

К. В. Шевченко, PhD, А. Б. Григоров, д-р. техн. наук, професор

ГІДРОГЕНЕЗАЦІЙНА ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ОЛИВ В КОМПОНЕНТИ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
Харків, Україна*

Ключові слова: гідрогенізація, гідрокрекінг, піроліз, вторинна сировина, відпрацьовані оливи, біфункціональний каталізатор, промивання, фільтрування, бензинова фракція, октанове число.

Вступ. Відпрацьовані змащувальні оливи (ВЗО) є складною сумішшю вуглеводнів, присадок, продуктів окиснення вуглеводнів, продуктів неповного згоряння палива – сажі, води, продуктів зносу металевих поверхонь тертя та частинок запиленості повітря. Через високий вміст вуглеводневої основи, ВЗО можуть розглядатися в якості цінної сировини для вторинних термокаталітичних процесів переробки, спрямованих на виробництво легкокиплячих паливних фракцій, включаючи компоненти автомобільного бензину. Одним із найефективніших способів глибокої переробки відпрацьованих змащувальних олив з одночасною стабілізацією рідких продуктів – паливних фракцій, виступають гідрогенізаційні процеси, зокрема гідрокрекінг [1]. Переробка відпрацьованих змащувальних олив завдяки застосуванню гідрокрекінгу у компоненти автомобільного бензину, у довгостроковій перспективі, слід розглядати як перспективний напрямок вторинного використання вуглеводневих ресурсів, який дозволяє зменшити їх шкідливий вплив на довкілля та частково замінити викопне паливо.

Мета та постановка завдання дослідження. Відомо, що завдяки своїм експлуатаційним властивостям змащувальні оливи відносяться до числа найпоширеніших у світі змащувальних матеріалів які досить ефективно застосовуються в промисловості, енергетиці, автомобільному транспорті, приладобудуванні тощо. Що річне світове споживання змащувальних олив можна оцінити в 40–50 млн. тон. Враховуючи їх хімічний склад, який негативно впливає на навколишнє середовище [2, 3], після втрати їх експлуатаційних властивостей під час використання, повстає досить гостре питання про їх утилізацію. На сьогоднішній день основні напрямки утилізації ВЗО можна представити у вигляді схеми, наведеної на рис. 1.

Захоронення відноситься до неприпустимих та економічно невіправданих методів утилізації, що призводять до значного забруднення ґрунту, води, повітря за рахунок важких металів, токсичних продуктів окиснення та деструкції вуглеводнів олив.

Регенерацію можна розглядати як відновлення властивостей базових олив. При цьому, відбувається очищення ВЗО від забруднюючих домішок (фракцій палива, води, механічних домішок) для їх повторного використання [4]. Задля регенерації прийнято використовувати наступні процеси: випаровування (дистиляція); електростатичне очищення, очищення адсорбентами [5, 6]. Регенерація дозволяє отримати в якості продуктів – базові оливи групи I або II [7], а також газойлеві фракції, що, в цілому, сприяє високому ступеню повернення вихідного продукту та зниження потреби у первинних нафтопродуктах.

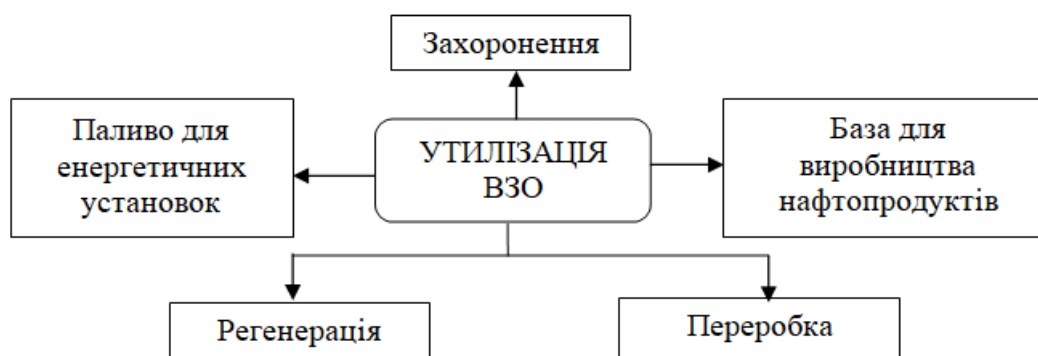


Рисунок 1 – Основні напрямки утилізації ВЗО

Використання ВЗО як палива для енергетичних установок. ВЗО завдяки їх хімічному складу, часто використовують в якості палива у різних енергетичних установках, зокрема, теплогенераторах [8]. При цьому, виділяється значна кількість теплової енергії (біля 40 МДж/кг) [9], яка витрачається на забезпечення різних технологічних процесів. Для цього, ВЗО необхідно очистити від важких металів і галогенів.

База для виробництва нафтопродуктів передбачає застосування ВЗО без регенерації та переробки для виробництва технологічного та котельного палив [10], пластичних мастил [11] тощо.

