

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Черноусов Євген Юрійович



УДК 66.012:665.64

**ДЕСТРУКТИВНА ПЕРЕРОБКА ВУГЛЕВОДНЕВОЇ  
СИРОВИНИ В НЕОРГАНІЧНИХ РОЗПЛАВАХ**

*05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастільних матеріалів*

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Східноукраїнському національному університеті імені Володимира Даля Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор,  
заслужений діяч науки і техніки України  
**Глікін Марат Аронович,**  
Східноукраїнський національний університет імені  
Володимира Даля, завідувач кафедри технології  
органічних речовин, палива і полімерів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Пиш'єв Сергій Вікторович,**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
професор кафедри хімічної технології переробки  
нафти та газу

кандидат технічних наук, доцент  
**Черняк Лариса Миколаївна,**  
Національний авіаційний університет,  
доцент кафедри екології

Захист відбудеться « 8 » квітня 2016 року о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий « 4 » березня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07  
д.т.н., професор



Б.О. Дзіняк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день процес термічного крекінгу втратив промислове значення внаслідок низької якості одержуваних продуктів і проблем, пов'язаних з високою коксівністю сировини. Більш досконалим процесом є каталітичний крекінг, в якому вирішена проблема утворення коксу і досягаються високі виходи бензинів з низьким вмістом ненасичених вуглеводнів. Однак процес каталітичного крекінгу технологічно складний. Підвищене утворення продуктів ущільнення робить неможливим переробку нафтових залишків термічним крекінгом, а каталітичним – тільки після їх підготовки. Більшість існуючих установок термічного крекінгу переведені на режим вісбрекінгу. В якості сировини використовуються залишкові фракції: переважно, гудрон, рідше – мазут. Вісбрекінг проводять в більш «м'яких» умовах в порівнянні з термічним крекінгом, що пов'язано з проблемами відкладання коксу в реакційному обладнанні. Призначення процесу вісбрекінгу – зниження в'язкості котельного палива або підготовка сировини для подальшої переробки.

Проведення вісбрекінгу в «жорстких» умовах при підвищеній температурі і малому часі контакту дозволить збільшити глибину переробки сировини і вихід світлих нафтопродуктів, а відсутність необхідності попередньої підготовки сировини – спростити технологічне оформлення процесу і знизити енерговитрати. При цьому підвищення якості продуктів вісбрекінгу до рівня, що можна зіставити з якістю продуктів каталітичного крекінгу, призведе до підвищення техніко-економічних показників і загальної ефективності установок вісбрекінгу.

Багато в чому цього можна досягти при проведенні деструктивних перетворень вуглеводнів в середовищі неорганічних розплавів. Комплексне вивчення і розвиток технології переробки вуглеводневої сировини в неорганічних розплавах з метою інтенсифікації існуючих термодеструктивних процесів і, зокрема, вісбрекінгу мазуту викликає наукову і практичну зацікавленість і визначає актуальність теми дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася відповідно до науково-дослідного напрямку кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля «Хімічні перетворення в розплавлених середовищах» в рамках науково-дослідної роботи «Деструктивна переробка вуглеводневої сировини в неорганічних розплавах» (№ держ. реєстрації 0114U005515).

**Мета роботи і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розвиток основ технології та інтенсифікація процесів деструктивної переробки вуглеводневої сировини в неорганічних розплавах.

Для реалізації зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- аналіз попередніх досліджень з метою визначення найбільш перспективних напрямів розвитку теорії і практики хімічних перетворень вуглеводнів в неорганічних розплавах і підбору розплавів з необхідними властивостями;
- визначення основних керуючих параметрів, встановлення зв'язків між ними і визначення їх оптимальних значень для розроблювального процесу деструктивної переробки вуглеводневої сировини різного складу;

– вивчення кінетики хімічних перетворень вуглеводнів в хлоридних розплавах;

– дослідження окиснювальної регенерації розплаву і оцінка можливості роботи реактора в автотермічному режимі;

– розробка конструкції дослідно-промислового реактора і принципової технологічної схеми вісбрекінгу мазуту з підвищенням виходу світлих нафтопродуктів високої якості.

*Об'єкт дослідження* – перетворення вуглеводнів в розплавах неорганічних речовин.

*Предмет дослідження* – технологія деструктивної переробки вуглеводневої сировини різного складу в хлоридних і металевих розплавах.

*Методи дослідження* – експериментальні дослідження деструктивних перетворень вуглеводнів на проточній установці; визначення складу і властивостей сировини і продуктів реакції методами хроматографії; фракціонування рідких продуктів методом атмосферної розгонки; визначення розмірів твердих продуктів методом електронної мікроскопії; визначення хімічного складу зразка розплаву методом рентгенофлуоресцентного аналізу; фізичне і математичне моделювання розроблюваного процесу.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у вдосконаленні та розвитку технології деструктивних перетворень вуглеводневої сировини в середовищі каталітично активного розплаву хлоридів металів. На основі проведених досліджень вперше:

– встановлено каталітичний вплив хімічного складу розплаву на якість і вихід продуктів термічної деструкції сировини різного хімічного і фракційного складу: мазуту, сирої нафти, прямогонного бензину і n-гексану;

– запропонована математична модель досліджуваного процесу, яка з похибкою до 10 % описує експериментальні значення швидкості хімічної реакції і

має вигляд 
$$r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{6}{d_n}\right)^{0,93} \cdot [RH] \cdot [kat]^m \cdot [C]^n$$
 і в яку включені параметри,

характерні для хімічних перетворень в розплавлених середовищах – концентрація вуглеводнів, які знаходяться у розплаві, і відношення площі контакту до об'єму парів вуглеводнів;

– показано, що в умовах взаємодії сировини з розплавом в бульбашковому режимі барботажу зміна витрати сировини не впливає на склад і вихід продуктів;

– визначені оптимальні параметри для переробки вуглеводневої сировини з максимальним виходом рідких продуктів: температура ~ 500 °С, час контакту – 0,15-0,20 с, розплав – суміш NaCl–ZnCl<sub>2</sub> або KCl–ZnCl<sub>2</sub> евтектичного складу, діаметр бульбашок парів вуглеводнів – до 2 мм;

– отримано ступінь регенерації розплаву 99,1 % при окиснювальній регенерації хлоридних розплавів киснем повітря.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в розробці основ технології вісбрекінгу мазуту в розплаві хлоридів металів при атмосферному тиску з підвищенням глибини переробки і виходу світлих нафтопродуктів.

При вісбрекінгу мазуту отримано вихід світлих нафтопродуктів 19,0-29,4 %. Вміст жирних вуглеводневих газів складає більше 60 % від загальної кількості газоподібних продуктів. В складі одержуваної бензинової фракції міститься до 32,7 % ізопарафінів, а її октанове число становить 75-90 пунктів за дослідницьким методом і 69-86 пунктів за моторним методом, що за умови знесірчення дає змогу використовувати її як високоякісний компонент для виробництва бензинів відповідно до ДСТУ 4839:2007. В'язкість одержуваного котельного палива нижча в 3,2 рази в порівнянні з в'язкістю вихідного мазуту. При утворенні твердих коксоподібних продуктів на рівні не нижче 6 % на вихідну сировину показана можливість організації роботи трьохзонного реактора в автотермічному режимі з компенсацією теплових втрат в зоні реакції за рахунок нагріву циркулюючого розплаву в зоні окиснення внаслідок випалу (окиснення) твердих коксоподібних продуктів киснем повітря. Проведення процесу вісбрекінгу мазуту в розплаві дозволяє істотно знизити споживання основних енергоресурсів (до 39 %).

Результати досліджень використані при розробці проектно-конструкторської документації в ПрАТ «Хімпроект» (м. Сєверодонецьк, Україна) для створення дослідної установки.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних даних, розробці методики проведення експериментальних досліджень, отриманні всіх експериментальних даних, їх математичній обробці і теоретичному обґрунтуванні. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Постановка мети і задач досліджень, аналіз та обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником та іншими фахівцями.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертаційної роботи були представлені на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: VI і VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2013, 2015 рр.); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2014 р.); V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014 р.); XVI, XVII і XVIII Міжнародна науково-технічна конференція «Технологія» (м. Сєверодонецьк, 2013, 2014, 2015 рр.); Всеукраїнська науково-практична конференція «Майбутній науковець» (м. Сєверодонецьк, 2013, 2014 рр.).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 16 наукових праць, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях України, з них 2 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз, та 9 тез доповідей конференцій.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, основної частини (4 розділи), висновків, списку використаної літератури (148 найменувань) і 2 додатків, містить 33 рисунка і 24 таблиці. Повний обсяг дисертації 152 сторінки; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаної літератури і додатки – 44 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми роботи, визначено мету та основні задачі, сформульовані наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, вказана інформація про дисертацію.

**Перший розділ** присвячений аналізу інформації, наявної в науково-технічній літературі, за темою дисертації. Висвітлено основні проблеми та перспективи розвитку існуючих термодеструктивних процесів. Представлена характеристика неорганічних розплавів та проаналізовано їх фізико-хімічні властивості. Визначено основні переваги та недоліки проведення хімічних перетворень в розплавах, виявлені найбільш важливі технологічні аспекти. Розглянуто можливий механізм хімічних перетворень вуглеводнів в розплаві хлоридів металів. Обґрунтовано доцільність дослідження та сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

В якості найбільш ефективних розплавів для досліджуваного процесу обрані хлориди металів LiCl, KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CuCl, ZnCl<sub>2</sub> і FeCl<sub>3</sub> та метали Pb і Sn. Склад хлоридних розплавів відповідає бінарним евтектичним сумішам, які мають оптимальні фізико-хімічні властивості: високу теплоємність і теплопровідність; відносно невисокі значення густини і коефіцієнта в'язкості; можливу каталітичну активність в деструктивних реакціях та ін.

