

УДК 665.654.2

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГИДРОКОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ НЕФТЕШЛАМОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2015 г. Х. М. Кадиев, Н. В. Окнина<sup>1</sup>, А. М. Польшалиев, С. Г. Гагарин,  
М. Х. Кадиева, А. Е. Батов, С. Н. Хаджиев

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

*<sup>1</sup>ОАО “Электрогорский институт нефтепереработки”, Электрогорск, Московская обл.*

*E-mail: mkadieva@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 20.03.2015 г.

Проанализированы особенности механизма гидроконверсии органической массы нефтешламов с использованием методов химической термодинамики и квантовой химии на примере превращений модельных органических соединений (ароматических структур, их алкил- и гидропроизводных) в различных средах. Кинетические закономерности гидрогенизационных превращений нефтешламов проанализированы на фракционной модели сырья, представленной в виде четырех псевдокомпонентов. Предложена схема последовательных превращений каждого из псевдокомпонентов с эффективными константами скорости, значения которых определяли по результатам гидроконверсии нефтепродуктов на проточной пилотной установке.

**Ключевые слова:** отходы, тяжелые остатки, нефтешламы, экстракция, гидроконверсия, ультрадисперсный катализатор.

**DOI:** 10.7868/S0028242115050056

Тяжелые отходы нефтеперерабатывающих предприятий, называемые общим термином нефтешламы, подразделяют на жидкие, твердые, пастообразные и эмульсионные. До недавнего времени утилизация жидких нефтешламов и водонефтяных эмульсий основывалась главным образом на отстаивании, фильтровании и сжигании, что характеризовалось низкой эффективностью утилизации и повышенным загрязнением окружающей среды [1, 2]. Твердые и пастообразные нефтешламы перерабатывают в основном путем сжигания, но в последнее время заметен интерес к их рекультивации, когда шламы на специальных площадках смешивают с грунтом, добавляя насыщенные минералами и микроэлементами биологически активные препараты, способствующие очистке грунта от нефтяных примесей. При этом в результате периодического рыхления и увлажнения грунта формируется плодородная почва, т.е. шлам превращается в своеобразное удобрение [3].

Согласно [4], разработана технология переработки кислых гудронов методом тонкослойного крекинга, при котором кислые гудроны превращаются в жидкую углеводородную фракцию и битумную массу, что послужило основой для проектирования опытной промышленной установки производительностью 10 тыс. т в год.

Для жидких и эмульсионных нефтешламов с целью извлечения из них ценных углеводородных компонентов предложены многочисленные методы пиролиза и экстракции, из которых практическое применение в ограниченном масштабе нашли лишь некоторые [5–8].

Наиболее квалифицированным способом утилизации шламовых нефтеотходов представляется их химическая переработка, в особенности, гидрогенизационное облагораживание подобно переработке тяжелых нефтяных остатков [9, 10]. Такой подход, с одной стороны, сохраняет химический потенциал углеводородных компонентов нефтешламов и, с другой, позволяет перевести углеродсодержащие компоненты нефтяных отходов в моторные топлива, повышая суммарную глубину переработки нефти на НПЗ [11]. Твердые и пастообразные нефтешламы могут быть также эффективно переработаны гидрогенизационным методом, учитывая развитую технологию получения синтетического жидкого топлива из углей [12]. Естественно, что поскольку нефтешламы включают в свой состав не только нефтепродукты, но и воду, а также механические примеси [13], то перед гидрогенизационным облагораживанием рекомендуют выделять из нефтешламов органическую массу, которая может быть использована как сырьё гидроконверсии.

**Таблица 1.** Исходные количества компонентов ( $v$ , моль) в реакциях гидрирования при введении в реакцию различных доноров водорода

№ п.п.	Соединение	$v$ , моль			
		H <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> (1,2,3,4-тетрагидронафталин)	H <sub>2</sub> S	CO + H <sub>2</sub> O
1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол)	1	1	1	1
2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (циклогексан)	0	0	0	0
3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (толуол)	1	1	1	1
4	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (нафталин)	1	1	1	1
5	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> (тетралин)	0	1	0	0
6	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> (1-метилнафталин)	1	1	1	1
7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (антрацен)	1	1	1	1
8	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> (9,10-дегидроантрацен)	0	0	0	0
9	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (фенантрен)	1	1	1	1
10	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> (9,10-дегидрофенантрен)	0	0	0	0
11	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (метилциклогексан)	0	0	0	0
	ΣC	62	72	62	62
	ΣH	64	64	52 + 6(H <sub>2</sub> O)	52 + 6(CO + H <sub>2</sub> O)