Переробка ВЗО спрямована на отримання легких паливних фракцій (бензин, дизель, газ). Основними процесами переробки виступають термічний та каталітичний піроліз [12–14]. При реалізації цих процесів, разом з вуглеводневими газами (C₁-C₄), бензиною фракцією (C₅-C₁₂), газово-газойлевою фракцією (C₁₂-C₂₂), отримують і коксовий залишок [15]. При цьому, виникає необхідність в очищенні отриманих бензинових фракцій від забруднень (див. табл.1), які накопичуються у них після піролізу.

Таблиця 1 – Основні забруднення бензинової фракції після піролізу ВЗО

Забруднення	Джерело забруднення	Небезпечність в експлуатації
Сірковмісні сполуки	Присадки до оливо	Викликають корозію, забруднення SO ₂
Азотовмісні сполуки	Продукти деградації присадок	Утворення NO _x при згорянні
Кисневмісні сполуки (спирти, кислоти)	Окислення ВЗО	Знижують стабільність палива
Ароматичні сполуки (бензол, толуол, ПАВ)	Термічний розпад молекул ВЗО	Токсичність, канцерогенність
Смолисто-асфальтенові речовини	Процеси окиснення, полімеризації та поліконденсації	Відкладення в паливній системі
Механічні домішки	Залишки каталізаторів, присадок	Пошкодження двигуна, каталізатора
Ненасичені вуглеводні	Термічний розклад молекул ВЗО	Схильні до полімеризації, окислення

Основними методами очищення бензинової фракції можна вважати сорбційне очищення (видалення ПАВ, кольорових домішок за рахунок використання активованого вугілля, глини, цеолітів), гідроочищення (видалення сірки, азоту, кисню; зменшення вмісту ненасичених сполук); дистиляція (відділення летких фракцій та залишків смол, води, важких залишків) [16, 17]. На практиці задля підвищення ефективності очищення, використовують поєднання декількох методів в загальний технологічний ланцюг, що у поєднанні разом з піролізом, суттєво підвищує складність та вартість виробництва.

Таким чином, очищення бензину після термічного або каталітичного піролізу ВЗО є обов'язковим та критично важливим етапом у виробництві товарних палив, оскільки: без очищення бензин характеризується підвищеною токсичністю, нестабільністю, корозійною-активністю; такий бензин може пошкодити двигун; він не відповідає стандартам екологічної безпеки (Євро-4 та Євро-5) та є нестабільним, що впливає на зниження строків його зберігання [18]. Разом з цим, застосовуючи технологію гідрокрекінгу ВЗО можна позбутися витрат, пов'язаних з додатковою очисткою отриманої бензинової фракції, підвищити енергоефективність процесу та отримати стабільний продукт, що відповідає вимогам діючих на території України стандартів. Отже, метою даної роботи є дослідження можливості переробки ВЗО методом гідрокрекінгу в високоякісні компоненти автомобільних бензинів, які, сьогодні, користуються підвищеним попитом через дефіцит власної якісної сировинної бази та зниження потужностей переробки через бойові дії. Реалізувати означену мету дослідження можна за рахунок детального аналізу специфічного хімічного складу ВЗО та пов'язаних з ним особливостей переробки з урахуванням технологічних параметрів діючих виробництв.

Результати та їх обговорення. Правильний вибір сировини являється ключом до ефективного гідрокрекінгу та отримання компонентів автомобільних бензинів високої якості. Отже, при виборі ВЗО як сировини для гідрокрекінгу, слід враховувати наступне: вміст води (<1 %); вміст механічних домішок (< 0,5 %); вміст Zn, Ca, Pb, Al (< 0,01 %); вміст вуглеводневої основи – C₁₅–C₃₅ (> 90 %); теплота згоряння (> 40 МДж /кг); вміст смол і асфальтенів (< 3 %). Типи ВЗО та їх придатність в якості сировини для гідрокрекінгу, спрямованого на отримання компонентів автомобільного бензину, наведено у табл. 2.

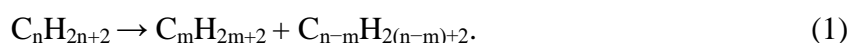
Таблиця 2 – Типи ВЗО та їх придатність для гідрокрекінгу

Тип оливи	Склад	Придатність	Характеристика
Моторні мінеральні оливи (на базі олив групи I–II)	Насичені вуглеводні, присадки	Висока	Легко очистити, високий вихід продукту
Гідравлічні оливи	Насичені вуглеводні, мало присадок	Висока	Менше забруднень, висока якість продукту
Трансмісійні оливи	Високомолекулярні вуглеводні, сірка, хлор	Середня	Можливі труднощі в очищенні, сірка переходить до продукту
Синтетичні оливи (поліальфаолефіни, естери)	Складні синтетичні молекули, присадки	Обмежено	Мало прогнозований вихід та якість продукту

Підсумовуючі дані, наведені в табл. 2 зазначимо, що відпрацьовані моторні мінеральні оливи групи I або II після попередньої очистки (відстоювання, фільтрації, центрифугування) виступають оптимальною сировиною для гідрокрекінгу. Це пов'язано, насамперед, з високим вмістом насичених вуглеводнів (парафіни, нафтени), мінімальним вмістом смолисто-асфальтенових речовин; продукти розкладу легко стабілізуються воднем; молекулярна маса більшості рідких продуктів відповідає молекулярній масі бензинової фракції (100–120 г/моль). Окрім цього, вони забезпечують високий вихід паливних фракцій, стабільну якість продукту та ефективність процесу.