У **другому розділі** наведена характеристика сировини, описані методики проведення експериментальних досліджень та обробки отриманих даних. Наведено схеми лабораторної установки і реактора. За допомогою фізичного моделювання розроблено методику визначення часу контакту і поверхні розділу фаз в умовах процесу. Проведено аналіз відтворюваності експериментальних даних. Максимальна відносна похибка при проведенні паралельних експериментів не перевищує 3,9 %.

Сира західносибірська нафта та мазут, що використовувалися в експериментальних дослідженнях в якості сировини, були отримані на Лисичанському нафтопереробному заводі (ПрАТ «ЛИНИК»).

У **третьому розділі** наведені результати експериментальних досліджень.

Результати експериментів з визначення впливу температури в інтервалі 400-600 °С на склад і вихід продуктів переробки мазуту в розплаві NaCl–ZnCl<sub>2</sub> при висоті шару розплаву (h=40 мм) і об'ємній швидкості подачі сировини (Q=12,6 год<sup>-1</sup>) представлені на рис. 1.

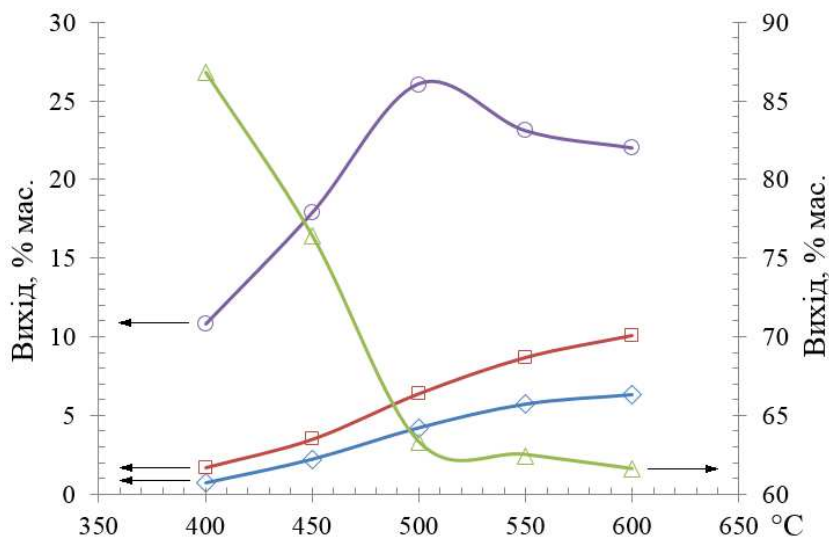


Рис. 1. Залежність виходу продуктів переробки мазуту в розплаві NaCl–ZnCl<sub>2</sub> від температури. Вміст світлих нафтопродуктів у вихідному мазуті – 2,4 %.

- ◆ Газы
- Світлі нафтопродукти
- ▲ Газойлева фракція
- Тверді продукти

Аналізуючи залежність виходу світлих нафтопродуктів (фракція до 350 °С), на графіку можна виділити дві області: зростання виходу з 10,8 до 26,1 % в інтервалі 400-500 °С, і зниження виходу з 26,1 до 22,0 % при підвищенні температури до 600 °С. Газойлева фракція являє собою суміш рідких вуглеводнів, які википають вище 350 °С. Її вихід стрімко знижується до 500 °С з 86,8 до 63,3 % і залишається приблизно на одному рівні до 600 °С. Вміст твердих продуктів і газів в продуктах реакції з підвищенням температури зростає і при 600 °С становить 10,1 і 6,3 % відповідно. В інтервалі 400-600 °С склад газів змінюється незначно і відповідає наступному, % мас.:  $H_2$  – 0,7-1,0;  $CH_4$  – 8,1-12,4;  $C_2H_4$  – 7,3-10,5;  $C_2H_6$  – 8,6-11,1;  $C_3H_6$  – 14,2-16,0;  $C_3H_8$  – 8,8-11,0;  $n-C_4H_8$  – 13,5-15,9;  $n-C_4H_{10}$  – 4,3-5,4;  $i-C_4H_8$  – 3,8-5,3;  $i-C_4H_{10}$  – 16,8-19,7.

До ~ 500 °С вихід світлих нафтопродуктів стрімко зростає прямопропорційно збільшенню глибини перетворення мазуту, головним чином, за рахунок зниження виходу газойлевої фракції. При 500-550 °С переважаючими стають реакції утворення газів та твердих продуктів як з газойлевої фракції, так і частково з бензинової та дизельної. При підвищенні температури до 600 °С різко збільшується вихід газів і твердих продуктів. При цьому зниження виходу газойлевої фракції стає незначним у порівнянні з інтервалом 400-500 °С, а гази і тверді продукти, ймовірно, утворюються з вуглеводнів світлих фракцій, що призводить до зниження їх виходу.

Для організації роботи реактора в автотермічному режимі в результаті переробки сировини в розплаві повинна знаходитися необхідна мінімальна кількість вуглеводневого залишку. При 400-450 °С в лабораторному реакторі крім твердих продуктів залишається значна кількість газойлевої фракції, що призводить до явного надлишку навіть при короткочасній експлуатації лабораторної установки. При 500 °С і вище газойлева фракція в реакторі практично не виявляється, а вуглеводні, що залишилися, представлені, головним чином, твердими продуктами. При цьому помітно знижується їх вміст в розплаві до 6,4 %.

Час контакту сировини з розплавом ( $\tau$ ) значно впливає на склад і вихід продуктів. Залежність виходу основних продуктів, отриманих при деструктивній переробці мазуту в розплаві  $KCl-ZnCl_2$  при 500 °С і  $Q=12,6 \text{ год}^{-1}$  наведено на рис. 2.

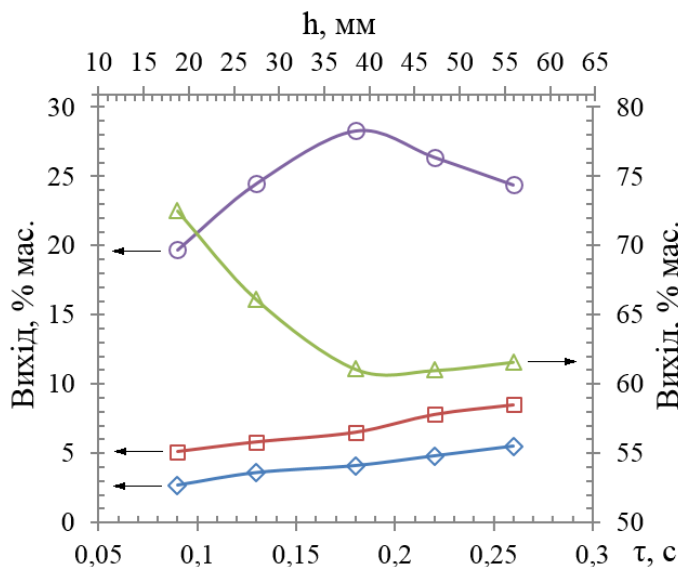


Рис. 2. Залежність виходу продуктів переробки мазуту в розплаві  $KCl-ZnCl_2$  від часу контакту ( $\tau$ ) і висоти шару розплаву ( $h$ ).

- ◆ Гази
- Світлі нафтопродукти
- ▲ Газойлева фракція
- Тверді продукти

Із збільшенням часу контакту вихід газів і твердих продуктів в інтервалі 0,09-0,27 с зростає лінійно. При збільшенні часу контакту в три рази вихід газів зростає в 2,0 рази, а вихід твердих продуктів – в 1,7. Вихід газойлевої фракції при збільшенні часу контакту зменшується, і стає практично незмінним при  $\tau > 0,2$  с. Крива виходу світлих нафтопродуктів з мазуту має максимум при 0,15-0,20 с. Таким чином можна зробити висновок, що при 500 °С для деструктивної переробки мазуту оптимальним значенням часу контакту є 0,15-0,20 с.

За умов деструктивної переробки мазуту в неорганічних розплавах при температурі 400-600 °С і часі контакту 0,09-0,27 с збільшення часу контакту сировини з розплавом має такий же вплив на склад і вихід продуктів, як і підвищення температури процесу, тобто ці параметри наближено взаємозамінні. Вплив часу контакту може істотно відрізнятись для розплавів різного складу при інших рівних умовах.

Хімічний склад розплаву слід розглядати як один з основних керуючих параметрів нарівні з температурою і часом контакту. Вплив складу розплаву вивчався на розплавах LiCl–KCl (мольне співвідношення 0,57:0,43), NaCl–CuCl (0,23:0,77), CuCl–ZnCl<sub>2</sub> (0,12:0,88), NaCl–ZnCl<sub>2</sub> (0,62:0,38), KCl–ZnCl<sub>2</sub> (0,69:0,31), NaCl–MgCl<sub>2</sub> (0,56:0,44), CuCl–CaCl<sub>2</sub> (0,87:0,13), KCl–FeCl<sub>3</sub> (0,45:0,55) при оптимальних значеннях температури і часі контакту – 500±5 °С і 0,18±0,02 с.

