

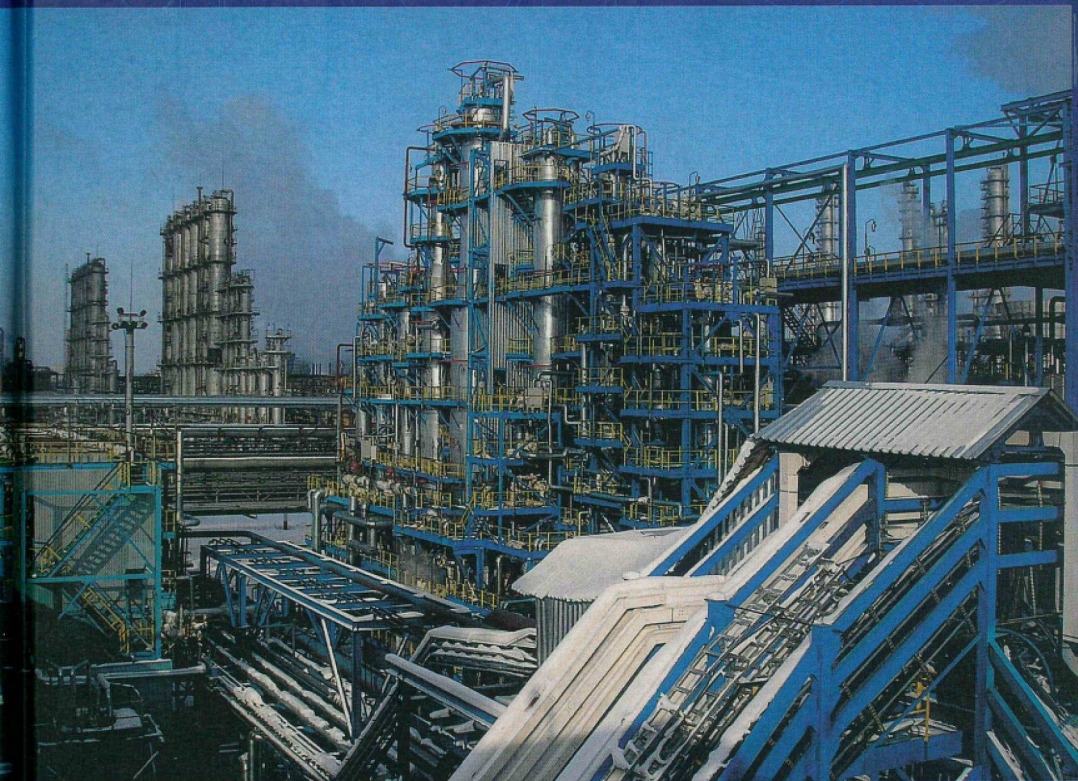


ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМПЕРЕРАБОТКИ
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН



В. А. ХАВКИН, Е. А. ЧЕРНЫШЕВА, Л. А. ГУЛЯЕВА

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ



БИБЛИОТЕКА НЕФТЕПЕРЕРАБОТЧИКА



В.А. ХАВКИН, Е.А. ЧЕРНЫШЕВА, Л.А. ГУЛЯЕВА

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ



УФА
ГУП ИИХП РБ
2013

УДК 665.658.2
ББК 35.514
Х 12

Хавкин В.А., Чернышева Е.А., Гуляева Л.А.
Х 12 «Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив»
Уфа, Издательство ГУП ИНХП РБ, 2013 – 264 с.
Серия «Библиотека нефтепереработчика»

ISBN 978-5-902159-37-7

Печатается по решению Ученого Совета
ГУП ИНХП РБ

Редакционная коллегия
Председатель **Теляшев Э.Г.**
директор ГУП ИНХП РБ, д.т.н., проф., чл.-корр. АН РБ

Члены коллегии:
Ахметов А.Ф. – зав. кафедрой «Технология нефти и газа»
Уфимского государственного нефтяного технического университета,
д.т.н., проф., чл.-корр. АН РБ;
Рахимов М.Н. – декан технологического факультета Уфимского
государственного нефтяного технического университета,
д.т.н., проф.;
Хайрудинов И.Р. – г.н.с., зав. отделом
фундаментальных исследований ГУП ИНХП РБ, д.х.н., проф.

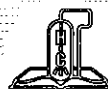
В монографии рассмотрены вопросы химии и технологии гидрогенизационных процессов нефтепереработки, представлены качество сырья и продуктов гидроочистки, гидрокрекинга и др. дистиллятного и остаточного сырья, технологические режимы и материальные балансы этих процессов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников предприятий, научно-исследовательских и проектных институтов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности; будет полезна преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам старших курсов вузов и факультетов соответствующего профиля.

УДК 665.658.2
ББК 35.514
Х 12

© Издательство ГУП ИНХП РБ, 2013
© Хавкин В.А., Чернышева Е.А.,
Гуляева Л.А., 2013г.

ISBN 978-5-902159-37-7

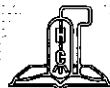


ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ РОССИИ.....	7
Литература к главе 1.....	15
ГЛАВА 2. МЕСТО ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СХЕМАХ НПЗ, ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	16
Литература к главе 2.....	21
ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	22
Литература к главе 3.....	35
ГЛАВА 4. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ	36
4.1. Превращение гетеросоединений	36
4.2. Превращение углеводов	40
4.3. Гидроочистка нефтяных дистиллятов	51
4.3.1. Гидроочистка дизельных дистиллятов	51
4.3.2. Селективная гидроочистка бензина каталитического крекинга	61
4.3.3. Гидроочистка бензинов термических процессов	70
4.3.4. Гидроочистка лёгких фракций пиролиза.....	71
4.3.5. Гидрирование нефтяных дистиллятов под высоким давлением водорода	75
4.3.6. Гидроочистка керосиновых дистиллятов.....	78
4.3.7. Гидроочистка вакуумных дистиллятов	79
4.3.8. Гидрирование средних дистиллятов с получением специальных топлив	84
4.3.9. Гидрирование бензолсодержащих фракций бензина.....	91
4.3.10. Технологические схемы установок гидроочистки.....	94
Литература к главе 4	100
ГЛАВА 5. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА.....	103
5.1. Сырье процесса гидрокрекинга.....	105
5.2. Превращение углеводов в процессе гидрокрекинга	108
5.3. Основные факторы процесса гидрокрекинга	114
5.4. Характеристика продуктов процесса гидрокрекинга	122
5.5. Технологические схемы процесса гидрокрекинга дистиллятного сырья.....	124
5.5.1. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля.....	125
5.5.2. Гидродепарафинизация дистиллятов.....	126
5.5.3. Глубокий гидрокрекинг дистиллятных фракций	129
Литература к главе 5.....	133



ГЛАВА 6. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ	135
6.1. Сырье гидрогенизационных процессов переработки остатков	137
6.1.1. Физико-химические свойства тяжёлых нефтей и остатков	137
6.1.2. Компонентный состав нефтяных остатков	139
6.1.3. Структура нефтяных остатков	145
6.2. Классификация гидрогенизационных процессов переработки нефтяных остатков	148
6.3. Процессы гидрогенизационной переработки нефтяных остатков в стационарном слое катализатора	151
6.3.1. Катализаторы	151
6.3.2. Химизм процесса	154
6.3.3. Условия процесса	160
6.3.4. Гидроочистка остаточного сырья – RDS/VRDS компании «CLG»	162
6.3.5. Гидроочистка остаточного сырья – RCD Unionfining компании «UOP»	166
6.3.6. Гидроочистка остаточного сырья – Huvahl компании «Axens»	169
6.4. Процессы гидрогенизационной переработки нефтяных остатков с движущимся слоем катализатора	171
6.4.1. Процесс OCR компании «Chevron»	172
6.4.2. Процесс HYCON компании «Shell»	173
6.4.3. Процесс Huvahl компании «Axens» [13, 26, 50-53]	176
6.5. Процессы гидрогенизационной переработки нефтяных остатков в трехфазном кипящем слое катализатора	176
6.5.1. Катализатор процесса	179
6.5.2. Параметры процесса	179
6.5.3. Химизм процесса	179
6.5.4. Процесс H-Oil компании «Axens»	182
6.5.5. Процесс LC-Fining компании «Chevron Lummus Global»	194
6.6. Гидрокрекинг в суспендированной фазе	201
6.6.1. Процесс Veba Combi Cracker	203
6.6.2. Процесс Eni-slurry technology Snamprogetti	207
6.6.3. Процесс UOP SRC Uniflex	213
6.6.4. Гидроконверсия нефтяных остатков ИНХС РАН – ГрозНИИ ...	220
6.6.5. Процесс Microcat – RC	224
6.6.6. Процесс Intevep's HDH/HDHPLUS	225
6.6.7. Процесс Asahi's Super Oil Cracking (SOC)	225
6.6.8. Процесс Headwaters' (HCAT/HC) ₃	226
Литература к главе 6	227