Цель данной работы состояла в анализе особенностей механизма гидроконверсии органической массы нефтешламов с использованием методов химической термодинамики и квантовой химии на примере превращений модельных органических соединений в различных средах. В дополнение к этому представляло интерес рассмотрение кинетических закономерности гидрогенизационных превращений отдельных фракций жидкой органической массы нефтешламов с получением ряда целевых продуктов, таких как нефть, дизельное топливо, газойль. Ввиду очевидной сложности объекта исследования нами применены методы моделирования с введением ряда допущений, справедливость которых подтверждена результатами изучения превращения аналогичного сырья в лабораторных или пилотных условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения термодинамических расчетов сложных органических систем, к которым относятся нефтешламы, необходимо выбрать индивидуальные (модельные) соединения, которые, с одной стороны, отражают молекулярную структуру объекта и, с другой стороны, характеризуются известными значениями термодинамических параметров, в частности, данными по свободной энергии Гиббса  $\Delta_f G^\circ$ . При известных стандартных значениях изобарного потенциала при  $T = 298.15$  К для исходных соединений и продуктов химической реакции возможна оценка термодинамической вероятности ее протекания (1), а по теплотическим данным возможно определение рав-

новесного состава изучаемой смеси по условию минимизации значения свободной энергии Гиббса для рассматриваемой системы.

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta_f G_k^\circ - \sum \Delta_f G_n^\circ,$$

где  $\sum \Delta_f G_k^\circ$  – сумма энергий Гиббса продуктов реакции,  $\sum \Delta_f G_n^\circ$  – начальных реагентов. Согласно классической термодинамике отрицательная величина  $\Delta G_{\text{реакции}} < -50$  кДж/моль отвечает высокой вероятности протекания превращения основного реагента.

В данной работе методами химической термодинамики, на примере смеси модельных ароматических молекул, их алкил- и гидропроизводных исследованы реакции гидрирования ароматических структур в различных условиях образования активного водорода в реакционной среде (табл. 1).

Модель фракционного представления органической массы нефтешламов включает 10 жидких подфракций с температурами кипения (°C): н.к.–180°C, 180–200°C, 200–250°C, 250–300°C, 300–350°C, 350–400°C, 400–450°C, 450–500°C, 500–520°C и >520°C. Для характеристики подфракций использовали эмпирические формулы, применяемые в расчетах процессов нефтепереработки [14, 15]. Так, молекулярные массы находили по формуле:

$$M_j = (7K_w + 21.5) + (0.76 - 0.04K_w)t_{k,j} + (0.0003K_w - 0.00245)t_{k,j}^2,$$

где  $t_{k,j}$  – среднее значение температуры кипения  $j$ -той подфракции, °C;  $K_W$  – фактор Уотсона:

$$K_W = \frac{1.216(t_{k,j} + 273.15)^{1/3}}{d_{15/15}},$$

где  $d_{15/15}$  – отношение плотности компонента и плотности воды при 15°C.

Для расчета давления паров компонентов  $p_j$  (атм) при температуре реакции  $t$  применяли формулу

$$p_j = e^{-0.7944 Y_0},$$

где

$$Y_0 = \frac{10.4[f(t) - f(t_{k,j})]}{31.6 - f(t_{k,j})},$$

$$f(t) = \frac{37t}{t + 273.2},$$

$$f(t_{k,j}) = \frac{37t_{k,j}}{t_{k,j} + 273.2}.$$

По давлению паров оценивали константу фазового равновесия компонентов:

$$K_j = \frac{p_j}{P},$$

где  $P$  – рабочее давление в системе, атм.