При гідрокрекінгу ВЗО, протікає комплекс хімічних реакцій, які умовно можна поділити на:

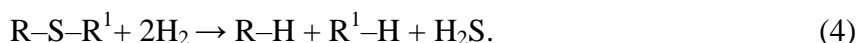
1. Реакції крекінгу (розщеплення вуглеводнів). Великі молекули (переважно парафіни, циклопарафіни та ароматичні вуглеводні) розщеплюються на легші – бензинові або газові фракції за загальним механізмом:



2. Гідрування ненасичених сполук. Подвійні або ароматичні зв'язки насичуються воднем, що призводить до утворення стабільних насичених вуглеводнів:



3. Гідродесульфуризація (видалення сірки). Органічні сірковмісні сполуки реагують із воднем з утворенням H_2S :



4. Гідроденітрогенізація (видалення азоту). Азотисті органічні сполуки (аміни, нітрогрупи) реагують із воднем з утворенням NH_3 :



5. Гідродексигенізація (видалення кисню). Кисневмісні сполуки (спирти, кислоти, естери) реагують з воднем, утворюючи H_2O і насичені вуглеводні:



6. Ізомеризація. Лінійні алкани перетворюються на розгалужені ізомери з вищим октановим числом:



7. Побічні реакції. Коксування (утворення вуглецевих залишків) є небажаною реакцією, що дезактивує каталізатор. Реакції полімеризації також небажані, вони потребують гідрування або постійного контролю.

Переробка ВЗО в компоненти автомобільних бензинів шляхом гідрокрекінгу має свої особливості, відмінні від класичного гідрокрекінгу важких нафтових залишків (мазутів, гудронів). Ці особливості пов'язані з наступним:

1) Специфічний хімічний склад сировини (значний вміст домішок – метали, фосфор, сірка, присадки; наявність продуктів окиснення) в наслідок якого, вона є нестабільною у порівнянні з класичною сировиною.

2) Підвищена небезпека отруєння каталізатора – присадки до моторних олів (наприклад, Zn, Ca, P, Pb) перетворюються на золу або солі, які отруюють каталізатор (Ni, Mo, W). Внаслідок чого, необхідна глибока попередня очистка ВЗО.

3) Високий вихід газів та коксу при порушенні умов проведення гідрокрекінгу. Якщо не підтримується високий тиск водню, процес переходить у «піролізоподібний» режим при якому зростає коксоутворення.

4) Зменшена вихідність цільових фракцій без оптимізації. Через присутність нестабільних компонентів може бути знижений вихід бензинової фракції.

5) Необхідність у використанні каталізаторів з високою гідрувальною активністю та термічною стабільністю (робочі температури до 450 °С), стійкі до отруєнь металами, з високою площею поверхні.

Таким чином, гідрокрекінг ВЗО потребує жорсткого контролю технологічних умов, ефективного попереднього очищення та спеціалізованих каталізаторів, щоб компенсувати велику кількість домішок і високомолекулярних нестабільних сполук. Отже гідрокрекінг ВЗО доцільно проводити при раціональних технологічних режимах, наведених у табл. 3.

Таблиця 3 – Раціональні технологічні режими гідрокрекінгу ВЗО

Параметр	Одиниці вимірювання	Значення параметру
Температура	°С	350–450
Тиск водню	МПа	8–20
Об’ємна швидкість подачі (LHSV)	год ⁻¹	0,2–1,0
Кратність циркуляції водню (H ₂ /олива)	Нм ³ /м ³	500–2000
Час контакту	Год.	1–2 (залежно від температури та LHSV)
Схема процесу	–	Двоступенева схема: I ступінь – підготовка сировини; II ступінь – гідрокрекінг

Запропоновані досить широкі діапазони значень параметрів гідрокрекінгу (див. табл. 3) дозволяють підібрати параметри для кожного типу ВЗО або їх сумішей, а застосування двоступінчатої схеми переробки – критично важлива для досягнення високого виходу бензинової фракції й довговічності каталізатора.

Враховуючи особливості сировини та технологічні режими її переробки, найбільш ефективні комерційні каталітичні системи гідрокрекінгу ВЗО, які забезпечать високий вихід цільового продукту та його якість, представлені у табл. 4.

Для переробки складних важких фракцій, зокрема ВЗО, досить ефективними є біфункціональні каталізатори, які представлені металами (Ni, Mo, W, Pt) – гідрування, десульфурація та основою (цеоліти, γ -Al₂O₃) – кислотні центри забезпечують крекінг [19, 20].

Для гідрокрекінгу ВЗО найкраще підходять каталізатори основи Ni-Mo або Ni-W на γ -Al₂O₃ або цеолітах, які: стійкі до отруєння домішками з олів, працюють у жорстких умовах температури і тиску, забезпечують високу конверсію та якісний продукт.

Каталізатор Ni-W / γ -Al₂O₃ або цеоліт (нікель-вольфрам) має вищу активність до крекінгу, ніж Ni-Mo, більш стійкий до отруєння фосфором, кальцієм, цинком, можна використовувати в двоступеневих схемах (спочатку Ni-Mo – гідроочищення, потім Ni-W – гідрокрекінг).