ГЛАВА 7. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ	232
7.1. Катализаторы процесса гидроочистки	232
7.2. Катализаторы процесса гидрокрекинга.....	235
7.3. Катализаторы процесса гидроконверсии.....	240
Литература к главе 7.....	241
ГЛАВА 8. ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ВАРИАНТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА НПЗ РОССИИ	243
8.1. Глубокая гидроочистка смеси дизельного топлива и дистиллята коксования.....	243
8.2. Совместная гидроочистка бензина термического крекинга и коксования в смеси с прямогонным дизельным дистиллятом	247
8.3. Мягкий гидрокрекинг вакуумных дистиллятов.....	250
8.4. Каталитическая депарафинизация дизельных дистиллятов	253
Литература к главе 8.....	257
ГЛАВА 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	258



ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная нефтеперерабатывающая промышленность характеризуется широким применением различных модификаций гидрогенизационных процессов: гидроочистки, гидрокрекинга, гидрирования, каталитической гидродепарафинизации. Эти процессы нефтепереработки, как известно, возникли и изучались на основе работ В.Н. Ипатьева, продолженных его учениками и многочисленными последователями. Большую роль в разработке технологических основ каталитических гидрогенизационных процессов сыграли А.В. Фрост, Д.И. Орочко, А.В. Агафонов, Е.Д. Радченко.

Настоящая монография подготовлена с использованием материалов отечественных и зарубежных публикаций. Особое внимание уделено публикациям Е.Д. Радченко, Э.Ф. Каминского, Л.Н. Осипова, В.М. Капустина, В.М. Курганова, Л.А. Гуляевой, Н.Я. Виноградовой, О.И. Шмельковой, Р.Р. Алиева, С.Н. Хаджиева, М.И. Левинбука, В.Е. Емельянова, Т.Н. Митусовой, В.А. Хавкина, Е.А. Чернышевой, М. Г. Рудина, Г.А. Берга, Ю.К. Вайля, И.А. Пугач и др.

Изложенные авторами материалы, посвященные гидрогенизационным процессам, представлены с теоретических позиций современной органической химии и отражают достигнутый уровень знаний в данной области. В предлагаемой монографии рассмотрены вопросы превращения гетеросоединений и углеводородов при гидрогенизационной переработке нефтяного сырья. Описаны катализаторы и технологические основы ведения гидрогенизационных процессов, а также наиболее важные их варианты: гидроочистка бензинов, керосинов, дизельных топлив, вакуумных дистиллятов, гидрокрекинг тяжелого сырья, гидрирование, каталитическая депарафинизация дистиллятов.

Как известно, рациональное использование нефти – невосполнимого источника энергии и сырья для производства множества нефтехимических продуктов, смазочных масел, битума, кокса и др. – является важнейшей государственной задачей. Показателем уровня развития нефтеперерабатывающей промышленности, принятым в нашей стране еще в 50-60 годы и широко используемым нефтепереработчиками России, является глубина переработки нефти, представляющая собой процент выхода всех нефтепродуктов на нефть, за вычетом выхода топочного мазута и величины безвозвратных потерь. На НПЗ России глубина переработки нефти составляет 70-71% против 85-95% в развитых странах Запада. Повысить глубину переработки нефти возможно за счет широкого использования процесса гидрокрекинга вакуумных дистиллятов и остатков.

Не менее важной задачей является доведение качества моторных топлив до уровня современных требований – прежде всего по экологическим характеристикам. Эта задача успешно решается применением различных вариантов процесса гидроочистки. Последнее требует освоения новых технологий, позволяющих получить топлива с минимальным содержанием серы, ароматических и непредельных углеводородов.



ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ РОССИИ

Нефтеперерабатывающая промышленность России сталкивается в настоящее время с рядом серьезных проблем, среди которых наиболее важными являются:

- низкая глубина переработки нефти в сравнении с НПЗ развитых стран;

- относительно низкая загрузка производственных мощностей – около 90% (при суммарной мощности НПЗ России – 271 млн.т/год, в 2011 году переработано 256 млн.т/год нефти);

- значительный износ основных фондов (более 80% против 60-70% в остальных областях ТЭК России);

- недостаточно высокое качество основных видов нефтепродуктов (особенно по экологическим характеристикам), что делает их неконкурентноспособными на мировом рынке;

- неоптимальное размещение НПЗ на территории России, т.е. значительная удаленность от мест потребления нефтепродуктов (отсюда такие явления, как «северный завоз», необходимость сооружения мини-НПЗ и пр.).

Россия, располагающая крупнейшими в мире (после США и Китая) масштабами нефтепереработки, имеет низкую глубину переработки нефти – 71%, тогда как в развитых странах она составляет 85-95%. Вследствие этого, на российских НПЗ ограничена возможность выработки моторных топлив, в то время как производство топочного мазута составляет 28% объема перерабатываемой нефти [1].

Создавшаяся ситуация обусловлена всей историей развития нефтепереработки в СССР, а затем – в России. В СССР основным приоритетом являлось наращивание объемов добычи нефти. На НПЗ сооружались установки первичной перегонки нефти с дополнением в виде установок каталитического риформинга бензина и гидроочистки дизельного топлива. Вторичным, углубляющим процессам уделялось значительно меньше внимания и средств. В результате мощности каталитического крекинга и гидрокрекинга в США составляют 35,8% и 9% соответственно, а в России – лишь 6,7% и 1,9% от объема переработки нефти и т.д. (табл. 1.1).

Подобная ситуация сложилась и с процессами, обеспечивающими производство моторных топлив современного уровня качества, т.е. содержащих минимальные количества серы при высоких эксплуатационных характеристиках (октановых и цетановых числах и т.д.). В области производства высокооктановых компонентов бензина – изомеризатов, алкилатов, кислородсодержащих добавок – страны Запада существенно опережают Россию. Там освоены эффективные варианты глубокой гидроочистки средних дистиллятов (при давлении водорода 7-10 МПа) с использованием современных катализаторов. Аналогичные установки в России эксплуатируются при давлении порядка 4 МПа. В результате на Западе выпускают дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm, а у нас с трудом переходят к содержанию серы 50 ppm.



Таблица 1.1

**Современный состав технологических процессов
российской и зарубежной нефтепереработки
(% от общего объема первичной переработки сырой нефти) – 2008 г.**

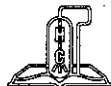
Основные вторичные процессы	Западная Европа	США	Рос- сия	Япо- ния
Каталитический крекинг	15,8	35,8	6,7	19,8
Гидрокрекинг	7,5	9,1	1,9	4
Термокрекинг + висбрекинг	12,2	0,2	5,8	-
Коксование	2,5	16,2	2	2,3
Риформинг, всего	12,7	18,3	11,9	13,9
в т.ч. непрерывной регенерацией	4,1	6,1	1,1	6,6
Гидроочистка и гидрооблагораживание топлив, всего	49,2	55,3	26,7	77,1
в т.ч.:				
- бензинов	9,5	10,3	0,3	2,2
- дистиллятов	35,3	41,3	26,4	52,5
- остатков тяжелого газойля	4,4	3,7	-	22,4
Алкилирование	1,4	5,6	0,2	0,8
Изомеризация	2,7	3	0,8	0,3
Производство МТБЭ и других высокооктановых добавок	0,3	0,5	0,1	0,06
Производство ароматических углеводородов	1,3	2,4	0,8	3,8
Производство масел	1	1,1	1,4	0,9
Производство кокса	0,6	5,2	0,5	0,3
Производство битума	2,8	3,7	3,7	3,1

При этом глубина переработки нефти в 1980 году составляла лишь 56,7%, а в 1998 г. достигала 64%, в 2005 г. – 71,3%, в 2011 – 71%, так что определенный прогресс в этой области за последние 30 лет наблюдается. Увеличение глубины переработки нефти за указанный период обусловлено вводом в эксплуатацию новых крупных установок каталитического крекинга (системы КТ-1 и Г-43-107), освоением термических процессов, а также использованием ресурсов мазута (для получения продукции повышенного платёжеспособного спроса (вакуумный газойль, битум, технологическое топливо, утяжелённое судовое топливо) без применения деструктивных процессов нефтепереработки.

Однако, начиная с 2005 г. глубина переработки нефти практически не возрастала [1, 2].