Результати експериментальних досліджень з впливу складу розплаву на вихід продуктів деструктивної переробки мазуту представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив складу розплаву на вихід продуктів деструктивної переробки мазуту  
 $t = 500$  °С;  $\tau = 0,15-0,20$  с;  $h = 40$  мм;  $Q = 12,6$  ч<sup>-1</sup>

Продукт	Вихід, % мас. в розплаві							
	LiCl–KCl	NaCl–CuCl	CuCl–ZnCl <sub>2</sub>	NaCl–ZnCl <sub>2</sub>	KCl–ZnCl <sub>2</sub>	NaCl–MgCl <sub>2</sub>	CuCl–CaCl <sub>2</sub>	KCl–FeCl <sub>3</sub>
Гази	3,9	3,6	4,5	4,2	4,1	4,6	3,8	6,9
Бензинова фракція (п.к.-180°С)	9,3	10,4	14,2	12,0	13,8	8,9	11,2	13,5
Дизельна фракція (180-350°С)	10,2	12,7	15,2	14,1	14,5	10,1	12,3	15,2
Газойлева фракція (>350°С)	67,8	64,8	57,7	63,3	61,1	67,3	63,9	51,6
Тверді продукти	8,8	8,5	8,4	6,4	6,5	9,1	8,8	12,8
Сума світлих фракцій	19,5	23,1	29,4	26,1	28,3	19,0	23,5	28,7

Вихід бензинової фракції, в залежності від складу розплаву становить 8,9-14,2 %, дизельної – 10,1-15,2 %. Сумарний вихід світлих нафтопродуктів збільшується на величину від 16,6 % (NaCl–MgCl<sub>2</sub>) до 27,0 % (CuCl–ZnCl<sub>2</sub>). Співвідношення бензинової фракції до дизельної змінюється від 0,82 в NaCl–CuCl до 0,95 в KCl–ZnCl<sub>2</sub>. Тверді продукти утворюються в кількості 6,4-12,8 %. Вихід газойлевої фракції змінюється від 51,6 % в KCl–FeCl<sub>3</sub> до 67,8 % в LiCl–KCl. Октанові числа одержуваної бензинової фракції складають 69-86 пунктів для ОЧМ (октанове число за моторним методом) і 75-90 пунктів для ОЧД (октанове число за дослідницьким методом). Найбільш високі значення ОЧД, отримані в розплавах CuCl–ZnCl<sub>2</sub> (89 пунктів), NaCl–ZnCl<sub>2</sub> (86 пунктів), KCl–ZnCl<sub>2</sub> (88 пунктів) і KCl–FeCl<sub>3</sub> (90 пунктів).



Склад розплаву при інших незмінних умовах впливає як на кількісний, так і на якісний склад продуктів. Відбувається перерозподіл виходу газів, рідких і твердих продуктів, змінюється співвідношення окремих вуглеводневих фракцій. Значно змінюється груповий хімічний склад бензинової фракції, що виражається, головним чином, у значеннях октанових чисел.

Найбільш ефективними розплавами в умовах досліджуваного процесу є розплави, що містять кислоту Льюїса –  $ZnCl_2$  або  $FeCl_3$ . Висока здатність  $ZnCl_2$  і  $FeCl_3$  до комплексоутворення при взаємодії з хлоридами лужних і лужноземельних металів ще більш підвищує ефективність розплавів. Це добре узгоджується з теоретичними уявленнями про можливий механізм протікання деструктивних перетворень вуглеводнів в таких умовах.

Отримані результати доцільно порівняти з наявними в літературі даними по термічних (вісбрекінг і термічний крекінг) і каталітичних (каталітичний крекінг) процесах переробки мазуту. Вихід бензинової фракції до 14,5 % і дизельної до 15 % знаходиться приблизно на одному рівні з показниками термічних процесів. Однак якість одержуваної бензинової фракції (до 32,7 % ізопарафінів, менше 12,8 % олефінів, ОЧМ до 86 пунктів і ОЧД – до 90) значно перевершує якість бензинів термічних процесів і наближається до показників каталітичного крекінгу. З огляду на технологічну складність каталітичного крекінгу, розроблюваний процес деструктивної переробки мазуту в неорганічних розплавах може бути ефективно використаний для інтенсифікації існуючих термічних процесів.

Використання як сировини сирій нафти дає можливість більш повно вивчити особливості розроблювального процесу. По-перше, нафта має складніший хімічний склад у порівнянні з мазутом. Це дає можливість встановити вплив легких фракцій вуглеводнів, що містяться в сирій нафті, на перетворення важких залишкових фракцій. По-друге, нафта має меншу густину ( $\rho$ ), ніж мазут (0,878 і 0,947 г/мл відповідно). Це дає можливість моделювати поведінку «легких» мазутів в умовах процесу.

В якості розплаву застосовувалися легкоплавка суміш металів Pb–Sn і суміші хлоридів металів LiCl–KCl і NaCl–ZnCl<sub>2</sub>. Застосування розплавів різного складу дозволило отримати дані з впливу температури незалежно від можливої каталітичної активності розплаву та інших керуючих параметрів, обумовлених фізико-хімічними властивостями розплаву. Результати з переробки нафти в інтервалі 400-600 °C при  $\tau=0,15-0,18$  с,  $h=40$  мм і  $Q=2,4$  год<sup>-1</sup> наведено на рис. 3.

Залежності виходу газів і твердих продуктів незначно змінюються від складу розплаву і в загальному вигляді близькі до лінійних. В сольових розплавах гази і тверді продукти утворюються в більшій кількості, що пов'язано з більш глибоким перетворенням сировини. Їх кількість обумовлена термодинамічною ймовірністю і швидкістю утворення, а самі гази і тверді продукти є невід'ємними складовими продуктів деструктивної переробки вуглеводнів. При підвищенні температури від 400 °C до 600 °C сумарний вихід газів і твердих продуктів збільшується з 2,9 % в Pb–Sn до 25,0 % в LiCl–KCl. З ростом температури від 400 до 500 °C спостерігається стрімке збільшення виходу світлих нафтопродуктів. При підвищенні температури до 550 °C вихід світлих фракцій залишається на попередньому рівні (60,0 % в розплаві Pb–Sn) або дещо знижується (в розплавах LiCl–KCl на 1,8 % і NaCl–ZnCl<sub>2</sub> на 3,0 %).

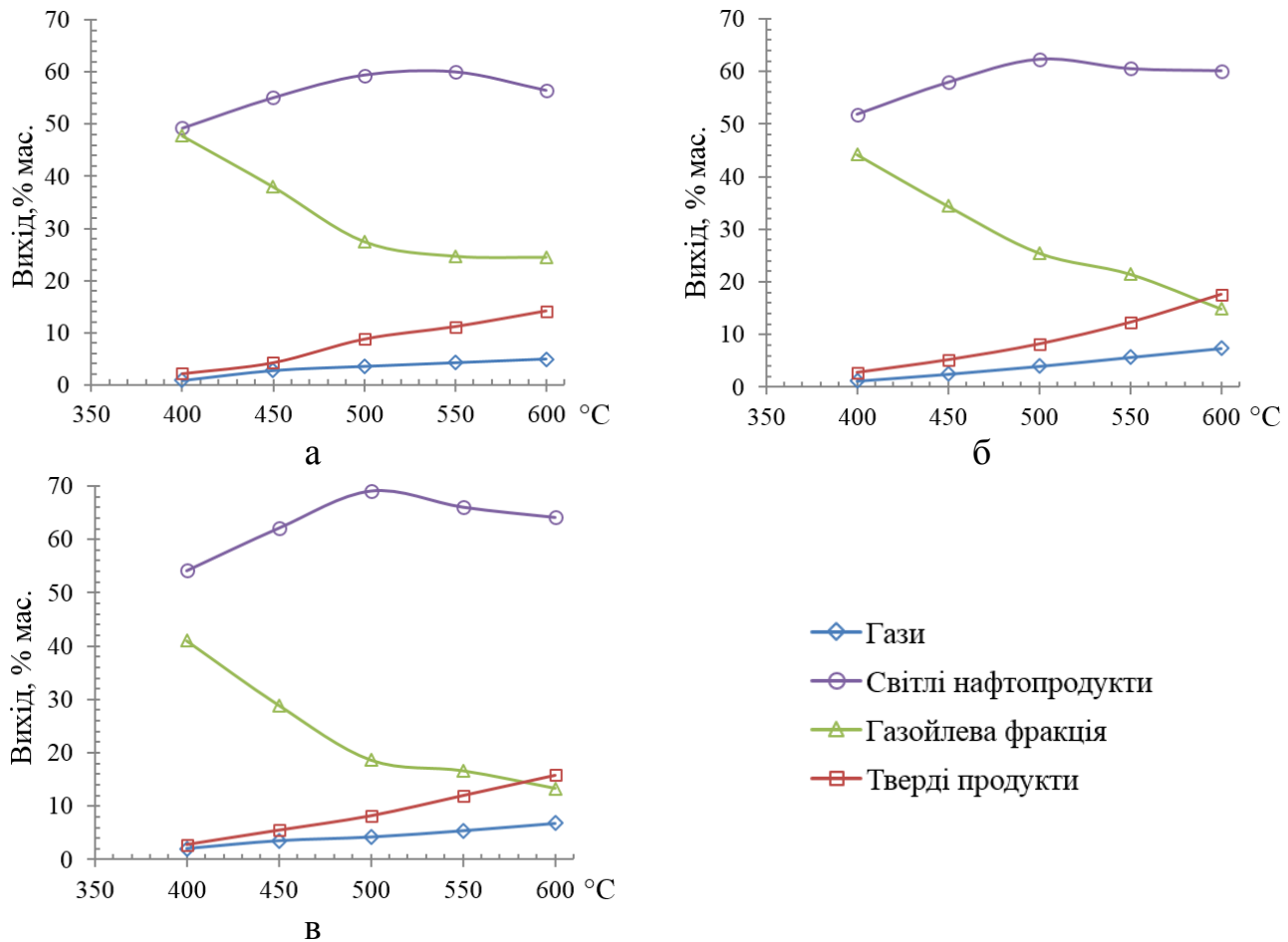


Рис. 3. Залежність виходу газів, світлих нафтопродуктів, газойлевої фракції та твердих продуктів в розплавах Pb–Sn (а), LiCl–KCl (б), NaCl–ZnCl<sub>2</sub> (в) від температури. Вміст світлих нафтопродуктів у вихідній нафті – 46,9 %, мазуту – 52,1 %.

