-350°С) (3); вакуумный газойль (4).

Мазут марки М-100 подвергался крекингу на активированном тайжузгенском цеолите, нарынкольской глине и их композитах в инертной среде и в присутствии в реакторе добавок воздуха (таблица 2).

Таблица 2 – Выход продуктов крекинга мазута М-100 в 0,2 %-ных суспензиях цеолитсодержащих композитов ($w_{сусп.}$=1,0час$^{-1}$, Т=470°С)

Содержание цеолита в композите, мас.%	Выход продуктов крекинга, мас.%							Итого
	газ	бензин	Легкий газойль 185-340°С	легкий газойль 340-350°С	общее количество легкого газойля	тяжелый остаток	Потери	
В инертной атмосфере								
0	2,0	1,7	14,8	11,4	26,2	71,0	0	100,9
5	1,6	1,8	30,4	19,6	50,0	46,8	0	100,2
10	1,1	1,2	37,8	16,0	53,8	42,8	1,1	100,0

14	1,4	0,9	51,6	19,8	71,4	27,1	0	100,8
20	0,9	0,8	32,3	11,1	43,4	55,2	0	100,3
50	1,3	0,9	28,7	8,8	37,5	59,9	0,4	100,0
80	0,9	0,9	25,2	5,3	30,5	67,6	0,1	100,0
100	0,8	0,8	20,3	3,1	23,4	73,9	1,1	100,0
При подаче воздуха (w =0,15 $час^{-1}$)								
0	2,8	2,0	21,7	12,2	33,9	62,2	0	100,9
5	1,9	1,2	32,6	16,2	48,8	48,4	0	100,3
10	0,9	0,9	47,6	13,3	60,9	37,5	0	100,2
13	1,2	1,1	48,4	28,8	77,2	20,3	0,2	100,0
14	0,8	1,1	52,5	33,2	85,7	11,9	0,5	100,0
15	1,1	1,1	46,2	21,6	67,8	29,9	0,1	100,0
20	1,3	1,3	37,9	16,2	54,1	42,7	0,6	100,0
50	1,3	1,1	33,7	9,9	43,6	53,5	0,5	100,0
80	1,4	1,0	28,6	7,9	36,5	60,8	0,3	100,0
100	1,1	0,9	26,1	5,9	32,0	65,6	0,4	100,0

Оптимальным по выходу легкого газойля при крекинге, как в инертной среде, так и в присутствии микроколичеств воздуха является композит, содержащий 14 мас.% тайжузгенского цеолита, активированного ионным обменом в растворе хлоридов аммония и лантана. Следует отметить, что композит данного состава проявлял максимальную активность также при окислительном крекинге вакуумного дистиллята жетыбайской нефти. Для всех катализаторов, независимо от их состава, введение в реакционную зону добавок воздуха увеличивает выход светлых продуктов. Это свидетельствует об инициировании процесса крекинга содержащимся в воздухе кислородом.

Для выяснения влияния соотношения компонентов в катализаторах на их активность были определены химический (таблица 3) и фазовый (таблица 4) составы исходных активированного цеолита, глины и их композитов, сняты дериватограммы (таблица 3) и ИК-спектры (рисунки 1-2) всех исследованных образцов.

Таблица 3 – Химический состав катализаторов по данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

Химический состав	Нарынкольская глина	14 %-ный цеолитсодержащий композит	20 %-ный цеолитсодержащий композит	Активированный тайжузгенский цеолит
SiO_2	37,95	39,98	47,28	68,02
CaO	20,45	19,79	15,14	1,94
Al_2O_3	8,49	9,97	11,51	14,28

MgO	6,10	6,27	4,61	1,41
Fe_2O_3	4,07	3,77	4,01	1,76
K_2O	1,91	2,29	3,16	4,47
Na_2O	1,10	<0,50	0,55	1,08
TiO_2	0,44	0,23	0,45	0,29
P_2O_5	0,11	0,13	0,11	0,03
MnO	0,09	0,15	0,11	0,06
потери при прокаливании	19,47	17,43	13,52	7,04
La	0	0,20	0,20	0,24
итого	100,18	100,31	100,65	100,62

Выводы

Как видно из таблицы 3, соотношение SiO_2 / Al_2O_3 в тайжузгенском цеолите равно ≈5, а в 14 и 20 %-ных композитах ≈4. В целом соотношение оксидов в катализаторах изменяется пропорционально их концентрации в исходных компонентах и доле этих компонентов в исследованных композитах. Результаты анализов образцов (таблицы 1-3) хорошо совпадают между собой по основным соединениям, содержащимся в природных компонентах и композитных катализаторах.

Список использованных источников

1 **Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Шаботкин И.Г.** Основные закономерности в составе и строении высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей и битумов // Нефтехимия. –1996.- Т. 36, №1.- С. 3-9.

2 **Жубанов К.А., Ибрашева Р.Х., Туремуратова Г.Т., Гаджиев Р.А.** Влияние условий процесса на маршрут каталитического крекинга вакуумных дистиллятов Жетыбайской нефти // Изв. МН и ВО РК, НАН РК.- 1999.- №3.- С. 92-96.