В соответствии с «Основными положениями «Энергетической стратегии России на период до 2020 г.», принятой Правительством РФ (Приложение – «О стратегии развития нефтеперерабатывающей промышленности до 2020 г.»), осуществлен ряд важных работ по модернизации действующих НПЗ:

– освоение отечественной системы каталитического крекинга на НПЗ в г. Нижнекамск (ОАО «ТАИФ-НК»), проект ОАО «ВНИИ НП» – ОАО «ВНИ-ПИНЕФТЬ»; новой установки каталитического крекинга в ОАО «Нижегороднефтеоргсинтез» (г. Кстово);



- освоение процесса легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята на Куйбышевском НПЗ и Сызранском НПЗ (проект «Shell-Criterion»);
- освоение двух установок гидроочистки (дизельного топлива и авиакеросина) на Нижнекамском НПЗ;
- реконструкция установок каталитического крекинга 1A/1M на Ярославском НПЗ (проект «Stone a.Webster»);
- реконструкция установок термического крекинга под процесс висбрекинга (Рязанский НПЗ, Московский НПЗ, Уфимский НПЗ и др.);
- реконструкция установок каталитического риформинга Л-35-11/300 на Рязанском НПЗ и Хабаровском НПЗ, а также установки Л-35-11/1000 на Омском НПЗ;
- перевод ряда установок каталитического риформинга на процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций;
- освоение установки каталитической депарафинизации дизельных дистиллятов на «Сургутском заводе стабилизации конденсата» (проект ОАО «ВНИИНП» и «Ленгипронефтехим»); установки гидроочистки дизельного дистиллята с деароматизацией и депарафинизацией сырья в ОАО «Комсомольский НПЗ»;
- завершены работы по реконструкции установок каталитического крекинга (ГК-3) в ОАО «Ангарская НХК» и 1A/1M с предварительной глубокой гидроочисткой вакуумного дистиллята на Рязанском НПЗ (проект «Lummus»), а также освоению установки гидрокрекинга вакуумного дистиллята на Ярославском НПЗ (проект «UOP») и гидропереработки остатков на Пермском НПЗ (проект «Техасо», процесс T-Star).

В настоящее время также освоены процессы:

- гидрокрекинга вакуумного дистиллята на Киришском НПЗ;
- каталитической депарафинизации дизельных дистиллятов на Ачинском НПЗ и Омском НПЗ;
- модернизированных систем каталитического крекинга типа 43-102 на Самарской группе заводов (Н.К. «Роснефть»);
- реконструкция действующих установок риформинга под современный процесс изомеризации (на НПЗ в г. Кириши и Рязани);
- изомеризация лёгких бензинов на Омском НПЗ, Ачинском НПЗ и в ОАО «Ангарская НХК».

Без освоения новых деструктивных процессов переработки нефти, прежде всего – каталитического крекинга и гидрокрекинга – проблема углубления переработки нефти не может быть решена. Значительную помощь может оказать реконструкция действующих мощностей каталитического крекинга, в том числе дооснащение старых систем крекинга блоками предварительной гидроочистки сырья.

Рациональную схему переработки нефтяных остатков следует выбирать, исходя из экономической целесообразности, либо сооружение установок термической переработки остатков с последующей гидроочисткой полученных топливных дистиллятов, либо прямое гидрогенизационное облагораживание остатков.

Более дешёвым оказывается первое направление, однако второе направление обеспечивает непосредственное производство моторных топлив самого высокого качества, в том числе соответствующих перспективным экологическим требованиям. Во всех случаях экономически целесообразно сооружение новых установок каталитического крекинга.



В последние годы состояние нефтепереработки в мире радикально изменилось. В таких странах как Кувейт, Саудовская Аравия, Объединенные Арабские Эмираты, Китай, Индия активно строятся и вводятся в эксплуатацию все новые мощности по нефтепереработке и нефтехимии. Общей мировой тенденцией, наиболее ярко выраженной в промышленно развитых странах, стали ужесточение экологического законодательства, направленное на снижение вредных выбросов при сжигании топлива, а также постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов [3, 5, 6, 7].

Не выдерживая конкуренции, стали закрываться старые нефтеперерабатывающие заводы. С начала 2009 г. нефтеперерабатывающие мощности уменьшились на 1,2 млн. барр. в сутки. Были полностью или частично закрыты 16 НПЗ. По прогнозам, в ближайшее время может быть остановлена работа около 100 НПЗ, прежде всего в Европе. В результате экспорт нефти в Европу может быть существенно сокращен.

В США активно ведется работа по переходу на переработку тяжелых канадских нефтей, что позволит отказаться от поставок нефти из стран Ближнего Востока и других регионов [3, 4].

Указанные факторы могут привести к уменьшению востребованности нефти из России.

Выходом из сложившейся ситуации является ускорение модернизации нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России для удовлетворения потребностей внутреннего рынка и экспорта высококачественных, обладающих добавочной стоимостью нефтепродуктов, вместо экспорта сырой нефти.

Мощность нефтепереработки России составляет 271 млн.т и включает в себя 28 крупных НПЗ и 286 мини-НПЗ.

Произведено в 2012 г., млн т: бензина – 36,6; керосина – 9,3; дизельного топлива – 70,6; мазута – 74,5.

Технический уровень большинства НПЗ не соответствует передовому мировому уровню [19]:

- глубина переработки нефти составляет ~71% против 90% в мире (рис 1.1);
- индекс Нельсона составляет 4,4 против 6,7 в мире (рис. 1.2);
- качество нефтепродуктов серьезно отстает от мирового;
- потребление энергии значительно превышает аналогичные показатели зарубежных НПЗ. Удельный расход энергоресурсов на действующих российских заводах в 2-3 раза превышает зарубежные аналоги.

При этом следует отметить различную структуру производства продуктов нефтепереработки в России и США. Если в России большую долю в производстве занимает дизельное топливо и топочный мазут, то в США предпочтение отдается автомобильным бензинам и реактивному топливу (табл. 1.2) [5,6].

К числу наиболее важных задач модернизации нефтепереработки и нефтехимии России относятся: переход от торговли сырой нефтью к торговле нефтепродуктами и продуктами нефтехимии; ввод в действие Технического регламента о требованиях к качеству топлив; выравнивание пошлин на светлые и темные нефтепродукты; коренная модернизация действующих предприятий с увеличением глубины и комплексности пе-

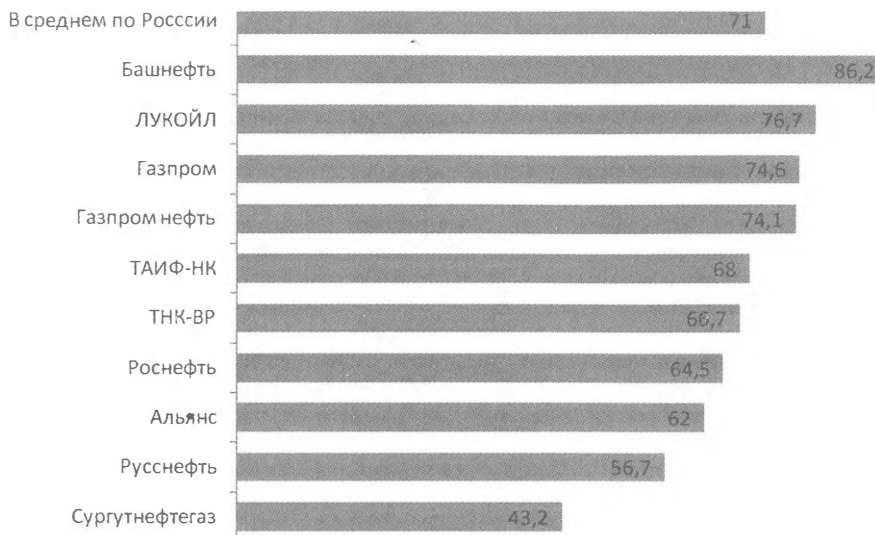


Рисунок 1.1. Глубина переработки нефти в России по компаниям, %

Таблица 1.2
Структура производства нефтепродуктов в России и США

Показатель	Россия	США
Объем переработки нефти, млн.т/год	235,73	884,5
Количество НПЗ	28	131
Глубина переработки нефти, %	71,6	95
Выработка нефтепродуктов, % на нефть:	100,0	100,0
Бензин прямогонный+бензин для химии	5,2	н.д.
бензин АИ-80	3,8	-
бензин АИ-92 и выше	11,32	45,8
дизельное топливо	28,6	25,4
топочный мазут	27,3	4,0
реактивное топливо	3,6	9,3
сжиженные газы	1,0	4,5
нефтебитум	0,9	3,2
Кокс	0,5	5,3

* Данные 2009 г.

переработки сырья; строительство новых экспортно-ориентированных нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексов; строительство системы для транспортировки углеводородного сырья и продуктов переработки; развитие отечественных технологий переработки нефтяного и газового сырья [3,4,5,7].