При подальшому підвищенні температури до 600 °C вихід світлих нафтопродуктів знижується незалежно від складу розплаву. Максимальний вихід світлих нафтопродуктів спостерігається при 500 °C (як і при переробці мазуту) в розплаві NaCl–ZnCl<sub>2</sub> і становить 69,0 %. Кількість газойлевої фракції залежить як від складу розплаву, так і, головним чином, від температури. В інтервалі 400-500 °C незалежно від складу розплаву вихід газойлевої фракції різко знижується. В інтервалі 500-600 °C в загальному випадку криві мають більш пологий нахил, але склад розплаву чинить вже значно більший вплив. Так, при 400 °C різниця у виході газойлевої фракції в розплавах Pb–Sn і NaCl–ZnCl<sub>2</sub> становить 6,8 %, при 500 °C – 8,9 %, а при 600 °C – вже 11,2 %.

Вихід одержуваних газів не перевищує 7,4 %, а їх склад незалежно від складу розплаву в досліджуваному інтервалі температур змінюється незначно. Газы, отримані в розплавах Pb–Sn і LiCl–KCl за своїм складом подібні до газів термічного крекінгу, а в NaCl–ZnCl<sub>2</sub> – каталітичного. Вихід жирних газів в розплаві NaCl–ZnCl<sub>2</sub> в середньому на 20 % вище, що пов'язано з відмінностями в механізмах перетворень вуглеводнів в даних розплавах.

Вплив часу контакту на вихід продуктів переробки сирової нафти в розплаві NaCl–ZnCl<sub>2</sub> при 500 °C і  $Q=2,4 \text{ год}^{-1}$  представлено на рис. 4.

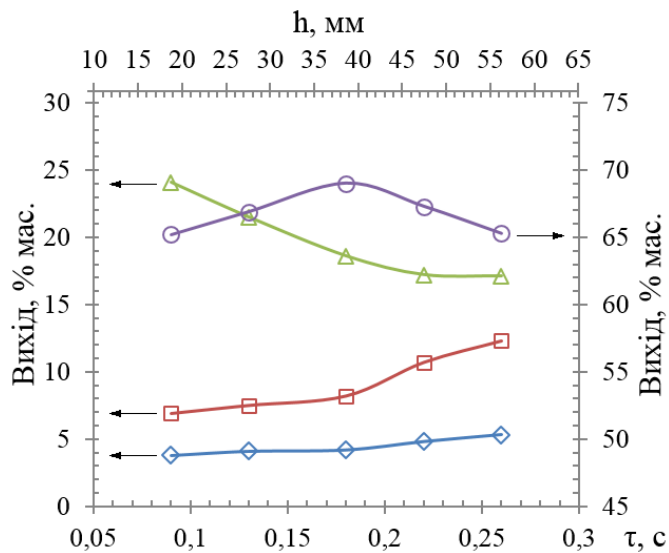


Рис. 4. Залежність виходу продуктів переробки нафти в розплаві  $\text{NaCl-ZnCl}_2$  від часу контакту ( $\tau$ ) і висоти шару розплаву ( $h$ ).

◆ Газы  
 ○ Світлі нафтопродукти  
 ▲ Газойлева фракція  
 □ Тверді продукти

Залежності виходу основних продуктів, отриманих при переробці нафти і мазуту, аналогічні. Вихід газів і твердих продуктів із збільшенням часу контакту зростає лінійно. При збільшенні часу контакту в три рази вихід газів зростає в 1,4 рази, а вихід твердих продуктів – в 1,8. Вихід газойлевої фракції, як і у випадку з мазутом, при збільшенні часу контакту зменшується, і стає практично незмінним при  $\tau > 0,20$  с. Крива виходу світлих нафтопродуктів з нафти також має максимум при 0,15-0,20 с.

Отримано результати з впливу складу розплаву на вихід продуктів переробки сирої нафти (таблиця 2).

Таблиця 2

Вплив складу розплаву на вихід продуктів деструктивної переробки сирої нафти  
 $t = 500^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 0,15-0,20$  с;  $h = 40$  мм;  $Q = 2,4$  ч<sup>-1</sup>

Продукт	Вихід, % мас. в розплаві							
	LiCl-KCl	NaCl-CuCl	CuCl-ZnCl <sub>2</sub>	NaCl-ZnCl <sub>2</sub>	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	NaCl-MgCl <sub>2</sub>	CuCl-CaCl <sub>2</sub>	KCl-FeCl <sub>3</sub>
Газы	4,0	3,2	5,8	4,2	4,3	4,5	3,5	7,2
Бензинова фракція (п.к.-180°C)	20,6	23,4	25,8	23,3	28,4	20,2	22,9	26,3
Дизельна фракція (180-350°C)	41,7	42,5	45,4	45,7	44,4	42,7	43,3	44,9
Газойлева фракція (>350°C)	25,5	21,5	12,1	18,6	16,6	23,5	21,4	10,0
Тверді продукти	8,2	9,4	10,7	8,2	8,3	9,1	8,9	11,6
Сума світлих фракцій	62,3	65,9	71,4	69,0	70,8	62,9	66,2	71,2

Вихід газів, в цілому, не високий. Максимальний вихід газоподібних (як і твердих) продуктів отриманий в розплаві  $\text{KCl-FeCl}_3$  – 7,2 %. В інших випадках вихід газів не перевищує 5,8 %. Максимальний вихід бензинової і дизельної фракцій отримано в розплаві  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  – 71,4 % (збільшення виходу світлих нафтопродуктів склало 24,5 %), мінімальний – в розплаві  $\text{LiCl-KCl}$  – 62,3 % (приріст світлих – 15,4 %). Співвідношення бензинової до дизельної фракції змінюється від 0,47 в  $\text{NaCl-MgCl}_2$  до 0,67 в  $\text{KCl-ZnCl}_2$ . Тверді продукти утворюються в кількості 8,2-11,6 %. Вихід газойлевої фракції в середньому становить 16,6-25,5 % від маси

продуктів, її вихід різко знижується в розплавах  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  (12,1 %) і  $\text{KCl-FeCl}_3$  (10,0 %). У порівнянні з прямогонним бензином ОЧМ підвищується на 11-31 пункт, а ОЧД – на 11-28 пунктів. Найбільш помітне підвищення октанових чисел, як і у випадку з мазутом, спостерігається в розплавах  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  (ОЧД 90 пунктів),  $\text{NaCl-ZnCl}_2$  (88 пунктів),  $\text{KCl-ZnCl}_2$  (89 пунктів) і  $\text{KCl-FeCl}_3$  (91 пункт).

Використання як сировини прямогонного бензину дозволяє моделювати перебіг можливих вторинних реакцій перетворення цільового продукту – бензинової фракції, в досліджуваних умовах. Також це дає можливість визначити зміну якості вуглеводнів бензинової фракції в результаті її проходження через реактор з розплавом в разі, якщо в складі сировини присутні такі вуглеводні. Експериментальні дані по переробці прямогонного бензину дозволяють виявити зміну групового складу, і як наслідок октанових чисел. В таблиці 3 представлені експериментальні дані з виходу і групового складу бензинової фракції, отриманої з прямогонного бензину.

Таблиця 3

Склад бензинової фракції, отриманої з прямогонного бензину

$t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 0,15-0,20 \text{ с}$ ;  $Q = 2,4 \text{ ч}^{-1}$ ;  $h = 40 \text{ мм}$

Показник	Прямогонний бензин	Розплав							
		$\text{LiCl-KCl}$	$\text{NaCl-CuCl}$	$\text{CuCl-ZnCl}_2$	$\text{NaCl-ZnCl}_2$	$\text{KCl-ZnCl}_2$	$\text{NaCl-MgCl}_2$	$\text{CuCl-CaCl}_2$	$\text{KCl-FeCl}_3$
Вихід фракції, %	–	95,8	95,3	94,4	96,1	95,8	95,5	96,3	93,7
Густина, г/мл	0,712	0,748	0,736	0,755	0,728	0,734	0,740	0,751	0,759
Груповий склад, % мас.									
Парафіни	21,0	16,3	13,6	8,4	10,3	9,7	15,8	12,8	7,2
Ізопарафіни	29,2	27,1	29,9	35,7	30,1	33,9	28,3	29,2	37,7
Ароматика	15,8	16,9	17,9	21,2	22,7	20,8	17,4	18,6	30,4
Нафтени	23,2	17,7	18,3	16,9	17,5	18,0	19,7	19,0	13,7
Олефіни	–	16,2	13,8	10,4	11,6	10,9	15,6	12,3	9,4
Октанове число, пунктів									
ОЧМ	56	69	76	84	82	83	68	76	85
ОЧД	63	75	82	90	89	89	76	83	92

Аналізуючи дані таблиці 3 можна зробити загальний висновок, що вуглеводні бензинової фракції, які можуть міститися у вихідній сировині (зокрема в сирій нафті), в результаті взаємодії з розплавом хлоридів металів піддаються хімічним перетворенням, що виражається в зміні фізико-хімічних властивостей і хімічного складу одержуваної бензинової фракції. Густина змінюється незначно, і зростає залежно від розплаву з 0,712 г/мл до 0,728-0,759 г/мл. Найбільш показовим у даній серії експериментів є зміна групового складу, що більш наглядно видно з рис. 5.