Температурная зависимость поверхностного натяжения определялась по формуле [16]:

$$\sigma(t) = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (0.133\alpha_c - 0.281)(1 - T_r)^{11/9},$$

где  $P_c$  – критическое давление, атм;  $T_c$  – критическая температура, К;  $T_r$  – приведенная температура ( $T_r = T_{\text{раб}}/T_c$ );  $\alpha_c$  – параметр, зависящий от приведенной температуры кипения и критического давления:

$$\alpha_c = 0.9076 \left( 1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right),$$

где

$$T_{br} = \frac{t_k + 273.15}{T_c}.$$

Выбор метода оценки критических параметров для нефтяных фракций проводили в соответствии с рекомендациями [17]. При этом критическое давление (атм) определяли по формуле

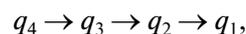
$$P_c = 6.087426 \times 10^7 \frac{d_{15/15}^{2.4853}}{(t_k + 273.15)^{2.3177}},$$

а критическую температуру

$$T_c = \frac{\exp[4.2009(t_k + 273.15)^{0.08615} d_{15/15}^{0.04614}]}{1.8}.$$

В настоящей работе для описания кинетики исходное сырье гидроконверсии представлено в виде четырех псевдокомпонентов (ПК) как смесей типичных нефтяных соединений. Наиболее тяжелый ПК, характеризует вакуумный остаток при  $t_k > 520^\circ\text{C}$  ( $q_4$ ), менее тяжелый,  $q_3$ , выкипает в интервале  $350\text{--}520^\circ\text{C}$  и отвечает общему газойлю,  $q_2$  ( $180\text{--}350^\circ\text{C}$ ) условно описывает дизельную фракцию, наиболее легкий  $q_1$  (н.к.  $-180^\circ\text{C}$ ), содержит компоненты нафты.

Предположено, что последовательные превращения протекают по следующей схеме (реакции первого порядка):



этим стадиям соответствуют эффективные константы скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , численные значения которых должны определяться по экспериментальным данным. В частности, по экспериментальным результатам гидроконверсии гудрона западносибирской нефти в условиях исследования авторами данной работы получено  $k_1 = 1.850$ ;  $k_2 = 1.228$  и  $k_3 = 1.476 \text{ ч}^{-1}$ . Помимо реакций образования дистиллятных продуктов, протекают реакции гидрокрекинга ( $q_5$ ) с образованием углеводородного газа  $C_1\text{--}C_4$  и гетероатомных газообразных продуктов  $H_2S$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$ , выделяющихся при гидродеструкции гетероциклических соединений, присутствующих в исходном сырье. Константа скорости суммарного газообразования, определенная авторами данной работы по общему выходу газа, составила  $k_4 = 0.1519 \text{ ч}^{-1}$ .

Общая кинетика для всей схемы превращений может быть записана в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$dq_1/d\tau = k_1 q_2; \quad dq_2/d\tau = k_2 q_3 - k_1 q_2;$$

$$dq_3/d\tau = k_3 q_4 - k_2 q_3; \quad dq_4/d\tau = -(k_3 + k_4) q_2;$$

$$dq_5/d\tau = k_4 q_4.$$

Поскольку процесс гидроконверсии можно условно рассматривать как протекающий в двухфазном гидродинамическом режиме, при оценке времени реакции, проходящей в жидкой фазе, необходимо учитывать долю  $\varphi$  газовой фазы в объеме реактора (третья – твердая – фаза в виде наноразмерного катализатора диспергирована в жидкой фазе, имеет малый объем и в первом приближении им можно пренебречь). Газовая фаза включает водородсодержащий газ и газообразные продукты реакций, а также пары углеводородов. Расчет величины  $\varphi$  можно провести по методике Кутателадзе [18]:

$$\varphi = \frac{1 + k_{cm}}{2} - \sqrt{\frac{(1 + k_{cm})^2}{4} - \beta k_{cm}},$$

Таблица 2. Оценка фракционного состава нефтешлама

Фракция	Начальное условие	Оценочное значение $q_j(0)$ , %, по данным*	
		[19]	[20]
Нафта	$q_1(0)$	29	1.7
Дизельное топливо	$q_2(0)$	24	13.3
Газойль	$q_3(0)$	20	43.7
Тяжелый остаток	$q_4(0)$	27	41.3

\* [19] – донные отложения нефтяных резервуаров; [20] – средние данные для 4 образцов нефтешламов разного происхождения.