Таблиця 4 – Основні комерційних каталізаторів для гідрокрекінгу ВЗО

Назва	Тип	Виробник	Коментар
Criterion DN-190	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Shell Catalyst	Стійкий до Zn, Ca
TK-607 / TK-747	Ni-W / Al ₂ O ₃	Haldor Topsoe	Висока активність до крекінгу
ACT 452	Ni-W/Zeolite	Albemarle	Для глибокого гідрокрекінгу
HRK-103	Pt/USY	Axens	Платиновий, висока селективність, вимагає очищення сировини

Каталізатор Pt / цеоліт (наприклад, USY, ZSM-5) має дуже високу активність, але є дорогою, чутливою до отруєння металами, фосфором, потребує високого ступеня попередньої очистки ВЗО. Таку систему доцільно застосовувати на фінальному етапі для глибокого крекінгу/ізомеризації

Реалізація технології переробки ВЗО в компоненти автомобільного бензину шляхом гідрокрекінгу в умовах нафтопереробного підприємства дозволить отримувати бензинову фракцію (C₅–C₁₂) з хімічним складом, наведеним в табл. 5 та фізико-хімічними показниками, наведеними в табл. 6.

Таблиця 5 – Хімічний склад бензинової фракції

Компонент	Одиниці вимірювання	Вміст компоненту
Парафіни (н-, ізо-)	%	40–50
Циклопарафіни (нафтени)		10–25
Ізопарафіни		10–20
Ароматичні вуглеводні		10–20
Олефіни		< 5
Сірка	ppm	< 10
Азот/кисень		< 1

Таблиця 6 – Фізико-хімічні показники бензинової фракції

Показник	Одиниці вимірювання	Значення показника
Октанове число (MON)	Пунктів	60–70
Питома густина (15 °C)	кг/м ³	720–760
Тиск насичених парів	кПа	40–60
Температура кипіння (початок)	°C	35–40
Теплота згоряння	МДж/кг	43–45

Порівняно не високе октанове число бензинової фракції гідрокрекінгу ВЗО пояснюється високим вмістом (40–50 %) нормальних алканів (н-парафінів) які мають низьке октанове число (до 30 пунктів), вмістом ароматичних вуглеводнів в межах 10–20 % та низьким вмістом ізопарафінів (10–20 %) і олефіни (< 5 %).

Таким чином, бензинова фракція гідрокрекінгу представляє собою стабільний, малосірчистий продукт з низьким октановим числом, який вимагає подальшої модифікації або змішування для використання в якості товарного автомобільного бензину.

Загальна технологія виробництва товарних автомобільних бензинів з ВЗО, використовуючи процес гідрокрекінгу, з урахуванням наведеної вище інформації, можна представити у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 2.

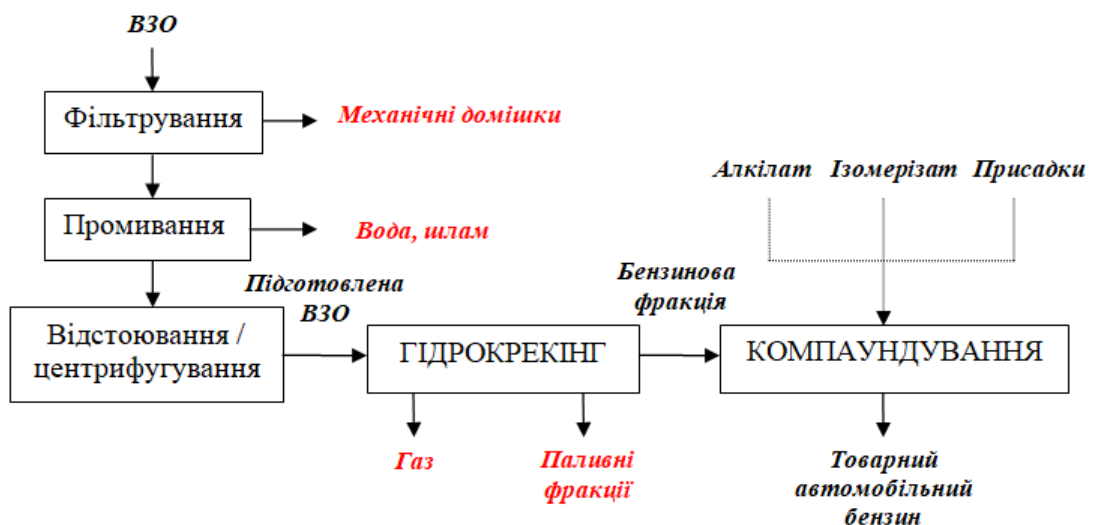


Рисунок 2 – Схема виробництва товарного автомобільного бензину з ВЗО

Схема для отримання товарного автомобільного бензину з ВЗО (див. рис. 2), складається з трьох взаємопов'язаних блоків: підготовки ВЗО; переробки та компаундування.