Груповий склад значно залежить від хімічного складу використаного розплаву. Зміна співвідношення між групами вуглеводнів досягає 2,26 для парафінів в розплавах  $\text{LiCl-KCl}$  і  $\text{KCl-FeCl}_3$ . В результаті переробки в прямогонному бензині з'являються ненасичені вуглеводні, вміст яких збільшується від 9,4 % в  $\text{KCl-FeCl}_3$  до 16,2 % в  $\text{LiCl-KCl}$ .

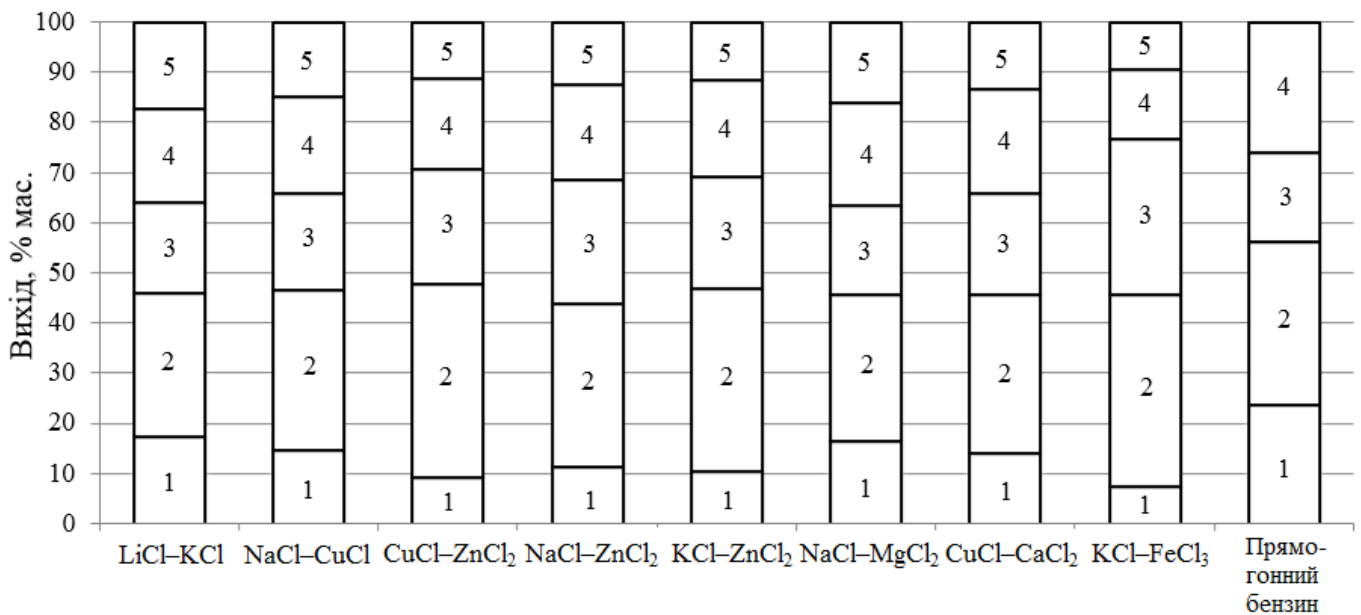


Рис. 5. Груповий склад бензинової фракції: 1 – парафіни, 2 – ізопарафіни, 3 – ароматика, 4 – нафтени, 5 – олефіни.

У цих же розплавах спостерігається максимальна відмінність у вмісті ароматичних вуглеводнів – на 13,5 %. Показово, що при незначних відмінностях в селективності перетворень по бензиновій фракції (вихід 93,7-96,3 %) вміст ароматики та олефінів залежно від складу розплаву змінюється антибатно.

Позитивним ефектом від переробки прямогонних бензинів, або сировини, що містить бензинові фракції, є значне підвищення їх октанових чисел на 12-29 пунктів (як за ОЧМ, так і за ОЧД) при невеликій втраті у виході (на 3,7-6,3 %).

У нафтовій сировині парафіни і їх ізомери, як правило, містяться у великій кількості. Практичний інтерес викликає вивчення реакцій індивідуальних вуглеводнів. Для вивчення можливої каталітичної дії хлоридних розплавів на перетворення вуглеводнів парафінового ряду проведена серія експериментів з використанням як реагента гексану нормальної будови. Результати наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

## Склад продуктів переробки n-гексану

 $\tau = 0,15-0,20 \text{ с}; Q = 2,4 \text{ ч}^{-1}; h = 40 \text{ мм}$ 

Розплав	Вміст продукту, % мас.							x, %
	Гази	Рідкі продукти					Тверді продукти	
		C <sub>5</sub>	i-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	інші C <sub>6</sub>	C <sub>7+</sub>		
LiCl-KCl	0,4	0,3	3,7	84,6	6,8	2,0	2,2	15,4
NaCl-CuCl	0,4	1,7	7,3	80,2	6,2	2,2	2,0	19,8
CuCl-ZnCl <sub>2</sub>	1,7	0,9	31,3	38,5	23,3	3,1	1,2	61,5
NaCl-ZnCl <sub>2</sub>	0,5	2,1	23,6	60,8	9,4	2,8	0,8	39,2
KCl-ZnCl <sub>2</sub>	1,1	0,8	28,9	49,3	15,8	3,0	1,1	50,7
NaCl-MgCl <sub>2</sub>	0,9	0,7	4,4	86,7	4,7	1,0	1,6	13,3
CuCl-CaCl <sub>2</sub>	0,8	1,5	8,4	75,0	9,7	1,9	2,7	25,0
KCl-FeCl <sub>3</sub>	2,4	4,0	35,4	26,2	28,6	1,5	1,9	73,8

На прикладі n-гексану отримані дані, що свідчать про явну каталітичну активність застосованих розплавів в процесі деструктивної переробки вуглеводнів. Ступінь перетворення (x) і вихід окремих продуктів залежно від складу розплаву відрізняються в рази. Високі ступені перетворення n-гексану (більше 50 %) отримані в розплавах  $\text{CuCl-ZnCl}_2$ ,  $\text{KCl-ZnCl}_2$  і  $\text{KCl-FeCl}_3$ . У цих же розплавах (а також в  $\text{NaCl-ZnCl}_2$ ) отримано високий вихід ізомерів (23,6-35,4 %).

В цілому, із застосуванням більш складної сировини (збільшенням її густини) в досліджуваних умовах збільшується частка реакцій розкладання і, відповідно, її здатність до крекінгу. Так, вуглеводні мазуту ( $\rho=0,947$  г/мл) і важкі фракції нафти ( $\rho_{\text{нафти}}=0,878$  г/мл) досить глибоко крекуються в умовах процесу, збільшуючи тим самим вихід світлих нафтопродуктів. Для більш легкої сировини – світлих фракцій нафти, прямогонного бензину ( $\rho=0,712$  г/мл) і n-гексану ( $\rho=0,655$  г/мл) реакції розкладання і конденсації протікають не так інтенсивно, про що свідчить низький вихід газів і твердих продуктів. Для такої сировини переважними є реакції ізомеризації, циклізації, дегідрування та ін. Це призводить до деякого зниження виходу, але одночасно значно покращується їх якість як компонента моторних палив (зокрема підвищуються октанові числа бензинової фракції).

При постановці експериментальних досліджень з кінетики в якості сировини використовувалися індивідуальні вуглеводні різної будови, які мають різну реакційну здатність в умовах досліджуваного процесу і моделюють склад прямогонних нафтових фракцій: представники парафінів – пропан та n-гексан, нафтен – циклогексан і ароматичний вуглеводень – толуол. Дослідження з кінетики проводилися в розплаві  $\text{NaCl-ZnCl}_2$  при 425-525 °C і часі контакту 0,09-0,35 с.

Експериментально підтверджено перший порядок реакцій. Лінеаризацією рівняння Арреніуса отримано значення уявної енергії активації ( $E_a$ ) і передекспоненціального множника ( $k_0$ ). Отримані значення  $E_a$  на 45-65 кДж/моль менші, ніж в реакціях термічного розкладання. Зниження  $E_a$  – одна з основних ознак каталітичного процесу. В досліджуваних умовах швидкість перетворень алканів підвищується із зростанням їх молекулярної маси. Швидкість крекінгу циклогексану в 4 рази менше швидкості крекінгу n-гексану, що свідчить про більш високу стабільність циклічних вуглеводнів (при однаковій кількості атомів вуглецю в молекулі). Найбільш низька швидкість перетворення толуолу в порівнянні з іншими вуглеводнями, вочевидь, пов'язана з високою стабільністю ароматичного циклу в деструктивних перетвореннях.

В умовах роботи барботажного реактора на швидкість хімічних перетворень значний вплив чинить питома поверхня розділу фаз, і зокрема відношення площі контакту до об'єму парів вуглеводнів (параметр  $b/d_n$ ).

Математична модель для опису швидкості деструктивних перетворень вуглеводнів в неорганічних розплавах в загальному випадку приймає вигляд:

$$r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{b}{d_n}\right)^{0,93} \cdot [RH] \cdot [kat]^m \cdot [C]^n, \quad (1)$$

де  $[RH]$  – концентрація вуглеводнів, що містяться в парах сировини, моль/м<sup>3</sup>;  
 $[kat]$  – концентрація каталітично активного розплаву, моль/м<sup>3</sup>;  
 $[C]$  – концентрація твердих коксоподібних продуктів в розплаві, моль/м<sup>3</sup>;

$k_0$  – передекспоненціальний множник,  $\text{с}^{-1}$ ;

$E_a$  – ефективна енергія активації,  $\text{кДж/моль}$ ;

$d_n$  – діаметр спливаючої бульбашки парів вуглеводнів,  $\text{м}$ ;

$m, n$  – порядки реакції.