где  $\beta$  – долевое объемное газосодержание реакционного потока;  $k_{см}$  – критерий гидродинамической устойчивости двухфазного потока:

$$k_{см} = \frac{\omega_{см} \sqrt{\rho_L}}{\sqrt[4]{4g\sigma(\rho_L - \rho_V)}},$$

где  $\omega_{см}$  – линейная скорость газожидкостной смеси без учета скольжения фаз, м/с;  $\rho_L$  и  $\rho_V$  плотности жидкой и парогазовой фаз соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкой фазы при температуре в реакционной камере, г/см. При высоте реактора  $H_R$  (м) и линейных скоростях (м/с) движения в нем фаз  $\omega_{гф}$  (газ) и  $\omega_{жф}$  (жидкость) время пребывания фаз в реакторе составит:

$$\tau_{гф}(с) = \frac{\varphi H_R}{\omega_{гф}}; \quad \tau_{жф}(мин) = \frac{(1 - \varphi) H_R}{60 \omega_{жф}}.$$

Система (18) при фиксированных константах скорости и заданных (по фракционному составу сырьевой органической массы нефтешлама) начальных условиях решается численно от 0 до  $\tau_{жф}$ . Значения показателей  $q_j(0)$  можно оценить по приводимым в литературе примерам разгонок по Энглеру для выделяемой из шламов органической составляющей (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что в зависимости от происхождения, нефтешламы могут отличаться фракционным составом, но в целом, как отмечено в [20], продукты соответствуют требованиям ГОСТ 9905-76 к нефтяному сырью с маркой “нефть для нефтеперерабатывающих предприятий 2.3.2”. На результатах, аналогичных приведенным в [19, 20], базируются, вероятнее всего и работы [21, 22], рекомендующие применение нефтешламов для компаундирования при приготовлении топочного мазута.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

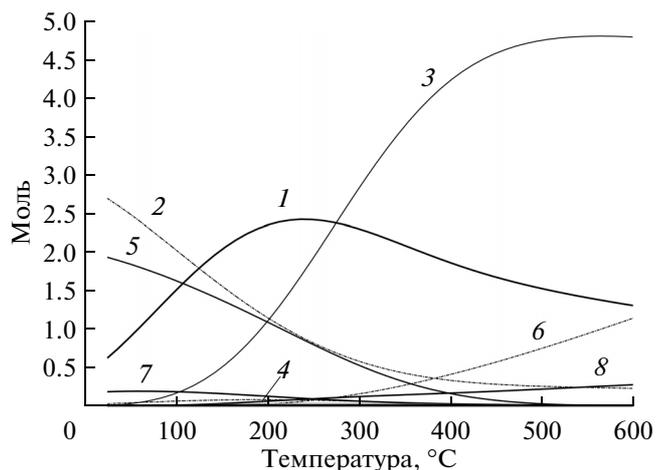
Для сравнительного термодинамического анализа реакций гидрирования ароматических соединений, моделирующих углеводородный состав нефтешламов, в присутствии различных доноров

при парциальном давлении водорода 7.0 МПа проведены расчеты температурной зависимости равновесного состава продуктов реакции. Поскольку содержание водорода в составе ароматических структур тяжелых углеводородов мало, то вклад реакций диспропорционирования незначительный, а гидрогенизация в основном протекает за счет молекулярного водорода из газовой фазы или генерируемого донором водорода. В этой связи представляет интерес исследовать реакции гидрирования соединений, моделирующих состав органической массы нефтешлама, с использованием различных доноров водорода. Это позволит, с одной стороны, оценить влияние различных доноров водорода, присутствующих в реакционной среде, на процесс гидрогенизации ароматических соединений, и с другой – определить, существуют ли более мягкие условия, при которых можно вести процесс, в присутствии других, более доступных каталитических систем.

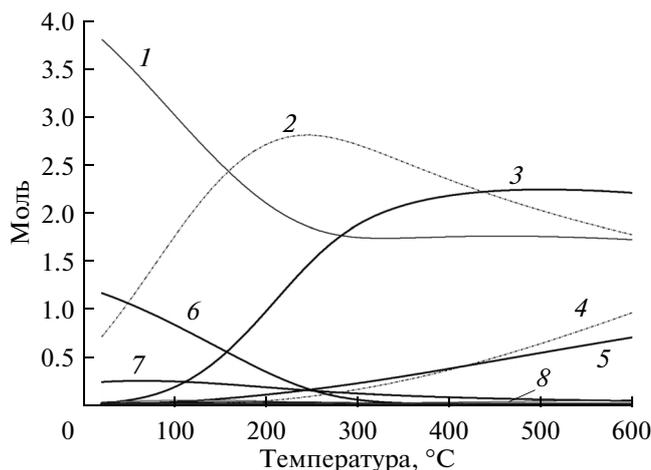
Рассмотрено четыре варианта подвода водорода в реакционную среду: молекулярный водород, 1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин), сероводород  $H_2S$  и как промежуточный продукт реакции ( $CO + H_2O$ ). Во всех четырех вариантах количество молей водорода, подаваемых в реакционную среду, принято одинаковым и равным 64. Расчеты проводили при давлении  $P = 7.5$  МПа в температурном интервале  $T = 25 - 600^\circ C$ .