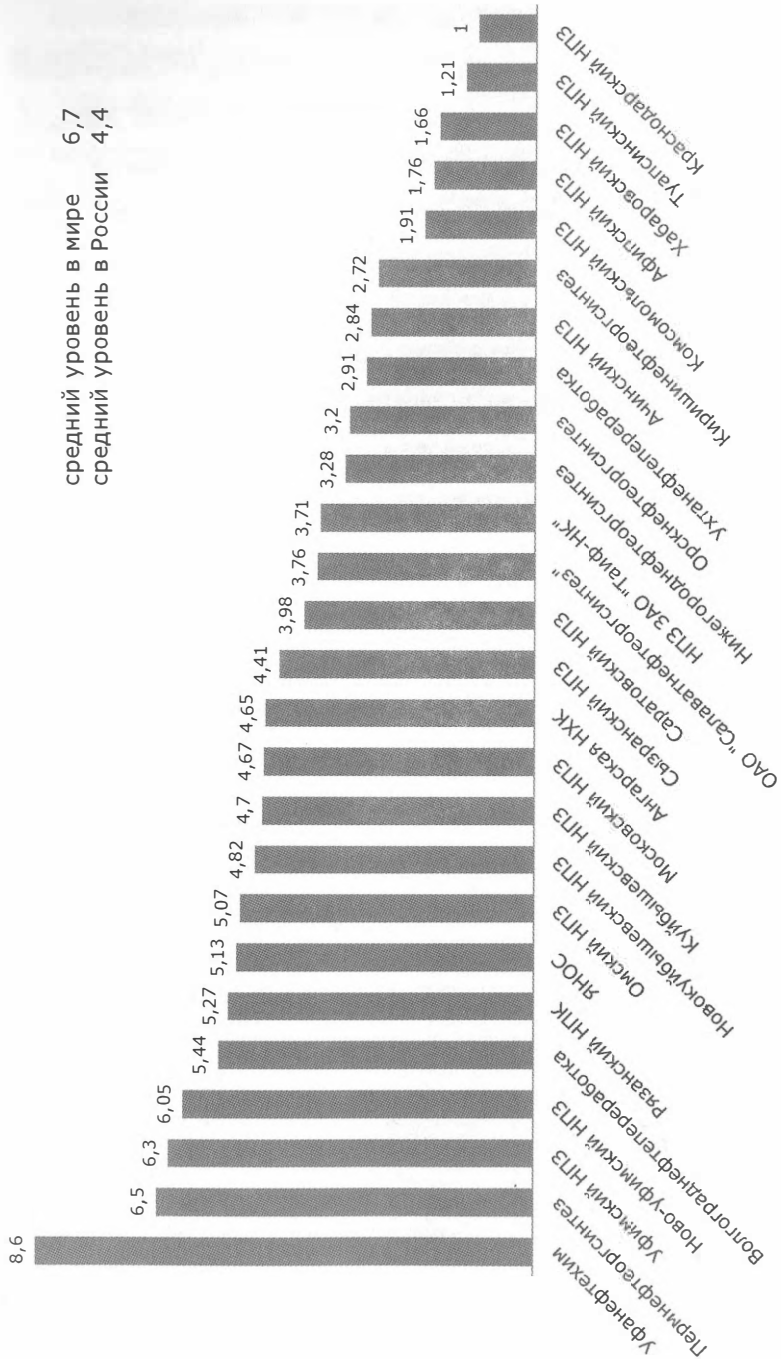


Рисунок 1.2. Индекс Нельсона на НПЗ России [18]



В связи с вводом в действие с 31.12.2012 г. Технического регламента таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», нефтяным компаниям России необходимо осуществить реконструкцию действующих и строительство новых улучшающих качество топлив установок, включая установки гидроочистки топлив, изомеризации, алкилирования, каталитического риформинга.

Однако, для выполнения норм, соответствующих техническому регламенту, недостаточны темпы реконструкции и строительства новых комплексов. На внутреннем рынке также наблюдается невысокий спрос на высококачественные бензины [3,7].

Как отмечалось, важным аспектом модернизации является углубление переработки нефти. Структура производства продукции на российских НПЗ серьезно отстает от мирового уровня. Доля выработки топочного мазута в России, составляющая 28%, в несколько раз превышает аналогичные показатели в мире (менее 5% в США, до 15% в Западной Европе) [8,9,10].

Таким образом, на сегодняшний день сложились основные задачи в области нефтепереработки:

- приведение качества выпускаемых нефтепродуктов в соответствие с требованиями технического регламента;
- повышение эффективности переработки нефти за счет углубления;
- вывод из эксплуатации морально и физически устаревших технологических установок, реконструкция действующих технологических установок и объектов ОЗХ с целью снижения энергозатрат;
- обеспечение промышленной и экологической безопасности производства;
- реализация инвестиционных проектов создания современных экспортно-ориентированных комплексов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств вблизи морских портов и терминалов экспортных нефтепроводов.

В настоящее время разработана Генеральная схема развития нефтепереработки России до 2020 г. (Утверждена Правительством РФ 12 апреля 2011 г.).

Основными направлениями развития нефтепереработки до 2020 г. определены:

- Стабилизация объема переработки нефти на текущем уровне.
- Увеличение глубины переработки нефти не менее чем до 85% к 2020 г. при достижении уровня 80% к 2015 г. (рис. 1.3).
- Сокращение производства топочного мазута до 13-14 млн т/г. с резким сокращением доли мазута для нужд энергетики (с 10 до 6,5 млн т/г.) и увеличением доли бункерного топлива (с 4 до 8 млн т/г.).
- Умеренный рост производства автобензинов – увеличение на 25% (до 41 млн т/г.).
- Значительный рост производства дизельного топлива – на 40% (с реализацией на внутреннем рынке до 45 млн т/г.) и авиакеросина – в 2 раза.

В соответствии с техническим регламентом на нефтепродукты с 2011 г. производство бензина класса 2 и ниже прекращено. С 2016 г.

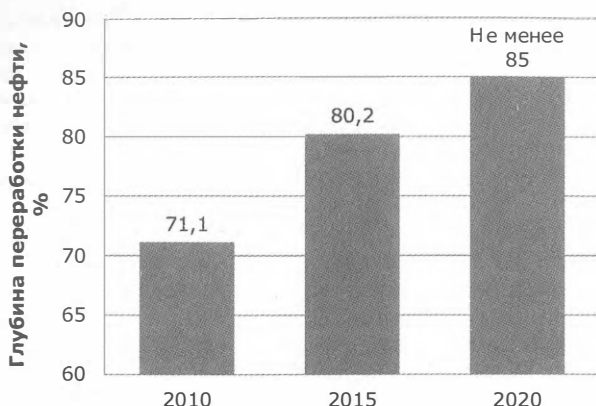


Рисунок 1.3. Прогноз увеличения глубины переработки нефти в России до 2020 г.

отрасль должна перейти на выпуск бензинов и дизельного топлива по Евро-5 [11-18].

Согласно Генеральной схеме развития нефтепереработки России до 2020 г. намечено широкое освоение на НПЗ новых технологических процессов (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Ввод процессов, углубляющих нефтепереработку и повышающих качество нефтепродуктов, намеченных до 2020 г.

Процесс	Суммарная мощность, млн.т/г	Количество установок
<i>Процессы, углубляющие переработку</i>		
Каталитический крекинг вакуумного газойля	11,5	8
Гидрокрекинг вакуумного газойля	48,8	16
Гидрокрекинг нефтяных остатков	15,7	6
Коксование	12,8	9
Смазочные масла III группы (для двигателей Евро-5)	1,6	7
Производство водорода	1,0	14
<i>Процессы, повышающие качество нефтепродуктов</i>		
Изомеризация	7,4	12
Алкилирование	2,6	11
Риформинг	8,5	8
Гидроочистка	56,2	31

Большую роль среди указанных процессов будут играть современные варианты гидрокрекинга вакуумного газойля и нефтяных остатков, а также различные виды гидроочистки нефтяных дистиллятов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков России (2009-2012 гг);
2. Капустин В.М. Мир нефтепродуктов. – № 6. – 2011. – С. 1.
3. Левинбук М.И., Винокуров В.А., Бородачёва Н.В. «Основные направления модернизации нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России». – Москва, 2008.
4. Левинбук М.И. Мир нефтепродуктов. – № 8. – 2010. – С. 3.
5. Яковлев А.А., Мельниченко И.Ю. Мир нефтепродуктов. – №1. – 2011. – С. 3.
6. Уоррен Р. Тру, Леена Коотугаль. Oil and Gas Journal, Russia. – №3. – 2010. – С. 46.
7. Левинбук М.И., Козюков Е.А., Глаголева О.Ф. и др. «Основные тенденции развития нефтегазового комплекса России и мира». – Москва, 2006.
8. Хавкин В.А., Соляр Б.З., Гуляева Л.А. Мир нефтепродуктов. – № 2. – 2008. – С. 8.
9. Капустин В.М., Кукес С.Г., Бертолусини Р.Г. «Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР». – Москва, 1995.
10. Каминский Э.Ф. «Разработка технологий глубокой переработки нефти для получения моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками»: Докторская диссертация. – Москва, 1997.
11. Хавкин В.А., Галиев Р.Г. «Нефтех», Oiltech magazine. – г. Казань, 2007. – С. 18.
12. Хавкин В.А., Галиев Р.Г. Бурение и нефть. – 2008 г. – № 1. – С. 17.
13. Галиев Р.Г., Хавкин В.А., Данилов А.М. Мир нефтепродуктов. – №2. – 2009. – С. 3.
14. Пущик Е., Пирнев Н. Нефть России. – № 3. – 2012. – С. 56.
15. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. «Глубокая переработка нефти». – Москва, 2001.
16. Хавкин В.А., Винокуров В.В. и др. Мир нефтепродуктов. – №5. – 2011. – С. 3.
17. Хавкин В.А., Галиев Р.Г. и др. Мир нефтепродуктов. – №3. – 2009. – С. 15.
18. Рябов В.А. Бурение и нефть. – № 5. – 2009. – С. 3.
19. Чернышева Е.А. «Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России», Бурение и нефть. – 2011.- № 5. – С. 8-13.