Цей вираз дозволяє розрахувати швидкість хімічної реакції в умовах досліджуваного процесу з похибкою до 10 %.

Слід зазначити, що на практиці значення виразів  $[C]^n$  і  $[kat]^m$  близьке до 1, що пояснюється відсутністю впливу твердих продуктів на швидкість хімічних перетворень при робочих концентраціях (до 12 % мас.) і надлишком в реакційному об'ємі каталізатора (маса розплаву на порядок перевищує масу вуглеводнів, що містяться в ньому). Показник ступеня 0,93 ( $\pm 0,02$ ) при параметрі  $(b/d_n)$  визначений експериментальним шляхом і свідчить про те, що швидкість хімічних перетворень на поверхні розділу фаз набагато вища, ніж в об'ємі бульбашки вуглеводневих газів.

Найбільший практичний інтерес представляє математичний опис швидкості утворення світлих нафтопродуктів з важкої сировини, зокрема нафти. За допомогою рівняння (1) отримані розрахункові значення концентрації світлих фракцій в продуктах переробки нафти при зміні часу контакту ( $\tau$ ), які з достатньою точністю збігаються з експериментальними значеннями (рис. 6).

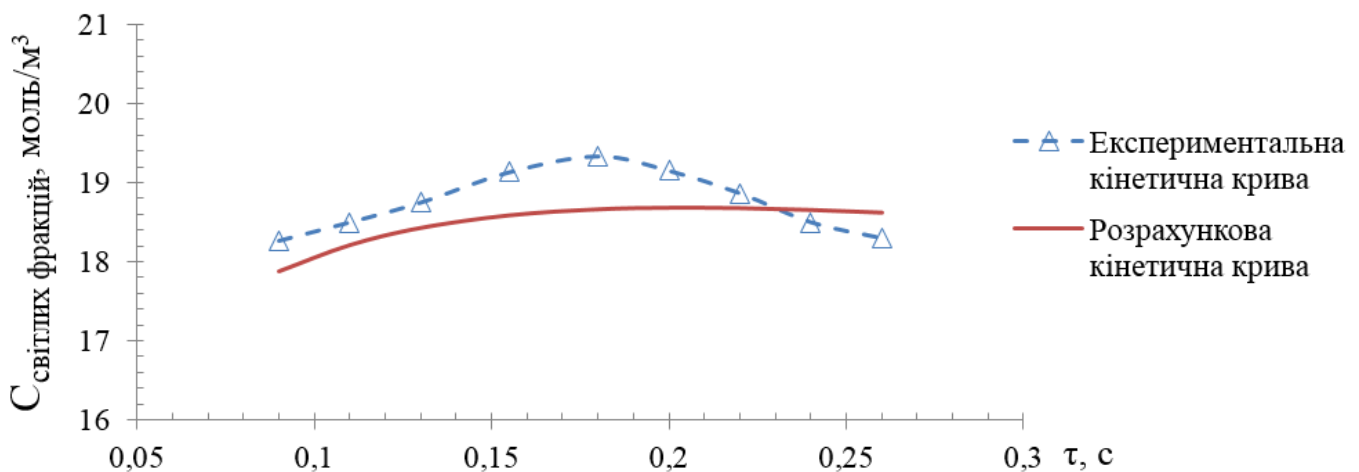


Рис. 6. Аналіз адекватності застосування математичної моделі.

Узагальнюючи отримані експериментальні кінетичні дані можна зробити висновок, що процес деструктивної переробки вуглеводнів в розплаві  $\text{NaCl-ZnCl}_2$  протікає за класичним карбеній-іонним ланцюговим механізмом в присутності каталізатора (комплексу  $\text{Na}_2 [\text{ZnCl}_4]$ ) – апротонної кислоти Льюїса.

Для забезпечення роботи реактора в автотермічному режимі і відновлення хімічного складу розплаву необхідно проводити його окиснювальну регенерацію. В умовах процесу в розплаві, як правило, присутні дрібнодисперсні (діаметр порядку  $10^{-6}$  м) дисперговані частинки твердих коксоподібних продуктів. Такі продукти є практично чистим вуглецем (вміст С 97,2-99,4 %). При температурі в зоні окиснення 500-650 °С вуглець з високою швидкістю взаємодіє з повітрям.

Оптимальною концентрацією вуглецю в розплаві, при якій забезпечується необхідна швидкість окиснення і при якій вуглець не чинить істотного впливу на хімічні перетворення вуглеводнів, є значення 5-8 % за масою. Швидкість окиснення

твердих продуктів в зоні окиснення реактора значно нижча, ніж швидкість перетворення вуглеводнів в зоні реакції. Це пов'язано з тим, що на поверхні розділу «повітря – розплав» знаходиться лише невелика частина всього вуглецю, який рівномірно розподілений по всьому об'єму розплаву і є причиною того, що зона окиснення має значно більший об'єм, ніж зона реакції.

Окиснювальна регенерація була вивчена на різних хлоридних розплавах з постійним масовим вмістом твердих продуктів 7,0 %. При збільшенні витрати повітря спостерігається зниження ступеня перетворення за  $O_2$  і деяке зміщення селективності окиснення вуглецю в бік  $CO$ . Низький вміст  $CO$  у відхідних газах (до 0,4 % об.) дозволяє ефективно застосовувати відомі методи очищення димових газів. У досліджених умовах хімічний склад розплаву не чинить помітного впливу на швидкість окиснення і ступінь його регенерації.

Ступінь регенерації розплаву вивчена на підставі елементного складу зразка регенованого розплаву, який визначався методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Максимальний ступінь регенерації 99,1 % отримано в розплаві  $KCl-ZnCl_2$ , що дозволяє використовувати його в якості робочого розплаву в трьохзонному реакторі протягом тривалого часу.

Для промислової реалізації важливо знати стабільність розплаву при його регенерації. Результати експериментальних досліджень показали, що високу стабільність мають розплави  $LiCl-KCl$ ,  $NaCl-MgCl_2$ ,  $NaCl-ZnCl_2$ ,  $KCl-ZnCl_2$ . Розплав  $KCl-FeCl_3$  при температурах регенерації має високі значення тиску насичених парів, що призводить до неприпустимих втрат. Хімічний склад розплавів, що містять  $CuCl$ , в ході тривалої взаємодії з повітрям в значній мірі змінюється, що пов'язано з утворенням основних хлоридів міді, головним чином, хлороксиду міді  $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$  за рахунок вологи, що міститься в повітрі. Це унеможливує проведення регенерації. Для проведення сумісних процесів переробки сировини і окиснювальної регенерації розплаву в одному апараті доцільніше використовувати розплави  $KCl-ZnCl_2$  або  $NaCl-ZnCl_2$ .

**В четвертому розділі** розглянуто можливе застосування пропонованої технології на прикладі процесу вісбрекінгу мазуту як одного з найбільш ефективних варіантів практичної реалізації розроблюваного процесу (рис. 7).

У наведеній схемі в розплаві  $KCl-ZnCl_2$  з 1 т мазуту одержується 41 кг газів, 138 кг бензинової фракції, 145 кг газойлю, 611 кг вісбрекінг-залишку і 65 кг твердих продуктів, що спалюються в зоні окиснення реактора. Бензинова фракція має ОЧМ 80 пунктів, ОЧД – 88 пунктів. Вихід світлих нафтопродуктів становить 28,3 %.

В якості реакційної апаратури пропонується використовувати трьохзонний реактор з роздільними зонами крекінгу, відпарювання рідких вуглеводнів і окиснення і циркулюючим між ними розплавом. Газовміст в реакційній зоні становить 0,3-0,5 об'ємної частки. При часі контакту 0,15-0,20 с висота реакційної зони становить 0,6-0,8 м. При потужності 500 тис. тон на рік (62,5 т/год) діаметр реакційної зони дорівнює 1,7 м. Об'єм зони окиснення в ~ 5 разів перевищує об'єм зони реакції, що відповідає діаметру 2,2 м і висоті 2,0 м. Висота реактора від краю нижнього штуцера до краю штуцера виходу продуктів дорівнює 4,5-4,7 м. Загальний об'єм реактора становить 16,1 м<sup>3</sup>. Загальний об'єм розплаву  $KCl-ZnCl_2$  – 6,8 м<sup>3</sup>. Для завантаження реактора розплавом в такій кількості потрібно 8,2 т  $KCl$  і 6,7 т  $ZnCl_2$ .