Блок підготовки ВЗО поєднує в себе такі стадії підготовки як фільтрування, промивання та відстоювання /центрифугування. Фільтрування це первинний етап підготовки ВЗО до подальшої глибокої переробки, спрямований на видалення твердих домішок (> 50 мкм), таких як: металеві частинки зносу поверхонь тертя; сажа; частинки запиленості; продукти корозії та окиснення. Для очищення ВЗО можуть бути застосовані механічна фільтрація (використовують тканини, сітки та картриджі), фільтрація під тиском (використання фільтр-пресів або картриджів під тиском), вакуумна (при пониженому тиску, ефективна для в'язких оливо) та магнітна (вилучення феромагнітних частинок) фільтрація. Вибір способу фільтрації залежить від в'язкості ВЗО, ступеня забруднення та потужності установки. Іноді при фільтрації, задля зменшення в'язкості ВЗО та підвищення ефективності процесу, здійснюють нагрівання ВЗО до 50–70 °С. Промивання ВЗО гарячою водою – це допоміжна операція, яка використовується для видалення водорозчинних домішок, перш ніж ВЗО піде на глибоку очистку або переробку. При цьому з складу ВЗО вимиваються солі (наприклад, NaCl, Ca²⁺, Mg²⁺), кислоти та луки (залишки охолоджуючих рідин, мийних засобів), миючі та диспергуючі присадки (частково водорозчинні), сульфати (переходять у водну фазу). Для промивання ВЗО водою її підігривають до 50–70 °С для зменшення в'язкості та додають нагріту до

70–80 °С воду (бажано демінералізовану), у співвідношенні 1:1 або 1:2. Для утворення емульсії та кращого контакту фаз суміш інтенсивно перемішують протягом 60 хв. Та відокремлюють воду і шлам, шляхом відстоювання або центрифугування (температура 70–80 °С; швидкість обертання ротору центрифуги – 5000–6000 об/хв.). Після цього, за потреби, проводять повторне промивання до досягнення прозорості водної фази або стабільного рН.

Блок переробки ВЗО. Підготовлена ВЗО надходить на установку гідрокрекінгу де власне і відбуваються усі наведені вище перетворення, у результаті яких утворюється продуктова суміш. Далі продуктова суміш поділяється у сепараторі та ректифікаційній колоні на гази (C_1 – C_4), бензинову фракцію (C_5 – C_{12}) та інші паливні фракції ($> C_{13}$).

Блок компаундування призначений для приготування товарного автомобільного бензину, шляхом змішування отриманої бензинової фракції – базового компоненту з високооктановими компонентами (алкілат (MON 92–95), ізомерізат (MON 80–85) та риформат (MON 85–92)) та присадками (октанопідвищуючими, мийними, антиокислювальними тощо).

Також у процесі виробництва отримують побічні продукти (вода, шлам, механічні домішки, газ, паливні фракції, які також знаходять своє застосування. Так, вода після біохімічної очистки надходить до замкнутого циклу води на установку гідрокрекінгу, механічні домішки та шлами використовують у будівництві, гази для отримання теплової енергії, а паливні фракції для виробництва моторних та котельних палив.

З економічної та технологічної точки зору, виробництво компонентів автомобільних бензинів з ВЗО доцільно прив'язувати до діючих установок гідрокрекінгу, використовуючи загальний виробничий майданчик, комунікаційні мережі та засоби нейтралізації шкідливих викидів до навколишнього середовища. Іноді, задля забезпечення загрузки установки за сировиною, доцільно змішувати ВЗО з класичними нафтовими залишками, що надходять на переробку.

Висновки. Гідрогенізаційна переробка відпрацьованих змащувальних олив в компоненти автомобільних бензинів дозволяє значно розширити сировинну базу процесу за рахунок залучення промислових відходів – дешевої та небезпечної для навколишнього середовища сировини. Основним технологічним процесом такої переробки виступає гідрокрекінг, який є один з основних гідрогенізаційних процесів, який поєднує властивості глибокого очищення та структурної модифікації вуглеводнів. У контексті переробки відпрацьованих змащувальних олив він є ключовим етапом для отримання бензинових фракцій (C_5 – C_{12}), придатних для виробництва товарного автомобільного бензину.

Особливості обраної сировини (нестабільність, вміст забруднюючих домішок – води, продуктів зношування та окиснення, пилу, присадок) зумовлюють необхідність використання блоку підготовки олив. Цей блок поєднує у себе фільтрування, промивання водою та відстоювання/центрифугування задля максимального доведення відпрацьованої змащувальної оливи до норм класичної нафтової сировини: вміст води ($< 1\%$); вміст механічних домішок ($< 0,5\%$); вміст Zn, Ca, Pb, Al ($< 0,01\%$); вміст вуглеводневої основи – C_{12} – C_{35} ($> 90\%$); вміст смол і асфальтенів ($< 3\%$). Гідрокрекінг відпрацьованих змащувальних олив, потребує застосування стійких до отруєння металами та закоксуванню каталізаторів – біфункціональних каталізаторів з металів (Ni, Mo, W, Pt) та основи (цеоліти, γ - Al_2O_3). Так, наприклад такими каталізаторами виступають наступні комерційні каталізатори: Criterion DN-190 (Ni-Mo/ Al_2O_3), ТК-607 / ТК-747 (Ni-W / Al_2O_3), АСТ 452 (Ni-W/*Zeolite*) або HRK-103 (Pt/USY).