На рис. 1 приведены результаты расчета в случае введения в реакционную среду молекулярного водорода (исходные данные см. табл.1). Видно, что при низких температурах образуются гидропроизводные ароматических соединений: метилциклогексан, циклогексан, 9,10-дигидроантрацен и фенантрен, а при высоких температурах в системе появляются их алкилпроизводные.

Известно, что гидроароматические соединения являются эффективными гидрирующими реагентами – донорами водорода [23]. Термодинамические данные реакции дегидрирования тетралина с образованием нафталина и водорода показывают, что с повышением температуры равновесие сдвигается в направлении образования водорода. На рис. 2 приведены зависимости равновесных концентраций



**Рис. 1.** Зависимость равновесного количества продуктов гидрирования модельных соединений от температуры при подаче в реакционную среду молекулярного водорода: 1 – 1-метилнафталин, 2 – фенантрен, 3 – толуол, 4 – циклогексан, 5 – метилциклогексан, 6 – бензол, 7 – 9,10-дегидрофенантрен, 8 – нафталин.



**Рис. 2.** Зависимость равновесного количества продуктов гидрирования модельных соединений от температуры в среде 1,2,3,4-тетрагидронафталина: 1 – фенантрен, 2 – 1-метилнафталин, 3 – толуол, 4 – бензол, 5 – нафталин, 6 – метилциклогексан, 7 – 9,10-дегидроантрацен, 8 – антрацен.

компонентов от температуры в среде тетралина (исходные данные – табл. 1). Сравнивая рис. 1 и 2, можно заметить общие закономерности в изменении концентраций компонентов в среде тетралина и молекулярного водорода. Однако, в случае тетралина выход гидроароматических соединений заметно выше.

Для оценки вероятности гидрирования ароматических соединений в среде  $H_2S$  предварительно были проведены термодинамические расчеты реакции разложения сероводорода (табл. 3).

Из результатов следует, что данная реакция термодинамически маловероятна. Однако согласно [24] в реакциях гидрирования ароматических колец в присутствии серосодержащих катализаторов молекула  $H_2S$  более реакционноспособна, чем молекула  $H_2$ . Это обусловлено тем, что энергия разрыва связи  $H-S$  (379.5 кДж/моль) меньше энергии связи  $H-H$  (432.05 кДж/моль). Таким образом, в присутствии молекулярного во-

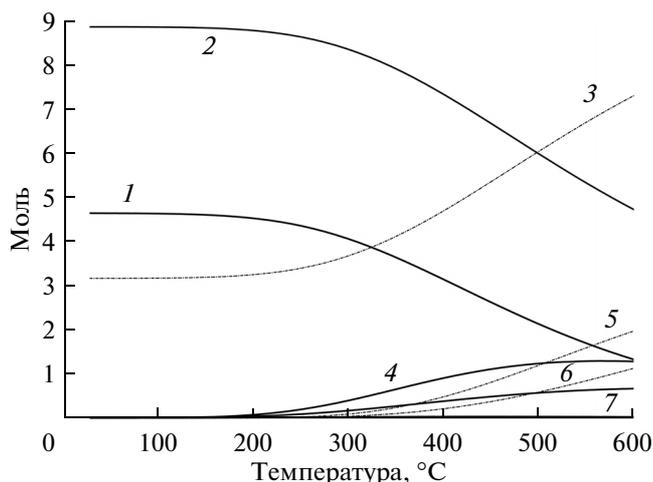
дорода  $H_2S$  может выступать в роли переносчика водорода, повышая степень гидрирования.