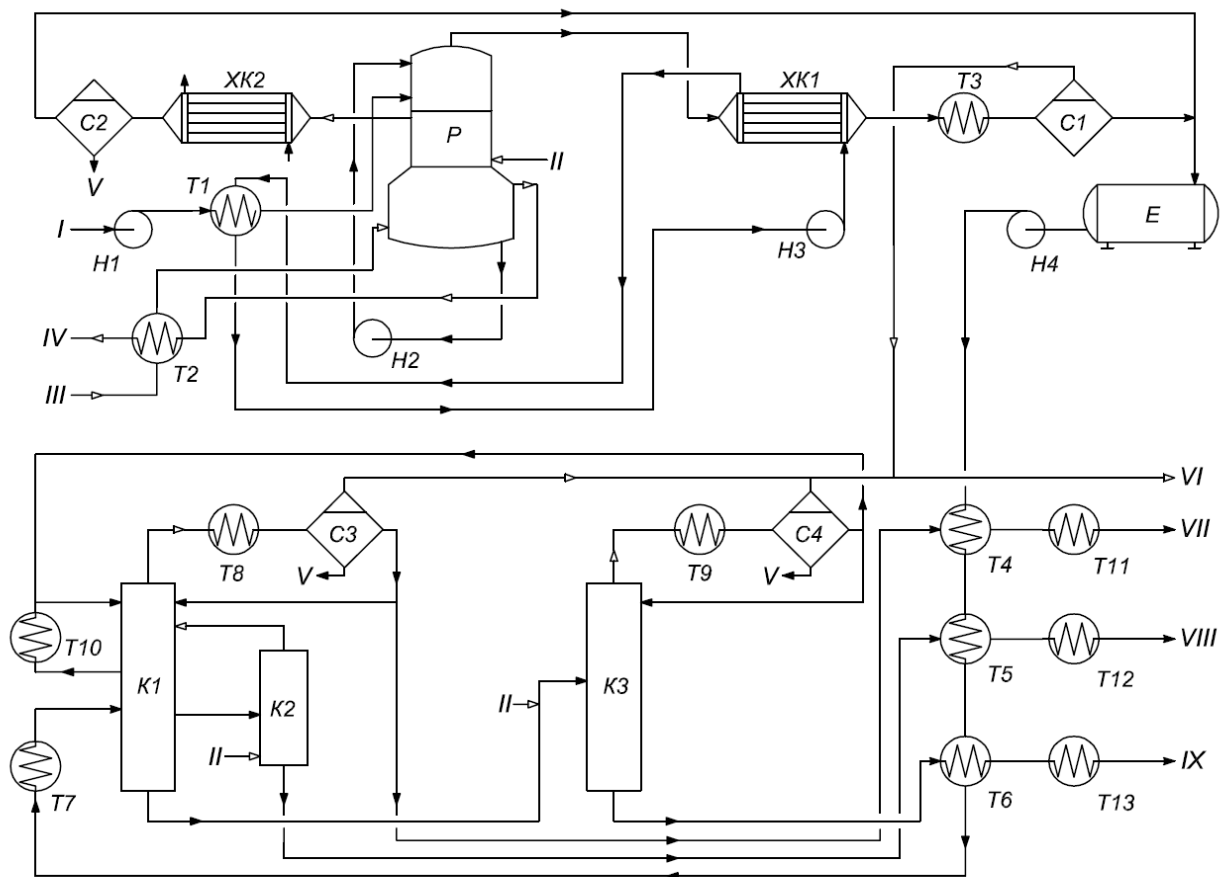


Рис. 7. Принципова технологічна схема установки вісбрекінгу мазуту в розплаві. I – мазут, II – водяна пара, III – повітря, IV – гази окиснення, V – вода, VI – реакційні гази, VII – бензинова фракція (н.к.-180 °С), VIII – газойль (180-350 °С), IX – вісбрекінг-залишок (фракція > 350 °С). Н1-Н4 – насоси, Т1-Т13 – теплообмінники, Р – трьохзонний реактор, ХК1-ХК2 – холодильники-конденсатори, С1-С4 – сепаратори, Е – ємність, К1-К3 – ректифікаційні колони.

Згідно з тепловим балансом реакційного вузла, для забезпечення роботи трьохзонного реактора в автотермічному режимі при переробці мазуту утворення твердих продуктів має бути на рівні не нижче 6 % мас. на вихідну сировину.

Техніко-економічними розрахунками показано, що при порівнянні існуючого виробництва і запропонованої технології при потужності установки 500 тис. тон на рік витрати основних енергетичних ресурсів на переробку сировини знижуються на 39 %, а термін окупності капітальних витрат на будівництво виробництва знижується з 17 до 9 місяців або майже в 2 рази. Це дозволяє зробити висновок про перспективність промислового застосування розробленої технології для удосконалення існуючих виробництв.

## ВИСНОВКИ

1. На підставі отриманих експериментальних даних вирішена важлива науково-практична задача – розроблені основи технології деструктивної переробки вуглеводневої сировини різного складу в неорганічних розплавах з отриманням цінних продуктів.

2. При переробці мазуту і сирої нафти отримано збільшення виходу світлих нафтопродуктів на 15,4-27,0 %. Октанове число прямогонної бензинової фракції залежно від складу використовуваного розплаву підвищується на 12-29 пунктів.

3. Встановлено каталітичний вплив хімічного складу розплаву на склад і вихід продуктів переробки мазуту, сирої нафти, прямогонного бензину і n-гексану.

4. Досліджено кінетику процесу на прикладі індивідуальних вуглеводнів, що моделюють склад прямогонних нафтових фракцій (представників парафінів – пропану та n-гексану, нафтену – циклогексану і ароматичного вуглеводня – толуолу). Встановлено зниження енергії активації в розплаві NaCl–ZnCl<sub>2</sub> на 45-65 кДж/моль в порівнянні з реакціями термічного розкладання. Запропоновано математичну модель дослідженого процесу деструктивної переробки вуглеводневої сировини різного складу, яка з достатньою точністю (похибка до 10 %) описує експериментальні результати і має вигляд  $r = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{6}{d_n}\right)^{0,93} \cdot [RH] \cdot [kat]^m \cdot [C]^n$  і в яку

включені параметри, що характерні для хімічних перетворень в розплавлених середовищах – концентрація вуглеводнів, які знаходяться у розплаві, і відношення площі контакту до об'єму парів вуглеводнів.

5. Визначено оптимальні параметри для переробки мазуту, сирої нафти, прямогонного бензину і n-гексану з максимальним виходом рідких продуктів: температура ~ 500 °С, час контакту – 0,15-0,20 с, розплав – суміші NaCl–ZnCl<sub>2</sub> або KCl–ZnCl<sub>2</sub> евтектичного складу, діаметр бульбашок парів вуглеводнів – до 2 мм.

6. Показана можливість проведення процесів деструктивних перетворень вуглеводнів і окиснювальної регенерації розплаву в одному апараті з роздільними по газовій фазі зонами і циркулюючим між ними розплавом. При утворенні твердих коксоподібних продуктів на рівні не нижче 6 % (при вісбрекінгу мазуту) на вихідну сировину можлива організація роботи реактора в автотермічному режимі з компенсацією теплових втрат в зоні реакції за рахунок нагріву циркулюючого розплаву в зоні регенерації внаслідок окиснення твердих коксоподібних продуктів з високим (до 99,1 %) ступенем регенерації розплаву.

7. Розроблено принципову технологічну схему і конструкцію трьохзонного автотермічного реактора для вісбрекінгу мазуту з виходом світлих фракцій нафтопродуктів 28,3 % при зниженні витрат основних енергоресурсів на 39 % в порівнянні з промисловими установками вісбрекінгу мазуту в трубчастих пічах.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гликин М.А. Процессы деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах. Краткий анализ / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов // Хімічна промисловість України. – 2015. – №1 (126). – С. 31-39. (Здобувач виконав пошук та аналіз науково-технічної літератури, систематизував опубліковані відомості за темою дисертації)

2. Гликин М.А. Моделирование гидродинамических условий для процесса крекинга углеводородного сырья в расплавах / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов, Е.И. Зубцов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Том 6, № 6(66). – С. 27-32. (Дисертантом виконані експериментальні дослідження з фізичного моделювання гідродинамічних умов досліджуваного процесу, розроблена методика математичної обробки експериментальних даних)

3. Гликин М.А. Исследование процесса деструктивной переработки углеводородов в неорганических расплавах. Влияние управляющих параметров /

М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, Е.И. Зубцов, Е.Ю. Черноусов // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – № 3/4(23). – С. 57-63. *(Особистий внесок здобувача – отримання експериментальних даних та їх обговорення)*

4. Исследование кинетики крекинга индивидуальных углеводородов в расплаве хлоридов натрия и цинка / М.А. Гликин, Б.Б. Мамедов, Е.Ю. Черноусов, Е.Ю. Нечистяк // Хімічна промисловість України. – 2014. – №3 (122). – С. 42-47. *(Здобувачем отримані експериментальні дані та проведено їх обробку)*

5. Черноусов Е.Ю. Крекинг сырой нефти в расплаве металлов / Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2013. – № 14(203). – С. 64-68. *(Автор особисто розробив лабораторну установку, провів експерименти та термодинамічні розрахунки)*

6. Гликин М.А. Технологические аспекты ведения процесса крекинга углеводородного сырья в расплавленных средах / М.А. Гликин, Б.Б. Мамедов, Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. – № 9 (216). – С. 70-76. *(Дисертант особисто виконав роботу з науково-технічною літературою, термодинамічні розрахунки, розрахунки матеріальних та теплових балансів, отримав експериментальні дані)*

7. Гликин М.А. Деструктивная переработка углеводородного сырья в неорганических расплавах. Техничко-економическая оценка / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. – № 10 (217). – С. 38-43. *(Автор на підставі наявних відомостей провів розрахунок та порівняльний аналіз техніко-економічних показників)*

8. Черноусов Є.Ю. Дослідження процесу крекінгу вуглеводневої сировини в розплаві / Є.Ю. Черноусов // VI міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 24-26 квітня 2013 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, ВПК ДВНЗ УДХТУ, 2013. – С. 30-32. *(Здобувач отримав експериментальні дані та брав участь в їх інтерпретації)*

9. Черноусов Е.Ю. Окислительная регенерация хлоридных расплавов в условиях деструктивной переработки углеводородного сырья / Е.Ю. Черноусов // VII міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27-29 квітня 2015 р.: тез. доп. – Дніпропетровськ, ВПК ДВНЗ УДХТУ, 2015. – С. 119-120. *(Автор дослідив процес окиснювальної регенерації хлоридних розплавів на лабораторній установці)*

10. Гликин М.А. Исследование кинетики крекинга углеводородов в среде расплавленных хлоридов металлов / М.А. Гликин, Е.Ю. Черноусов // V міжнародна наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9-11 квітня 2014 р.: тез. доп. – Київ, НТУУ КПІ ВПІ ВПК «Політехніка», 2014. – С. 78. *(Здобувачем досліджено кінетичні залежності деструктивних перетворень вуглеводнів у розплавах)*