3 **Хаджиева С.Н.** Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах.- М., 1982.- 280 с.

4 **Akimoto M., Ichikawa K., Echigoya E.** Kinetic and adsorption studies on vapor-phase catalytic oxidation of olefine over silver. J.Catal. - 1982.- 76, No.2, p.333-334.

5 **Katada Naonobu, Kageyama Yasuyoshi, Niwa Miki.** Acidic property of Y- and mordenitetype zeolites with high aluminium concentration under dry conditions // J. Phys. Chem.- 2000.- Vol. 104, № 31.- P. 7561-7564.

References

1 **Kamyanov V. F., Gorbunova L. V., Shabotkin I.G.** Osnovnye zakonomernosti v sostave i stroenii vysokomolekulyarnyh komponentov tyazhelyh neftej i bitumov [Basic regularities in the composition and structure of high-molecular components of heavy oils and bitumens] [Text] // Neftekhimiya. –1996.- T. 36, №1.- S. 3-9.

2 **Zhubanov K.A., Ibrasheva R.H., Turemuratova G.T., Gadzhiev R.A.** Vliyanie uslovij processa na marshrut kataliticheskogo krekinga vakuumnyh distillyatov ZHetybajskoj nefti [Influence of process conditions on the route of catalytic cracking of vacuum distillates of Zhetybai oil] [Text] // Izv. MN i VO RK, NAN RK.- 1999.- №3.- S. 92-96.

3 **Hadzhieva S.N.** Kreking neftyanyh frakcij na ceolitsoderzhashchih katalizatorah [Cracking of petroleum fractions on zeolite-containing catalysts] [Text]- M., 1982.- 280 s.

4 **Akimoto M., Ichikawa K., Echigoya E.** Kinetic and adsorption studies on vapor-phase catalytic oxidation of olefine over silver. J.Catal. - 1982.- 76, No.2, p.333-334.

5 **Katada Naonobu, Kageyama Yasuyoshi, Niwa Miki.** Acidic property of Y- and mordenitetype zeolites with high aluminium concentration under dry conditions // J. Phys. Chem.- 2000.- Vol. 104, № 31.- P. 7561-7564.

Материал поступил в редакцию 12.06.21.

**М. А. Сулейменов, У. С. Дюсекенова, А. Байкен*
Торайғыров университеті, Қазақстан Республикасы, Павлодар қ.;
Материал 05.04.21 баспаға түсті.

ҚАЗАҚСТАНДЫҚ ТАБИҒИ АЛЮМОСЛИКАТТАРДАН ЖАСАЛҒАН КОМПОЗИТТЕРДЕГІ МАЗУТТАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ КРЕКИНГІ

Бұл жұмыста жоғары сапалы мотор отындары мен мұнай-химия синтезі үшін шикізаттың максималды шығымын алу үшін мұнайды терең өңдеу мәселелері қарастырылады.

Крекинг шикізаты ретінде тауарлық мазуттар мен М-100 маркалары пайдаланылды.

Жұмыста белсендірілген Тайжүзген цеолитіне, Нарынқол сазына және олардың композиттеріне М-100 маркалы мазутты крекинг мәселелері қарастырылады.

Зерттелген катализаторлардың ішіндегі ең белсендісі тайжузген цеолиті екендігі көрсетілген.

Кілтті сөздер: мұнай, мазут, катализатор, крекинг, фракциялық құрамы, көмірсутектер, газойль, цеолит.

**M. A. Suleimenov, U. S. Dyussekenova, A. Baiken*
Toraighyrov University,
Republic of Kazakhstan, Pavlodar;
Material received on 05.04.21.

CATALYTIC CRACKING OF FUEL OIL ON COMPOSITES FROM KAZAKHSTAN NATURAL ALUMINOSILICATES

This paper deals with the issues of in-depth oil refining in order to obtain the maximum yield of high-quality motor fuels and raw materials for petrochemical synthesis.

Commercial fuel oil and M-100 grade fuel oil were used as cracking raw materials.

The paper deals with the issues of cracking of M-100 fuel oil on activated Taizhuzgen zeolite, Narynkol clay and their composites. It is shown that Taizhuzgen zeolite is the most active of the studied catalysts.

Keywords: crude oil, fuel oil, catalyst, cracking, fractional composition, hydrocarbons, gas oil, zeolite.

Теруге 12.06.2021 ж. жіберілді. Басуға 24.06.2021 ж. қол қойылды.
Электрондық баспа
6,28 Mb RAM
Шартты баспа табағы 15,2. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.
Компьютерде беттеген: А. Р. Омарова
Корректор: А. Р. Омарова
Тапсырыс № 3792

Сдано в набор 12.06.2021 г. Подписано в печать 24.06.2021 г.
Электронное издание
6,28 Mb RAM
Усл. печ. л. 15,2. Тираж 300 экз. Цена договорная.
Компьютерная верстка: А. Р. Омарова
Корректор: А. Р. Омарова
Заказ № 3792

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған
«Торайғыров университет»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы
140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы
«Торайғыров университет»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы
140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.
8 (7182) 67-36-69
E-mail: kereku@tou.edu.kz
www.vestnik-energy.tou.edu.kz