Учитывая, что при переработке нефтешламов возможно комбинирование процессов газификации и гидрогенизации, особый интерес представляет реакция образования водорода по схеме  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ . Во всем интервале температур реакция, как правило, направлена в сторону образования водорода. На рис. 3 приведены результаты расчета равновесного состава модельных структур в среде  $(CO + H_2O)$ . Видно, что в этом случае равновесный состав гидрирования ароматических структур существенно отличается от систем, в которых гидрирование идет в среде молекулярного водорода и тетралина. При низких температурах из ароматических молекул образуется в основном фенантрен. Это указывает на целесообразность комбинирования процессов газификации и гидрирования донорами водорода.

Кинетическое моделирование гидроконверсии органической массы тяжелых нефтяных от-

**Таблица 3.** Зависимость от температуры термодинамических функций: энтальпии ( $\Delta H$ ), энтропии ( $\Delta S$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) реакции  $2H_2S = 2H_2 + 2S$

$2H_2S = 2H_2 + 2S$			
$T, C$	$\Delta H, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S, \text{ кал/моль К}$	$\Delta G, \text{ ккал/моль}$
100	40.922	19.803	33.533
400	42.179	22.323	27.152
500	42.481	22.743	24.897
1000	43.220	23.527	13.267



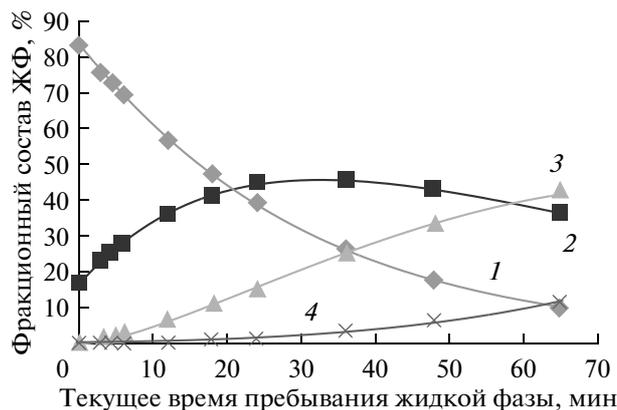
**Рис. 3.** Зависимость равновесного числа молей продуктов гидрирования модельных соединений в среде (CO + H<sub>2</sub>O) от температуры: 1 – фенантрен, 2 – H<sub>2</sub>O, 3 – CO, 4 – 1-метилнафталин, 5 – толуол, 6 – бензол, 7 – нафталин.

ходов проведено для условий промышленного оформления процесса с использованием реактора диаметром 2.4 м, высотой 24.1 м при производительности по сырью 62.5 т/ч. В качестве сырья приняты: вакуумный остаток (гудрон), содержащий 16.6% газойля ( $q_3(0)$ ) и 83.4% тяжелого остатка ( $q_4(0)$ ),  $q_2(0) = q_1(0) = q_5(0) = 0\%$ , и приведенная в табл. 2 по данным работы [21] органическая масса нефтешлама усредненного состава  $q_4(0) = 41.3\%$ ;  $q_3(0) = 43.7\%$ ;  $q_2(0) = 13.3\%$ ;  $q_1(0) = 1.7\%$ ;  $q_5(0) = 0\%$ .

Параметры гидродинамики реактора определены для рабочего режима  $t = 445^\circ\text{C}$ ,  $P = 7$  МПа для случая переработки гудрона (табл. 4).

Расчеты фазового равновесия жидкой части реакционной смеси в рабочих условиях показали, что доля продуктов в паровой фазе снижается при увеличении температуры кипения фракции, но для относительно легких фракций с т.кип. до  $250^\circ\text{C}$ , в паровую фазу переходит более 90% их количества. Можно полагать, что компоненты в паровой фазе принимают участие в термических превращениях, поэтому экспериментально определяемые константы скорости отдельных превращений следует считать эффективными значениями, определяемыми реакциями не только в жидкой фазе, но и в паровой.

На рис. 4–5 показаны результаты расчета кинетики преобразований фракционного состава жидкой фазы при гидроконверсии гудрона западно-сибирской нефти и органической массы нефтешлама. При проведении кинетических расчетов гидроконверсии органической массы нефтешлама использовали приведенные выше значения констант скорости, определенные по результатам гидроконверсии гудрона.