11. Аверкина Е.А. Исследование каталитических свойств расплава в процессе крекинга сырой нефти / Е.А. Аверкина, Е.Ю. Черноусов, М.А. Гликин // VII міжнар. наук.-техн. конф. «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 19-24 травня 2014 р.: тези доп. – Львів, Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 31. *(Автор експериментально дослідив вплив складу розплаву на склад продуктів реакції, а також каталітичні властивості хлоридних розплавів)*

12. Аверкина Е.А. Крекинг сырой нефти в расплаве / Е.А. Аверкина, Е.Ю. Черноусов, М.А. Гликин // Всеукр. наук.-практ. конф. «Майбутній науковець-2013», 6 грудня 2013 р.: тез. доп. – Северодонецьк, ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк), 2013. – С. 36-37. *(Автор провів порівняльний аналіз термічних та каталітичних перетворень вуглеводнів в неорганічних розплавах)*

13. Черноусов Е.Ю. Некоторые технологические аспекты деструктивной переработки углеводородного сырья в расплавах / Е.Ю. Черноусов, М.А. Гликин // Всеукр. наук.-практ. конф. «Майбутній науковець-2014», 3 грудня 2014 р.: тез. доп. – Северодонецьк, ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк), 2014. – С. 39-42. *(Здобувачем показана можливість роботи двозонного реактора з розплавом в автотермічному режимі)*

14. Черноусов Е.Ю. Крекинг сырой нефти в расплавах металлов / Е.Ю. Черноусов, М.А. Гликин // XVI міжнар. наук.-техн. конф. «Технологія-2013», 26-27 квітня 2013 р.: тез. доп. – Северодонецьк, ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк), 2013. – С. 41-43. *(Особистий внесок здобувача – отримання експериментальних даних з переробки сирої нафти в розплаві свинцю і олова)*

15. Chernousov E.Y. Study of the hydrodynamics of hydrocarbons cracking in molten media / E.Y. Chernousov, M.A. Glikin // XVII міжнар. наук.-техн. конф. «Технологія-2014», 4-5 квітня 2014 р.: тез. доп. – Северодонецьк, ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк), 2014. – С. 14-16. *(Здобувачем особисто досліджена газогідродинаміка в ректорі з розплавом)*

16. Черноусов Е.Ю. Исследование процесса деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах / Е.Ю. Черноусов, М.А. Гликин // XVIII міжнар. наук.-техн. конф. «Технологія-2015», 17-18 квітня 2015 р.: тез. доп. – Северодонецьк, ТІ СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк), 2015. – С. 34-35. *(Особистий внесок здобувача – експериментальне вивчення експлуатаційної гнучкості та ефективності процесу із застосуванням сировини різного складу)*

## АНОТАЦІЯ

Черноусов Є.Ю. Деструктивна переробка вуглеводневої сировини в неорганічних розплавах. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2016.

Дисертація присвячена розробці і вивченню технології деструктивної переробки індивідуальних і сумішевих вуглеводнів в неорганічних розплавах. У досліджених умовах процесу отримані продукти з високим вмістом рідких вуглеводнів, що можуть бути використані в якості сировини для органічних синтезів або як компонент моторного палива високої якості.

Визначено оптимальні параметри процесу: температура 500 °С і час контакту 0,15-0,20 с. Найбільш ефективними розплавами в умовах процесу є суміші NaCl–ZnCl<sub>2</sub> або KCl–ZnCl<sub>2</sub> евтектичного складу. Переробка вуглеводнів в таких умовах дозволяє збільшити вихід світлих нафтопродуктів для мазуту – на 23,7-25,9 %, для сирої нафти – на 22,1-23,9 %; підвищити октанове число прямогонних бензинів на 26 пунктів, головним чином, за рахунок збільшення виходу ізопарафінів; отримати

високий вихід ізомерів при переробці індивідуальних вуглеводнів (до 28,9 % з n-гексану).

Запропоновано проводити процес в трьохзонному автотермічному реакторі з циркулюючим розплавом хлоридів металів між зонами деструкції, відпарювання рідких вуглеводнів і окиснення побічних твердих продуктів. Це дозволяє знизити витрати основних енергетичних ресурсів при висбрекінгу мазуту на 39 % в порівнянні з існуючими виробництвами.

Ключові слова: мазут, нафта, прямогонний бензин, n-гексан, деструктивні перетворення, розплав, трьохзонний реактор.

### АННОТАЦІЯ

Черноусов Е.Ю. Деструктивная переработка углеводородного сырья в неорганических расплавах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке и изучению технологии деструктивной переработки углеводородного сырья различного состава в неорганических расплавах. В данной работе впервые использован комплексный подход к анализу и решению основных технологических задач, возникающих при возможной практической реализации подобных процессов.

С помощью созданной методики проведения лабораторных исследований получены надежные экспериментальные данные, на основании которых установлено влияние основных управляющих параметров и изучена кинетика процесса. Определено влияние химического состава расплава, температуры (в интервале 400-600 °С), времени контакта (в интервале 0,09-0,27 с), скорости подачи сырья и поверхности раздела фаз (в условиях пузырькового режима барботажа) на состав и выход продуктов при переработке мазута, сырой нефти, прямогонного бензина и n-гексана. Исследования проводились с применением расплавов бинарных эвтектических смесей хлоридов металлов (LiCl–KCl, NaCl–CuCl, CuCl–ZnCl<sub>2</sub>, NaCl–ZnCl<sub>2</sub>, KCl–ZnCl<sub>2</sub>, NaCl–MgCl<sub>2</sub>, CuCl–CaCl<sub>2</sub>, KCl–FeCl<sub>3</sub>), а также металлов Pb и Sn в массовом соотношении 6,5:1. Определены оптимальные условия процесса для достижения максимального выхода жидких продуктов при переработке мазута и сырой нефти: температура ~ 500 °С, время контакта – 0,15-0,20 с, расплав – смеси NaCl–ZnCl<sub>2</sub> или KCl–ZnCl<sub>2</sub>, диаметр барботируемых через слой расплава пузырьков паров углеводородов – до 2 мм.

Переработка углеводородов в оптимальных условиях позволяет увеличить выход светлых фракций для мазута – на 23,7-25,9 %, для сырой нефти – на 22,1-23,9 %; повысить октановое число прямогонных бензинов на 26 пунктов, главным образом, за счет увеличения выхода изопарафинов; получить высокий выход изомеров при переработке индивидуальных углеводородов (до 28,9 % из n-гексана).

Особенностью технологии является проведение процесса в трехзонном автотермическом реакторе. При этом деструкция углеводородов осуществляется в зоне реакции при снижающейся температуре и с образованием коксообразных

продуктов, которые передаются циркулирующим теплоносителем (расплавом) в зону окисления и обеспечивают повышение температуры циркулирующего расплава до необходимой величины вследствие их окисления кислородом воздуха с последующим возвращением расплава в зону крекинга. Работа реакторного узла в автотермическом режиме возможна при образовании твердых коксообразных продуктов на уровне не ниже 6 % на массу сырья при висбрекинге мазута.

Применение предлагаемой технологии на существующих установках висбрекинга мазута позволяет снизить затраты основных энергетических ресурсов на 39 % и уменьшить срок окупаемости капитальных затрат на строительство производства с 17 до 9 месяцев или почти в 2 раза при производственных мощностях 500 тыс. тонн в год.

Ключевые слова: мазут, нефть, прямогонный бензин, n-гексан, деструктивные превращения, расплав, трехзонный реактор.

### SUMMARY

Chernousov E.Yu. Destructive processing of hydrocarbon feedstocks in inorganic melts. – Manuscript.

The thesis for Ph. D. award (technical sciences) by specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and fuel-lubricating materials. – Lviv Polytechnic National University of Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

Dissertation is devoted to development and study the technology of individual and mixed hydrocarbons destructive processing in inorganic melts. In the studied process conditions were obtained products with a high content of liquid hydrocarbons, which can be used as a feedstock for organic synthesis or as a high quality component of the motor fuels.

The optimal process parameters were determined: temperature of 500 °C and contact time of 0.15-0.20 sec. Under the process conditions, mixtures of NaCl–ZnCl<sub>2</sub> and KCl–ZnCl<sub>2</sub> of the eutectic composition have been defined as the most efficient melts. Hydrocarbon processing in these melts allow to increase the yield of light oil products for mazut – by 23.7-25.9 %, for crude oil – by 22.1-23.9 %; to raise the octane number of straight-run gasoline by 26 points, mainly due to increase of isoparaffins yield; to obtain a high yield of isomers in the case of individual hydrocarbons processing (to 28.9 % from n-hexane).

It have been proposed to carry out the process in a three-zone autothermal reactor with a circulating melt, consisting of metal chlorides, between zones of hydrocarbons destruction, zone of liquid hydrocarbons stripping and solid byproducts oxidation. That allows to reduce the main energy resources costs for mazut visbreaking process by 39 % compared to the existing productions.

Keywords: mazut, oil, straight-run gasoline, n-hexane, destructive conversions, melt, three-zone reactor.

Підписано до друку 01.03.2016 р.  
Формат 60x90/16. Папір офсетний. Гарнітура Times.  
Друк – різнографія. Умов. друк. арк. 1,2. Обл.-видав. арк. 0,9.  
Наклад 100 прим. Зам. № 17

Надруковано у видавництві  
Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля  
Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.2003 р.  
просп. Радянський 59-А, м. Сєверодонецьк, 93400, Україна  
E-mail: [vidavnictvoSNU.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvoSNU.ua@gmail.com)