Хімічний склад отриманої в процесі гідрокрекінгу бензинової фракції та пов'язані з ним властивості, зокрема невисоке октанове число (MON 60–70), передбачає подальше компаундування цієї фракції з високооктановими компонентами (алкілат (MON 92–95), ізомерізат (MON 80–85) та риформат (MON 85–92)) задля підвищення октанового числа (до $\geq 82,5$ MON) згідно вимог ДСТУ 7687:2015 «БЕНЗИНИ АВТОМОБІЛЬНІ ЄВРО. Технічні умови».

Література

1. Склабінський В. І., Ляпощенко О. О. Технологічні лінії та комплекси нафто- і газопереробних виробництв: навч. посіб. Суми : Сумський державний університет. 2023. 516 с.
2. Червінський Т. І., Корчак Б. О., Когут О. В. Хімічна регенерація відпрацьованих нафтових олів у присутності тіокарбаміду. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. № 886. С. 107–112.
3. Armioni D. M., Rațiu S. A., Benea M. L., Puțan V. Overview on the environmental impact of used engine oil. *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2927. Art. 012007. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2927/1/012007>.
4. Stan C., Andreescu C., Toma M. Some aspects of the regeneration of used motor oil. *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 22. P. 709–713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.102>.
5. Hybská H., Turčániová E., Krempa M., Timár P., Štibrányi L., Rétfalvi T., Mordáčová M. Regeneration of waste hydraulic oils as a recycling method in relation to the environment. *Archives of Environmental Protection*. 2021. Vol. 49(4). P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.24425/aep.2023.148680>.
6. Hameed T. M., Khudhair M. M., Jafar A. T., Nifal W. Study using different adsorbents materials in purification of waste lubricating oil. *Engineering and Technology Journal*. 2019. Vol. 35(1). P. 183–190. DOI: <https://doi.org/10.30684/etj.35.1C.15>.
7. Whitby R. D. *Lubricant blending and quality assurance*. 1st ed. CRC Press. 2018. 308 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429466755-2>.
8. Đorđić D., Milotić M., Čurguz Z., Đurić S., Đurić T. Experimental testing of combustion parameters and emissions of waste motor oil and its diesel mixtures. *Energies*. 2021. Vol. 14(18). Art. 5950. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14185950>.
9. Jahirul M. I., Hossain F. M., Rasul M. G., Chowdhury A. A. A review on the thermochemical recycling of waste tyres to oil for automobile engine application. *Energies*. 2021. Vol. 14(13). Art. 3837. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14133837>.
10. Liu X.-J., Wang F., Zhai L.-L., Xu Y.-P., Xie L.-F., Duan P.-G. Hydrotreating a waste engine oil and scrap tire oil blend for production of liquid fuel. *Fuel*. 2019. Vol. 249. P. 418–426. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.129>.
11. Григоров А. Б. Виробництво пластичних мастил з вторинної сировини: монографія. Харків–Тернопіль : Крок. 2023. 188 с.
12. Mishra A., Siddiqi H., Kumari U., Behera I. D., Mukherjee S., Meikap B. C. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 150. Art. 111446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111446>.

13. Aburas H. M., Bafail A., Demirbaş A. The pyrolyzing of waste lubricating oil into diesel fuel over a supported calcium oxide additive. *Petroleum Science and Technology*. 2015. Vol. 33(2). DOI: <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.973604>.
14. Babatunde E. O., Ebhodaghe S. O., Adekunle J. I. Pyrolysis of spent lubricating oil using simple recycling technique to reduce environmental hazards. *Journal of the Nigerian Society of Chemical Engineers*. 2022. Vol. 37(3). P. 50–59. DOI: <https://doi.org/10.51975/22370307.som>.
15. Jiang P., Yang H., Luan J., Wang M. Coking mechanism and abatement strategy of used lubricating oil resource regenerative utilization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2025. Vol. 217. P. 490–501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.03.038>.
16. Pyshyev S., Korchak B., Mirosnichenko D., Lebedev V., Yasinska A., Lypko Y. Obtaining new materials from liquid pyrolysis products of used tires for waste valorization. *Sustainability*. 2025. Vol. 17(9). Art. 3919. DOI: <https://doi.org/10.3390/su17093919>.
17. Лялін В. В., Дреwnицька О. Л. Очистка паливних фракцій нафтопродуктів від сірковмісних органічних сполук. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2019. № 3(59). С. 90–95. DOI: <https://doi.org/10.15276/opu.3.59.2019.1>.
18. Сибілева О. В. Якість автомобільних бензинів та дизельного пального на ринку України. *Екологічні науки*. 2022. № 4(43). С. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2022.eco.4-43.16>.
19. Zhang Q., Zhang C., Xiao Y., Li M., Liu J., Meng Z., He Y., Qian J., Zhang H., Deng L., He Y., Yang G., He Z., Wu L. Bifunctional Ni₄MoW PMEC electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Advanced Powder Technology*. 2025. Vol. 36(5). Art. 104839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2025.104839>.
20. Amaya J., Suarez N., Moreno A., Moreno S., Molina R. Bifunctional catalysts supported on modified vermiculite for the hydroconversion of decane. Effect of the metal phase (Mo or W) and promoters (Ni or Co). *Catalysis Today*. 2020. Vol. 356. P. 271–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.023>.