**Рис. 4.** Кинетика превращения гудрона при гидроконверсии. Фракции: 1 – вакуумный остаток; 2 – вакуумный газойль; 3 – дизельная фракция; 4 – нефтя.

Такой подход основан на предположении о том, что фракции с одинаковыми интервалами кипения в родственных нефтепродуктах ведут себя в том или ином процессе сходным образом. Разумеется, при получении в будущем экспериментальных данных по превращениям нефтяных фракций конкретных нефтешламов, значения констант скорости должны быть уточнены.

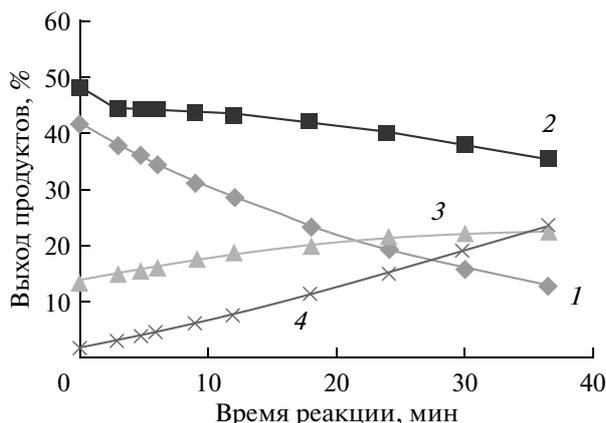
Данные рис. 4 иллюстрируют закономерное снижение количества вакуумного остатка (т. кип.  $>520^\circ\text{C}$ ) при плавном увеличении выхода дизельной фракции (т. кип.  $180\text{--}350^\circ\text{C}$ ) и нефти

**Таблица 4.** Параметры гидродинамики реактора гидроконверсии нефтешлама

Параметр	Единица измерения	Значение
$V_{жф}^*$	м <sup>3</sup> /с	0.027
$V_{гф}^*$	м <sup>3</sup> /с	0.563
$\omega_{жф}$	м/с	0.0060
$\omega_{гф}$	м/с	0.1250
$\beta$	–	0.9525
$k_{см}$	–	0.175
$\phi$	–	0.165
$\delta_{n, мол}^{**}$	%	96.18
$\delta_{n, мас}^{**}$	%	52.48
$\tau_{гф}$	с	193.6
$\tau_{жф}$	мин	66.5

\*  $V_{жф}$ ,  $V_{гф}$  – средний объем жидкой и газовой фазы, соответственно;

\*\*  $\delta_{n, мол}^{**}$ ,  $\delta_{n, мас}^{**}$  – отгон паровой мольный и массовый, соответственно.



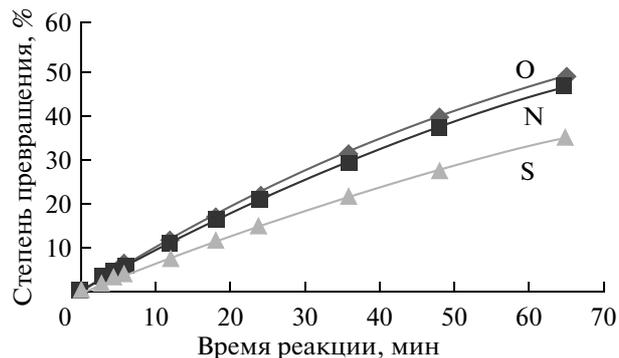
**Рис. 5.** Расчетная кинетика превращения органической массы нефтешлама при гидроконверсии модельных групп углеводородов. Фракции: 1 – вакуумный остаток; 2 – вакуумный газойль; 3 – дизельная фракция; 4 – нафта.

(т. кип.  $<180^{\circ}\text{C}$ ). При этом выход фракции вакуумного газойля (т. кип.  $350\text{--}520^{\circ}\text{C}$ ) проходит через максимум в интервале времени реакции 30–40 мин.

Сравнение данных рис. 45 позволяет заключить, что в случае шлама источником светлых фракций является не только фракция вакуумного остатка, но и фракция вакуумного газойля, содержание которых в исходном шламовом сырье сопоставимо. При этом к концу реакции выход фракций дизельного топлива и нефти выходят на сопоставимый уровень. Поскольку состав нефтешламов подвержен заметному варьированию, учет специфики сырья при организации гидроконверсии может способствовать созданию производств с широким ассортиментом светлых продуктов.