ГЛАВА 2. МЕСТО ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СХЕМЕ НПЗ, ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гидрогенизационные процессы занимают важное место среди процессов переработки нефти. Так процессы гидроочистки дистиллятов позволяют вырабатывать малосернистое моторное топливо в соответствии с современными требованиями; процесс гидрокрекинга одновременно с углублением переработки нефти обеспечивает производство продукции самого высокого уровня качества.

Гидроочистка вакуумных дистиллятов решает вопрос подготовки сырья для процесса каталитического крекинга.

Гидрогенизационная переработка нефтяных остатков способствует углублению переработки нефти и увеличению производства высококачественной топливной продукции [1,2,3].

Ряд технологических процессов, таких как каталитическая депарафинизация (или изодепарафинизация) средних нефтяных дистиллятов обеспечивает выработку низкосажающих сортов дизельного топлива [6].

Имеется целая серия гидрогенизационных процессов, позволяющих формировать углеводородный состав автомобильных бензинов [1, 4, 5].

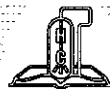
Доля гидрогенизационных процессов во всем мире неуклонно возрастает.

Таблица 2.1

Структура технологических процессов переработки нефти в мире (в %)

Технология	1995 г.	2000 г.	2005 г.	2010 г.
Атмосферная перегонка	100	100	100	100
Вакуумная перегонка	33,3	32,7	33,1	33,3
Каталитический крекинг	17,3	17,5	17,6	16,7
Гидрокрекинг	4,5	5,3	5,7	6,2
Термический крекинг и коксование	9,4	9,2	9,3	9,6
Каталитическая гидроочистка	33,1	34,5	50,1	51,6
Каталитический риформинг	12,2	11,6	13,8	13,2
Алкилирование и полимеризация	2,2	2,1	2,2	2,5
Изомеризация и производство ароматических углеводородов	2,5	2,6	2,7	3,6

В 2006 г. нефтепереработчики нашей страны отметили важную дату – 50-летие со дня пуска установки 24-1 на Новокуйбышевском НПЗ – первой отечественной установки гидроочистки дизельного топлива (мощностью 240 тыс. т/год). Созданная на основе разработок «ВНИИ НП» – «Гипронефтезаводы» (ВНИПИНефть), эта установка стала «испытательным полигоном» для многих новых гидрогенизационных процессов: различных вариантов гидроочистки дизельных топлив и «мягкого» гидрокрекинга, гидроочистки вакуумных дистиллятов, авиакеросина, вторичных бензинов, масляного сырья, парафинов, гидроизомеризации специальных топлив и т.д. [6, 7].



Разработкой установки занимались известные специалисты – сотрудники «ВНИИ НП»: М.В. Рысаков, Д.Л. Гольдштейн, А.В. Агафонов, Л.Н. Осипов, Д.Х. Терегулов.

В 50-х годах XX века под руководством З.В. Векслер и Д.Л. Гольдштейна был разработан эффективный алюмокобальтмолибденовый катализатор, создана технология его производства и пущена первая промышленная установка для выработки этого катализатора на Новокуйбышевском НПЗ.

Гидрогенизационные процессы нефтепереработки имеют долгую и содержательную историю, неразрывно связанную с историей катализа и каталитических процессов. В России уже к началу XX века В.Н. Ипатьевым и Н.Д. Зелинским были созданы научные школы в области переработки углеводородов, заложены теоретические и технологические основы различных каталитических процессов. Работы В.Н. Ипатьева были продолжены его учениками в Государственном институте высоких давлений (впоследствии «ВНИИНефтехим», г. Ленинград) – Б.Л. Молдавским, А.В. Фростом, М.С. Немцовым, Б.Н. Долговым, А.В. Петровым, Г.А. Разуваевым, Г.Н. Маслянским, Н.Р. Бурсиан. Не случайно в США общепринятым является мнение, что Россия породила трех великих ученых-химиков: М.В. Ломоносова, Д.И. Менделеева и В.Н. Ипатьева.

Учениками Н.Д. Зелинского (А.А. Баландиным и др.) разработана теория гетерогенного катализа, являющаяся основой научных представлений в области каталитических реакций. Во «ВНИИ НП» разработаны основные принципы технологии гидрогенизационных процессов, положенные в основу промышленных систем гидроочистки, гидрокрекинга, гидродеароматизации и др. Наибольший вклад в эти разработки внесли Д.И. Орочко, С.К. Макаров, А.В. Агафонов, В.И. Каржев, Е.Д. Радченко, В.М. Школьников, М.В. Рысаков, Д.Л. Гольдштейн, Л.Н. Осипов, С.П. Рогов, В.А. Хавкин, В.М. Курганов, И.Т. Козлов, Л.А. Гуляева и др.

Экспериментальные исследования в области гидроочистки и гидрокрекинга углеводородов начали развиваться в первой четверти прошлого столетия. В то время деструктивную гидрогенизацию предполагалось использовать как способ превращения углеводородов, полученных при переработке каменного угля. Впервые в промышленном масштабе процесс гидрогенизации применен в 1927 г. для облагораживания высокоароматизированных продуктов ожижения каменного угля фирмой «J.G. Farbenindustrie» (г. Лейна, Германия). Продуктами гидрогенизации являлись различные дистилляты, выкипающие в пределах температур кипения моторных топлив, из которых при дальнейшей переработке получали авиабензины. Процесс проводили при высоком давлении водорода (30-70 МПа) в присутствии сульфидного вольфрамового катализатора.

Наибольшего развития процесс ожижения угля достиг в 1942 г. в Германии, когда с использованием стадии гидрокрекинга было выработано около 4 млн. т авиабензина. Термины «гидроочистка» и «гидрокрекинг» как относящиеся к самостоятельным технологическим процессам стали употребляться при применении этих процессов для переработки нефти. Возможность использования гидрогенизации для переработки сырых нефтей была известна еще в 30-х годах. Изучение ее применения в переработке нефти как способа облагораживания нефтяных остатков было проведено перед Второй мировой войной в США, СССР и других странах.



За рубежом в 1944-1945 гг. были построены две промышленные установки парофазного гидрообессеривания нефтяных газойлей на осерненном вольфрам-никелевом катализаторе. Однако регенерация катализатора оказалась сложной, а стоимость гидроочистки – высокой, в результате вскоре установки были выведены из промышленной эксплуатации.

Начиная с 1950 г. за рубежом вводится в эксплуатацию серия различных установок гидроочистки, использующих алюмо-кобальт-молибденовый и алюмо-никель-молибденовый катализаторы.

С 1956 г. проектирование установок гидроочистки в СССР ведет институт «Ленгипрогаз», переименованный позже в «Ленгипронефтехим».

Опыт эксплуатации установки 24-1 позволил в дальнейшем «ВНИИ НП» и институту «Ленгипронефтехим» спроектировать ряд крупных установок гидроочистки нефтяных фракций. Проектирование, строительство и внедрение установок гидроочистки дизельного топлива прошло через несколько этапов:

1) 1956-1965 гг. – «Ленгипронефтехим» по данным «ВНИИ НП» разработал проект установки гидроочистки типа Л-24-5, которая в 1962 г. была введена в эксплуатацию на Уфимском НПЗ, и до 1965 г. велось проектирование, строительство и ввод в эксплуатацию двухпоточных установок типа Л-24-6 мощностью 900 тыс. т/год;

2) 1966-1970 гг. – широко внедряются установки повышенной мощности (1200 тыс. т/год) типа Л-24-7, ЛГ-24-7, ЛЧ- 24-7, спроектированные на базе опыта эксплуатации установок первой серии;

3) с 1971 г. проектируются, строятся и вводятся в эксплуатацию укрупненные установки мощностью 1-2 млн т/год – как отдельностоящие Л-24-9х2РТ, ЛЧ-24-2000, так и в виде секций комбинированной установки типа ЛК-6у, а также комбинированной установки КТ-1.