Bibliography (transliterated)

1. klabinskyi V. I., Liaposhchenko O. O. Tekhnolohichni linii ta kompleksy nafto- i hazopererobnykh vyrobnytstv: navch. posib. Sumy : Sumskyi derzhavnyi universytet. 2023. 516 p.
2. Chervinskyi T. I., Korchak B. O., Kohut O. V. Khimichna reheneratsiia vidpr-?tsovanykh naf-tovykh olyv u prysutnosti tiokarbamidu. *Visnyk Natsionalnoho universytetu «Lvivska politekhnika»*. *Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*. 2018. No. 886. P. 107–112.
3. Armioni D. M., Rațiu S. A., Benea M. L., Puțan V. Overview on the environmental impact of used engine oil. *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2927. Art. 012007. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2927/1/012007>.
4. Stan C., Andreescu C., Toma M. Some aspects of the regeneration of used motor oil. *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 22. P. 709–713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.102>.
5. Hybská H., Turčániová E., Krempa M., Timár P., Štibrányi L., Rétfalvi T., Mordáčová M. Regeneration of waste hydraulic oils as a recycling method in relation to the environment. *Archives of Environmental Protection*. 2021. Vol. 49(4). P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.24425/aep.2023.148680>.

6. Hameed T. M., Khudhair M. M., Jafar A. T., Nifal W. Study using different adsorbents materials in purification of waste lubricating oil. *Engineering and Technology Journal*. 2019. Vol. 35(1). P. 183–190. DOI: <https://doi.org/10.30684/etj.35.1C.15>.
7. Whitby R. D. Lubricant blending and quality assurance. 1st ed. CRC Press. 2018. 308 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429466755-2>.
8. Đorđić D., Milotić M., Čurguz Z., Đurić S., Đurić T. Experimental testing of combustion parameters and emissions of waste motor oil and its diesel mixtures. *Energies*. 2021. Vol. 14(18). Art. 5950. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14185950>.
9. Jahirul M. I., Hossain F. M., Rasul M. G., Chowdhury A. A. A review on the thermochemical recycling of waste tyres to oil for automobile engine application. *Energies*. 2021. Vol. 14(13). Art. 3837. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14133837>.
10. Liu X.-J., Wang F., Zhai L.-L., Xu Y.-P., Xie L.-F., Duan P.-G. Hydrotreating a waste engine oil and scrap tire oil blend for production of liquid fuel. *Fuel*. 2019. Vol. 249. P. 418–426. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.129>.
11. Hryhorov A. B. Vyrobnystvo plastychnykh mastyl z vtorynnoi syrovyny: monohrafiia. Kharkiv–Ternopil : Krok. 2023. 188 p.
12. Mishra A., Siddiqi H., Kumari U., Behera I. D., Mukherjee S., Meikap B. C. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 150. Art. 111446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111446>.
13. Aburas H. M., Bafail A., Demirbaş A. The pyrolyzing of waste lubricating oil into diesel fuel over a supported calcium oxide additive. *Petroleum Science and Technology*. 2015. Vol. 33(2). DOI: <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.973604>.
14. Babatunde E. O., Ebhodaghe S. O., Adekunle J. I. Pyrolysis of spent lubricating oil using simple recycling technique to reduce environmental hazards. *Journal of the Nigerian Society of Chemical Engineers*. 2022. Vol. 37(3). P. 50–59. DOI: <https://doi.org/10.51975/22370307.som>.
15. Jiang P., Yang H., Luan J., Wang M. Coking mechanism and abatement strategy of used lubricating oil resource regenerative utilization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2025. Vol. 217. P. 490–501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.03.038>.
16. Pyshyev S., Korchak B., Miroshnichenko D., Lebedev V., Yasinska A., Lypko Y. Obtaining new materials from liquid pyrolysis products of used tires for waste valorization. *Sustainability*. 2025. Vol. 17(9). Art. 3919. DOI: <https://doi.org/10.3390/su17093919>.
17. Lialin V. V., Drevnytska O. L. Ochystka palyvnykh fraktsii naftoproduktiv vid sirkovmisnykh orhanichnykh spoluk. *Pratsi Odeskoho politekhnichnoho universytetu*. 2019. No. 3(59). P. 90–95. DOI: <https://doi.org/10.15276/opu.3.59.2019.1>.
18. Sibilieva O. V. Yakist avtomobilnykh benzyniv ta dyzelnoho palnoho na rynku Ukrainy. *Ekolohichni nauky*. 2022. No. 4(43). P. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2022.eco.4-43.16>.
19. Zhang Q., Zhang C., Xiao Y., Li M., Liu J., Meng Z., He Y., Qian J., Zhang H., Deng L., He Y., Yang G., He Z., Wu L. Bifunctional Ni₄MoW PMEC electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Advanced Powder Technology*. 2025. Vol. 36(5). Art. 104839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2025.104839>.
20. Amaya J., Suarez N., Moreno A., Moreno S., Molina R. Bifunctional catalysts supported on modified vermiculite for the hydroconversion of decane. Effect of the metal phase (Mo or W) and promoters (Ni or Co). *Catalysis Today*. 2020. Vol. 356. P. 271–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.023>.