По результатам анализа элементного состава сырья и продуктов процесса гидроконверсии определена степень превращения  $\alpha$  – гетероатомных соединений. Кинетические закономерности этих превращений представлены на рис. 6 и табл. 5.

Таким образом, на основе термодинамических исследований реакций гидрирования ароматиче-



**Рис. 6.** Зависимость превращения соединений, содержащих гетероатомы O, N, S, от времени реакции.

ских молекул, моделирующих вещественный состав тяжелых углеводородов нефтешламов в средах различных доноров водорода, можно сделать вывод о том, что среди рассмотренных вариантов подвода водорода в реакционную среду наиболее эффективным по характеру равновесного состава продуктов является проведение реакции в среде молекулярного водорода и гидроароматических соединений. Кинетическое моделирование показало применимость к органической массе нефтешламов методов и подходов, используемых при переработке нефтяных фракций.

Прикладные научные исследования, описанные в данной статье, проводятся при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, уникальный идентификатор прикладного научного исследования RFMEFI57914X0052.

**Таблица 5.** Кинетические оценки для превращений гетероатомов в составе нефтешлама

Элемент	Степень превращения, %	Константа скорости, $\text{ч}^{-1}$	Основной продукт превращений	Выход на сырье, %
S	48.4	0.0171	$\text{H}_2\text{S}$	1.836
N	46.1	0.0026	$\text{NH}_3$	0.282
O	34.3	0.0021	$\text{H}_2\text{O}$	0.226

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Улицкий В.А., Васильвицкий А.Е., Плущевский М.Б. Промышленные отходы и ресурсосбережение. М.: Сашко, 2006. 368 с.
2. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М.: Ноосфера, 2001. 56 с.
3. Кулак Д.В. Современное проектирование в рекультивации нефтезагрязненных земель // <http://www.nefte-shlamy.ru/stat.php?id=45>.
4. Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф., Князев А.В., Жебряков Е.В. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 276. [Petrol. Chem. 2012. V. 52. № 4. P. 245].
5. Чалов К.В. Каталитический пиролиз нефтешламов. Автореферат диссертации на соискание степени канд. хим. наук: 05.17.04. М., 2013. 18 с.
6. Голин Ц., Минмин Л., Тинтин Ч. // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 4. С. 44.
7. Пономарев В.Н., Штонда Ю.Н. // Вестник Восточно-украинского национального университета им. В. Даля. 2010. № 7. С. 54.
8. Гарабаджиу А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. № 9. С. 37.
9. Khadjiev S.N., Suvorov Yu.P., Kadiev Kh.M., Krichko A.A. / Proceedings of the 15<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Beijing, 1997, 12–16 October, topic 9, poster 14.
10. Хаджиев С.Н. // Chem. J. 2008. № 78. С. 36.
11. Хаджиев С., Кадиев Х. // Chem. J. 2009. № 9. С. 34.
12. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992. 128 с.
13. Минигазимов Н.С., Расветалов В.А. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. Уфа: Экология, 1999. 299 с.
14. Судаков Е.Н. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. М.: Химия, 1979. 569 с.
15. Умергалин Т.Г., Галиаскаров Ф.М. Методы расчетов основного оборудования нефтепереработки и нефтехимии. М.: Нефтегазовое дело, 2007. 236 с.
16. Wooley R.J. // Chem. Engin. 1986. V. 93. № 6. P. 109.
17. Sim W.J., Daubert T.E. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980. V. 19. № 3. P. 386.
18. Кутателадзе С.С., Стырикович М.А. Гидродинамика газожидкостных систем. М.: Энергия, 1976. 295 с.
19. Шнербер Д.Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешлама / ФГБОУ ВПО “Кубанский гос. технологич. ун-т”. Дисс. канд. технич. наук. Краснодар, 2014. 154 с.
20. Курочкин А.К., Тамм Т. // Сфера: нефтегаз. 2010. № 4. С. 72.
21. Магид А.Б., Куцов А.В., Расветалов В.А. // Мир нефтепродуктов. 2004. № 4. С. 35.
22. Куцов А.В., Магид А.Б. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 4. С. 12.
23. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: МГУ, 2003. 556 с.
24. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 324. [Petrol. Chem. 2010. V. 50. № 4. P. 312].