По кооперации со странами СЭВ ряд проектов установок гидроочистки был разработан «Ленгипронефтехимом» совместно со специалистами из ГДР и ЧССР (установки ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и ЛГ-24-7), а также с французской фирмой «Литвин» (установка «Жекса» по лицензии Французского института нефти).

В процессе строительства, освоения и эксплуатации установок «Ленгипронефтехим» совместно с «ВНИИ НП» постоянно проводили работу по совершенствованию установок, их интенсификации [8, 9].

В конце 50-х – начале 70-х годов XX века в «Ленгипронефтехиме» проекты и технологическую документацию по установкам гидроочистки дизельных топлив выполняли ведущие специалисты института Н.Б. Аспель, М.Г. Рудин, Г.Г. Дёмкина, Э.А. Киселёва, Е.И. Лурье, Н.И. Постников, М.А. Задворнов, Н.А. Яковлев.

Гидрокрекинг нефтяных дистиллятов был реализован впервые на НПЗ в г. Арканзас-сити (США) в 1959 г. Такое позднее внедрение этого процесса произошло по нескольким причинам:

- низкие в тот период цены на сырую нефть, что делало неэкономичным глубокую переработку нефти;
- конкурентоспособность процесса каталитического крекинга как способа переработки тяжелых нефтяных дистиллятов в моторные топлива;
- недостаток водорода; до момента освоения промышленного процесса каталитического риформинга бензином (1949 г.) на НПЗ необходимо было создавать самостоятельное производство водорода, от чего



зависело развитие процессов, потребляющих водород; бурное развитие промышленного процесса гидрокрекинга началось в 60-х годах. Наибольшее распространение гидрокрекинг получил в нефтеперерабатывающей отрасли США, что обуславливалось необходимостью производства больших количеств моторных топлив и сделало экономичным глубокую переработку нефти деструктивными методами. Используя научные и промышленные достижения, американские фирмы в короткий срок спроектировали и построили множество промышленных установок гидрокрекинга во всем мире. В 2012 г. в разных странах мира работали установки гидрокрекинга общей мощностью переработки около 300 млн т сырья в год (в том числе 100 млн. т. – в США и Канаде). Собственные лицензии на процесс гидрокрекинга дистиллятов имеют несколько фирм США: «UOP» (процесс юникрекинга), «Shevron» (процесс изокрекинга), «Амоко» (ультракрекинг), «Shell» (процесс шелл), «Gulf oil» (эйч-джи гидрокрекинг), а так же «British Petroleum» в Великобритании и во Франции. Ряд фирм владеет лицензиями на гидрокрекинг остаточных видов сырья.

Прогресс в области технологии гидрогенизационных процессов базировался на достижениях в разработке новых, эффективных катализаторов. В нашей стране под руководством И.Э. Гельмса, Б.К. Нефёдова, Л.Д. Коновальчикова, М.В. Ландау, Р.Р. Алиева, В.Я. Кругликова были созданы современные катализаторы гидроочистки второго и третьего поколений, отличающиеся высокой стабильностью и обеспечивающие заданное качество очистки бензина, авиакеросина, дизельного топлива от серы в мягких условиях. Дальнейшее развитие процесса гидроочистки моторных топлив в 80-90-х годах прошлого столетия было направлено на обеспечение более глубокой сероочистки сырья с получением товарных моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками. Новые современные комплексы гидроочистки были успешно выведены на проектную мощность и многие из них в 90-е годы XX века переведены на производство экологически чистых дизельных топлив с содержанием серы 350-500 ppm, а затем – 50-10 ppm.

Создание и развитие процесса гидроочистки дистиллятных моторных топлив является большим успехом ученых «ВНИИ НП». Технологический уровень разработанных гидрогенизационных процессов и катализаторов близок к аналогичным зарубежным процессам и катализаторам [9, 10].

Исследовательские работы в области гидрогенизационных процессов проводились во «ВНИИ НП» отделом гидрогенизационных процессов (в 60-70-е годы XX века этот отдел возглавлял А.В. Агафонов, а с конца 70-х годов – В.М. Курганов). В отделе подготовлено большое количество специалистов высшей квалификации – кандидатские диссертации в разные годы защитили: Л.Н. Осипов, С.П. Рогов, В.М. Курганов, В.А. Хавкин, И.Я. Пережигина, Ю.К. Вайль, А.Я. Ботников, И.Т. Козлов, З.А. Мынова, М.М. Дец, Н.Г. Лазьян, А.Н. Чаговец, В.Г. Соловьёв, Н.М. Лихтерова, А.И. Васейко, А.Б. Горштейн, Л.А. Гуляева, В.В. Барсукова, Ш. Акимов, И.Н. Жадановский, Н.Я. Виноградова и др.

В области гидрогенизационных методов облагораживания дистиллятов смазочных масел (это направление в течение многих лет курировал первый заместитель генерального директора ОАО «ВНИИ НП» В.М. Школьников) большой вклад в разработку новых технологий внесли В.И. Каржев, С.П. Рогов, Е.И. Сильченко, В.З. Злотников и др. Осо-

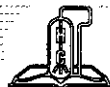


бое внимание гидрогенизационным методам производства моторных и реактивных топлив уделял директор «ВНИИ НП» Е.Д. Радченко, возглавлявший институт в период 1970-1995 гг. Впоследствии под руководством Э.Ф. Каминского (генерального директора ОАО «ВНИИ НП» в период 1995-2005 гг.) указанные работы были значительно расширены в направлении облагораживания нефтяных дистиллятов с получением продукции, характеризующейся улучшенными экологическими характеристиками. Признанием высокого научного уровня разработок института и их большой практической значимости явилось присуждение в 1983 г. группе специалистов «ВНИИ НП» почетного звания лауреатов премии Совета Министров СССР (за разработку новых цеолитсодержащих катализаторов и их освоение в гидрогенизационных процессах). Лауреатами премии СМ СССР стали Б.К. Нефёдов, А.В. Агафонов, В.А. Хавкин, Л.Н. Осипов, И.Э. Гельмс, И.Т. Козлов, М.А. Калико, С.П. Рогов, Р.Р. Алиев, Л.В. Туровская, Н.В. Гончарова.

В настоящее время Институтом разработана и проверена в промышленности серия новых гидрогенизационных процессов, позволяющих углублять переработку нефти и вырабатывать моторные топлива современного уровня качества:

- глубокая гидроочистка дизельных дистиллятов с получением продукта, содержащего менее 50 ppm и менее 10 ppm серы;
- гидрирование газойлей вторичных процессов (каталитического крекинга и термических процессов) под высоким давлением водорода – до 30 МПа с получением экологически чистых дизельных топлив;
- «мягкий» гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с получением дизельных дистиллятов и облагороженного сырья для процесса каталитического крекинга;
- гидроочистка вакуумных дистиллятов с получением малосернистого сырья для процесса каталитического крекинга;
- каталитическая депарафинизация средних нефтяных дистиллятов с получением низкозастывающих дизельных топлив;
- селективная гидроочистка бензиновых дистиллятов каталитического крекинга (при минимальном снижении октанового числа);
- глубокая гидроочистка бензиновых дистиллятов от термических процессов с получением малосернистого сырья для процесса каталитического риформинга;
- деароматизация нефтяных дистиллятов с получением специальных реактивных и ракетных топлив (под высоким и средним давлением водорода);
- гидроочистка керосиновых дистиллятов с получением реактивных топлив типа РТ и Т-8В;
- гидрирование бензолсодержащих фракций бензина с получением деароматизованных компонентов автобензина.

По технико-экономическим показателям указанные процессы в большинстве случаев не уступают зарубежным аналогам. Их широкое освоение позволит поднять российскую нефтепереработку на новый качественный уровень [11,12].



ЛИТЕРАТУРА

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Бурение и нефть. – 2005, апрель. – С. 2.
2. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. «Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке». – Москва, 1971.
3. Алиев Р.Р. «Катализаторы и процессы нефтепереработки». – Москва, 2010.
4. Капустин В.М., Гуреев А.Н. «Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы». – Москва, 2007.
5. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Пуриг М.Н. и др. «Перспективные технологии производства автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками». – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1995.
6. Каминский Э.Ф., Пуриг Н.М., Хавкин В.А. и др. «Состояние и перспективы развития производства экологически чистых дизельных топлив». – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1995.
7. Хавкин В.А., Осипов Л.Н., Курганов В.М. Мир нефтепродуктов. – 2006. – № 2. – С. 26.
8. Смидович Е.В. «Технология переработки нефти и газа. Часть вторая». – Москва, 1968.
9. Нефедов Б.К., Сурин С.А., Хавкин В.А. Статья в сборнике «Из истории катализа», Москва, 2005. – С. 433.
10. Хавкин В.А., Винокуров Б.В., Гуляева Л.А. и др. Мир нефтепродуктов. – 2011. – № 5. – С. 3.
11. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я. Мир нефтепродуктов. – № 3. – 2010. – С. 15.
12. Хавкин В.А., Галиев Р.Г., Гуляева Л.А. и др. Мир нефтепродуктов. – № 3. -, 2009. – С.15.



ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

К числу важнейших задач развития мировой нефтеперерабатывающей промышленности, а также нефтепереработки России относится разработка и осуществление комплекса мер по коренному оздоровлению экологической обстановки в районах действия предприятий, по снижению загрязнения окружающей среды и энергозатрат на переработку нефти при одновременном повышении уровня технической безопасности нефтепродуктов. Особое значение приобретает освоение технологий, обеспечивающих производство топлив с улучшенными экологическими характеристиками [1, 2].

Так, еще в 1970 г. Конгресс США принял «Закон о чистом воздухе», который обозначил приоритеты нефтеперерабатывающей промышленности этой страны на 20-летний период, обеспечивающий снижение содержания соединений свинца в бензиновом фонде.

В 1998 г. опубликована «Всемирная топливная хартия», разработанная производителями автомобилей ведущих промышленно-развитых стран мира и содержащая рекомендации по качеству автомобильных бензинов и дизельных топлив на перспективу (табл. 3.1 и 3.2) [3].

Указанный документ ориентировал производителей моторных топлив на существенное улучшение экологических характеристик указанных топлив.

Таблица 3.1

Физико-химические и эксплуатационные показатели автомобильных бензинов («Всемирная топливная хартия»)

Показатель	Категория качества		
	1	2	3
Октановое число, не менее: по исследовательскому методу	91,0	95,0	98,0
по моторному методу	82,0	85,0	88,0
Индукционный период окисления, мин, не менее	360	480	480
Массовая доля серы, %, не более	0,1	0,02	0,003
Концентрация свинца, г/дм ³	0,013	Отсутствие	
Концентрация фосфора, г/дм ³	-	Отсутствие	
Концентрация марганца, г/дм ³	-	Отсутствие	
Концентрация кислорода, %, не более	2,7	2,7	2,7
Объемная доля олефиновых углеводородов, %, не более	-	20,0	10,0
Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	50,0	40,0	35,0
Объемная доля бензола, %, не более	5,0	2,5	1,0
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³ бензина, не более	5	5	5
Плотность при 15°C, кг/м ³	715-780	715-770	715-770
Испытание на медной пластинке	Выдерживает, класс I		
Внешний вид	Чистый, прозрачный		
Чистота карбюратора, балл, не менее	8,0	-	-



Продолжение таблицы 3.1

Показатель	Категория качества		
	1	2	3
Чистота топливной форсунки, % снижения пропускной способности, не более	10	5	5
Пригорание впускного клапана	-	Выдерживает	
Чистота впускного клапана, балл, не менее	9,0	-	-
Чистота впускного клапана, мгт, не более	-	50	30
Отложения в камере сгорания, %, не более	-	140	140

Таблица 3.2

**Физико-химические и эксплуатационные показатели дизельных топлив
(«Всемирная топливная хартия»)**

Показатель	Категория качества		
	1	2	3
Цетановое число, не менее	48	53	55
Цетановый индекс, не менее	45	50	52
Плотность при 15°C, кг/м³	820-860	820-850	820-840
Кинематическая вязкость при 40°C, мм²/с	2,0-4,5	2,0-4,0	2,0-4,0
Массовая доля серы, %, не более	0,5	(0,03)	(0,003)
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	-	25	15
Массовая доля полиароматических углеводородов, %, не более	-	5	2,0
Фракционный состав: 90% перегоняется при температуре (конец перегонки), °C, не выше 95% перегоняется при температуре (конец перегонки), °C, не выше конец кипения, °C, не выше	-	340	320
	370	355	340
	-	365	350
Температура вспышки, °C, не ниже	55	55	55
Коксуемость, % масс, не более	0,30	0,30	0,20
Предельная температура фильтруемости, °C	Должны быть равны или ниже самой низкой ожидаемой температуры окружающей среды		
Температура потери текучести, °C			
Температура помутнения, °C			
Содержание воды, мг/кг	500	500	500
Окислительная стабильность, г/м³, не более	25	25	25
Объем вспенивания, мл	-	-	100
Время разрушения пены, сек	-	-	15
Биологическая засоренность	-	Отсутствие	
Массовая доля эфиров растительных масел, %, не более	-	5,0	Отсутствие



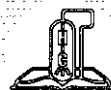
Продолжение таблицы 3.2

Показатель	Категория качества		
	1	2	3
Кислотность, мг КОН/г, не более	-	0,08	0,08
Коррозионность	-	Легкая ржавчина	
Испытание на медной пластинке, балл	Класс I	Класс I	Класс I
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Содержание механических примесей, мг/л, не более	-	24	24
Чистота форсунки, % снижения потока воздуха, не более	-	85	85
Смазывающая способность, диаметр пятна износа, мкм	400	400	400

ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

В последние годы во многих регионах мира ужесточаются экологические требования к топливам. Основную часть загрязнений окружающей среды составляют отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания. Так, в России из 35 млн. т вредных выбросов различных транспортных средств 1% приходится на водный, 2% – на авиационный, 8% – на железнодорожный и 89% – на автомобильный транспорт. Причем источники этих загрязнений сконцентрированы в основном в крупных населённых пунктах или на автострадах. Указанное связано со все большим распространением автотранспорта, работающего на дизельном топливе, который в последнее время находит все большую популярность и успешно конкурирует с транспортом, работающем на бензине. В последнее время в Европе наблюдается значительное увеличение количества дизельных машин, что обусловлено экономичностью дизельного двигателя в сочетании с низкими ценами на топливо. В Европе в 2011 г. дизельными двигателями было оснащено более 40% автомобилей против 30% в 2005 г. За пределами Европы и США прогнозируется увеличение потребления дизельного топлива в среднем на 4% в год, в странах Азии – на 5% [4, 5, 6].

Качество топлив оказывает существенное влияние на формирование вредных выбросов в окружающую среду. Нежелательными компонентами являются серо- и азотсодержащие соединения, ароматические углеводороды, особенно полициклической структуры. Сернистые соединения являются причиной эмиссии агрессивного и токсичного сернистого ангидрида. Снижение содержания серы в топливе приводит к общему уменьшению выбросов оксидов серы, которые вызывают раздражение органов дыхания и образование кислотных дождей, а также коррозию металлов и разрушение каталитических нейтрализаторов. При этом отмечается также снижение количества твёрдых частиц в отработавших газах (ОГ) и образование отложений в топливной системе. Так, уменьшение содержания серы в топливе с 0,3 до 0,05% приводит к снижению



общей эмиссии твёрдых частиц на 9%, а с 0,05 до 0,003% – к сокращению их выбросов на 7% для легковых и 4% для большегрузных автомобилей [3].

Содержание ароматических углеводородов в отечественных дизельных топливах колеблется в пределах 20-35%, наиболее типично – 25-30%. Установлена тенденция, характерная для всех типов двигателей: чем выше общее содержание ароматических углеводородов, тем больше в выхлопных газах пирена и бензопирена. Повышение содержания ароматических углеводородов в топливе ведет к увеличению количества твёрдых частиц, полициклических ароматических и несгоревших углеводородов в отработавших газах. Уменьшение содержания ароматических углеводородов в дизельном топливе с 24 до 5% уменьшает дымность отработавших газов в 1,3 раза. Установлено также, что ароматические углеводороды, присутствующие в топливе, влияют на эмиссию NOx с отработавшими газами.

На экологические свойства дизельного топлива оказывают влияние такие физико-химические характеристики, как вязкость, плотность, цетановое число и фракционный состав. Отклонения от оптимальных значений этих показателей вызывают ухудшение процесса сгорания, перерасход топлива, увеличение токсичности и содержания твёрдых частиц в газах. Низкое цетановое число увеличивает продолжительность запуска двигателя, что отрицательно сказывается на составе отработавших газов: в них повышается концентрация продуктов неполного сгорания топлива [4].

В законодательстве промышленно развитых стран уделяется повышенное внимание экологической безопасности дизельных двигателей и поддерживается стремление к снижению вредных выбросов с отработавшими газами. Решением этой проблемы служит производство экологически чистых топлив, менее токсичных двигателей и каталитических систем нейтрализации отработавших газов, применяемых для снижения вредных выбросов в атмосферу. Для достижения этой цели поставщикам топлив, производителям дизельных двигателей и изготовителям аппаратуры для очистки отработавших газов приходится решать задачу снижения содержания серы в дизельном топливе.