УДК 665.637.3:665.73:662.767

К. В. Шевченко, PhD, А. Б. Григоров, д-р. техн. наук, професор

ГІДРОГЕНЕЗАЦІЙНА ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ОЛИВ В КОМПОНЕНТИ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

В статті запропоновано розширення сировинної бази для виробництва автомобільного бензину за рахунок використання такого масового промислового відходу як відпрацьовані змащувальні оливи, які разом з цінним джерелом вуглеводневої сировини є досить небезпечною для навколишнього середовища речовиною. Задля переробки означеної сировини, проаналізовано можливість використання гідрогенізаційних процесів, зокрема гідрокрекінгу, який дозволяє модифікувати хімічний склад вуглеводнів з одночасною його стабілізацією за рахунок присутності водню. Враховуючи особливості хімічного складу відпрацьованих змащувальних олив перед проведенням гідрокрекінгу необхідно проводити спеціальну підготовку сировини, яка полягає в видаленні забруднюючих домішок та продуктів окиснення вуглеводнів до наступного рівня: вміст води (< 1 %); вміст механічних домішок (< 0,5 %); вміст Zn, Ca, Pb, Al (< 0,01 %); вміст вуглеводневої основи – C₁₅–C₃₅ (> 90 %); вміст смол і асфальтенів (< 3 %). Також, для гідрокрекінгу відпрацьованих змащувальних олив необхідно використовувати стійкий до отруєння металами та закоксуванню каталізатор. В якості таких каталізаторів, слід застосовувати біфункціональні каталізатори, що представлені металами (Ni, Mo, W, Pt) та основою (цеоліти, γ -Al₂O₃). Серед комерційних каталізаторів для гідрокрекінгу відпрацьованих олив, доцільно використовувати Criterion DN-190 (Ni-Mo/Al₂O₃), ТК-607 / ТК-747 (Ni-W / Al₂O₃), АСТ 452 (Ni-W/Zeolite) або HRK-103 (Pt/USY). В результаті проведення гідрокрекінгу на означених каталізаторах можна отримати продукт – бензинову фракцію (C₅–C₁₂), яка за хімічним складом та пов'язаними з ним властивостями (наприклад, октановим числом на рівні (MON 60–70), потребує стадії компаундування з високооктановими компонентами (алкілатом, ізомерізатом або риформатом) задля підвищення октанового числа (до \geq 82,5 MON) згідно вимог ДСТУ 7687:2015 «БЕНЗИНИ АВТОМОБІЛЬНІ ЄВРО. Технічні умови».

Ключові слова: гідрогенізація, гідрокрекінг, піроліз, вторинна сировина, відпрацьовані оливи, біфункціональний каталізатор, промивання, фільтрування, бензинова фракція, октанове число.

K. V. Shevchenko, A. B. Hryhorov

HYDROGENATION PROCESSING OF WASTE LUBRICATING OILS INTO COMPONENTS OF AUTOMOTIVE GASOLINES

The article proposes to expand the raw material base for the production of automobile gasoline by using such a massive industrial waste as used lubricating oils, which, together with a valuable source of hydrocarbon raw materials, are a rather dangerous substance for the environment. For the processing of the specified raw materials, the possibility of using hydro-

generation processes, in particular hydrocracking, which allows modifying the chemical composition of hydrocarbons with simultaneous stabilization due to the presence of hydrogen, has been analyzed. Taking into account the peculiarities of the chemical composition of used lubricating oils, before hydrocracking, it is necessary to carry out special preparation of the raw materials, which consists in removing polluting impurities and hydrocarbon oxidation products to the following level: water content ($< 1\%$); mechanical impurities content ($< 0.5\%$); Zn, Ca, Pb, Al content ($< 0.01\%$); hydrocarbon base content $-C_{15}-C_{35}$ ($> 90\%$); content of resins and asphaltenes ($< 3\%$). Also, for hydrocracking of used lubricating oils, it is necessary to use a catalyst resistant to metal poisoning and coking. As such catalysts, bifunctional catalysts represented by metals (Ni, Mo, W, Pt) and a base (zeolites, $\gamma-Al_2O_3$) should be used. Among commercial catalysts for hydrocracking of used oils, it is advisable to use Criterion DN-190 (Ni-Mo/ Al_2O_3), TK-607 / TK-747 (Ni-W / Al_2O_3), ACT 452 (Ni-W/Zeolite) or HRK-103 (Pt/USY). As a result of hydrocracking on the specified catalysts, it is possible to obtain a product – a gasoline fraction (C5–C12), which, in terms of its chemical composition and related properties (for example, octane number at the level of (MON 60–70), requires a compounding stage with high-octane components (alkylate, isomerizate or reformat) to increase the octane number (to ≥ 82.5 MON) in accordance with the requirements of DSTU 7687:2015 "AUTOMOTIVE EURO GASOLINES. Technical conditions".

Keywords: hydrogenation, hydrocracking, pyrolysis, secondary raw materials, waste oils, bifunctional catalyst, washing, filtration, gasoline fraction, octane number.

Отримано редколегією 06.10.2025

Шевченко Кирило Володимирович (Kyrylo Shevchenko) – доктор філософії (PhD), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>;

Григоров Андрій Борисович (Andrey Hrigorov), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>.