Одновременно уделяется внимание снижению содержания полициклических ароматических углеводородов.

В зарубежных стандартах в достаточно узких пределах нормируются плотность и вязкость дизельных топлив, т.е. показатели, ответственные за мощность двигателя, расход топлива и содержание вредных веществ в ОГ. Ужесточаются требования к цетановому числу дизельных топлив.

Европейский стандарт EN 590 за последние годы претерпел существенные изменения: с 0,5% до 0,035%, 0,005% и 0,001% ужесточилось требование по содержанию серы, цетановое число увеличилось с 45 до 51 ед., ужесточена норма на вязкость, а также наблюдается снижение температуры конца кипения топлива. В 2000 г. введены четыре новых показателя: цетановый индекс, окислительная стабильность, содержание полициклических ароматических углеводородов и смазывающая способность, установлены нормы на эти показатели.



В 2006 г. в России введен в действие ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное Евро. Технические условия», являющийся аутентичным переводом европейского стандарта EN 590:2004. В 2008 г. утвержден Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». В соответствии с указанными документами содержание серы в дизельных топливах Евро-3, Евро-4 и Евро-5 (по ГОСТ Р 52368-2005) или классов 3, 4 и 5 (по Техническому регламенту) не должно превышать 350, 50 и 10 ppm соответственно, а содержание полициклических ароматических углеводородов должно составлять не более 8% масс.

Новый ГОСТ на топливо Евро предусматривает повышение качества российских дизельных топлив до европейского уровня, не вводя ограничений на «происхождение» топлива (нефтяное или газоконденсатное). В таблице 3.3 приведены основные показатели качества дизельного топлива Евро, предназначенного для использования в регионах с умеренным климатом.

Таблица 3.3

**Основные показатели качества дизельного топлива ЕВРО
для умеренного климата по ГОСТ Р 52368-2005:(ЕН590:2004)**

Показатели качества	Норма
Цетановое число, не менее	51
Цетановый индекс, не менее	46
Плотность при 15°C, кг/м ³	820-845
Полициклические ароматические углеводороды, % мас., не более	8
Содержание серы, мг/кг, не более	
вид 1	350
вид 2	50
вид 3	10
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,0-4,5
Фракционный состав:	
при 250°C, %об., не менее	65
при 350°C, %об., не менее	85
95% перегоняется при °C, не более	360
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °C, мкм, не более	460
Температура вспышки в закрытом тигле, °C, не ниже	55
Зольность, % масс., не более	0,01

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что норма по цетановому числу для дизельного топлива Евро значительно превышает требования, предъявляемые к этому показателю в соответствии с ГОСТ 305-82.

Следует отметить, что снижение содержания серы наряду с ограничением содержания полициклических ароматических углеводородов призвано улучшать экологические свойства топлива, то есть способствовать снижению вредных выбросов в атмосферу при работе ди-



зельных двигателей. Однако производство малосернистых дизельных топлив, естественно, повлечет за собой ухудшение их смазывающей способности, то есть противоизносных свойств. В связи с этим для оценки противоизносных свойств топлива введен показатель «скорректированный диаметр пятна износа при 60°C», который, по аналогии с дизельными топливами, производимыми в Европе, не должен превышать 460 мкм.

В таблице 3.4 приведены низкотемпературные характеристики дизельного топлива Евро для умеренного климата.

Таблица 3.4

**Низкотемпературные характеристики
дизельного топлива Евро для умеренного климата
по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004)**

Сорт дизельного топлива Евро	A	B	C	D	E	F
Предельная температура фильтруемости, °C	+5	0	-5	-10	-15	-20

В отличие от топлив нефтяного происхождения, которые, согласно Стандарту, выпускают в виде основных 4 марок: «Л», «3-35», «3-45» и «А», дизельное топливо Евро различают по сортам. Предлагается в России, так же как и странах Европы, выпускать 6 сортов Евро: А, В, С, D, E, F. Сортируют дизельное топливо Евро по их низкотемпературным свойствам, которые оценивают с помощью только одного показателя, предельной температуры фильтруемости, аналога CFPP, принятого в странах Европейского сообщества и в США. Каждый сорт дизельного топлива Евро может быть трех видов, причем вид зависит от содержания серы.

В таблице 3.5 приведены требования, предъявляемые к дизельным топливам Евро для холодного и арктического климата. Показатели приведены для пяти классов дизельного топлива Евро, причем для характеристики каждого класса, наряду с предельной температурой фильтруемости, приведены еще 6 показателей. Среди них: цетановое число, цетановый индекс, плотность, температура помутнения (Тп), фракционный состав, кинематическая вязкость при 40 °C.

Следует заметить, что для оценки низкотемпературных свойств дизельных топлив Евро различных классов вместе с предельной температурой фильтруемости используют и температуру помутнения.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что для всех 5 классов дизельного топлива Евро предусмотрен единый фракционный состав. В то же время они существенно отличаются друг от друга по низкотемпературным свойствам (предельная температура фильтруемости и температура помутнения) и по цетановому числу. Понятно, что получить дизельное топливо с такими характеристиками при едином фракционном составе можно только с помощью соответствующих присадок. Что касается показателя «кинематическая вязкость при 40 °C», то он для топлива Евро, применяемого в регионах с холодным климатом, изменяется от 1,5 до 4,0 мм²/с, а для арктического климата – от 1,2 до 4,0 мм²/с.



Таблица 3.5

Требования к дизельному топливу Евро для холодного и арктического климата (согласно ГОСТ Р 52368-2005)

Показатель	Класс 0	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Предельная температура фильтруемости, не более	-20	-26	-32	-38	-44
Температура помутнения, не более	-10	-16	-22	-28	-34
Плотность при 15 °С, кг/м ³	800–845	800–845	800–840	800–840	800–840
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,50–4,00	1,50–4,00	1,50–4,00	1,50–4,00	1,50–4,00
Цетановое число, не менее	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0
Цетановый индекс, не менее	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0
Фракционный состав, перего- няется до температуры:					
180 °С, не более	10	10	10	10	10
340 °С, не менее	95	95	95	95	95

Итак, введение нового ГОСТ Р 52368-2005 на территории России потребовало существенно повысить качество производимых дизельных топлив до уровня европейских стандартов.

Совершенно очевидно, что обеспечить глубокое удаление из дизельных дистиллятов серы, азота и других нежелательных компонентов возможно применением гидрогенизационных методов облагораживания, в первую очередь, – гидроочистки средних дистиллятов, а также гидрокрекинга тяжелых нефтяных дистиллятов. Перевод нефтеперерабатывающей отрасли на более широкое использование указанных методов приводит к наращиванию объемов малосернистых сортов дизельного топлива в общем объеме производства (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Структура производства дизельного топлива с различным содержанием серы на НПЗ России (% от общего производства)

Содержание серы, %,масс. не более	% от общего производства					
	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2010 г.	2011 г.
0,001(Евро 5)	0,8	1,7	3,5	8,5	13,0	17,1
0,005(Евро 4)	7,5	9,1	6,4	6,1	4,3	9,3
0,035(Евро 3)	3,5	5,7	2,2	3,8	7,9	11,0
0,05(Евро 2)	7,8	4,4	4,2	3,2	18,2	16,9
0,1	2,4	2,6	2,3	5,3	8,1	5,6
0,2	72,3	70,9	69,1	65,8	46,4	38,1
0,5	5,7	5,6	5,2	7,3	2,1	2,0

Улучшение низкотемпературных характеристик дизельного топлива (предельная температура фильтруемости, температура застывания) достигается за счет процесса каталитической депарафинизации, основанно-



го на селективном гидрокрекинге парафиновых углеводородов нормального строения, или за счет процесса изодепарафинизации n-парафиновых углеводородов в структуры разветвленного строения [7, 8, 9, 10, 11].

Что касается снижения содержания ароматических углеводородов в дизельном топливе, то эта задача решается путем введения в схему производства стадии деароматизации или проведением процесса гидроочистки при более высоком давлении водорода [9, 10].

Возможны технологические схемы производства дизельного топлива, сочетающие в себе стадии гидроочистки, деароматизации и каталитической депарафинизации [9].

Глубокая гидроочистка дизельных дистиллятов приводит к ухудшению свойств последних по смазывающей способности, что требует применения противозносных присадок. В ряде случаев для доведения качества топлива по цетановому числу до требований Евро необходимо введение и цетаноповышающих присадок.

АВТОМОБИЛЬНЫЕ БЕНЗИНЫ

Объем производства автомобильных бензинов в России составил в 2010 г. – 36,0 млн т, в 2011 г. – 36,6 млн т (около 14% от перерабатываемой нефти).

При этом наблюдалось непрерывное увеличение объемов производства бензинов, начиная с 2002 г. (рис.3.1).

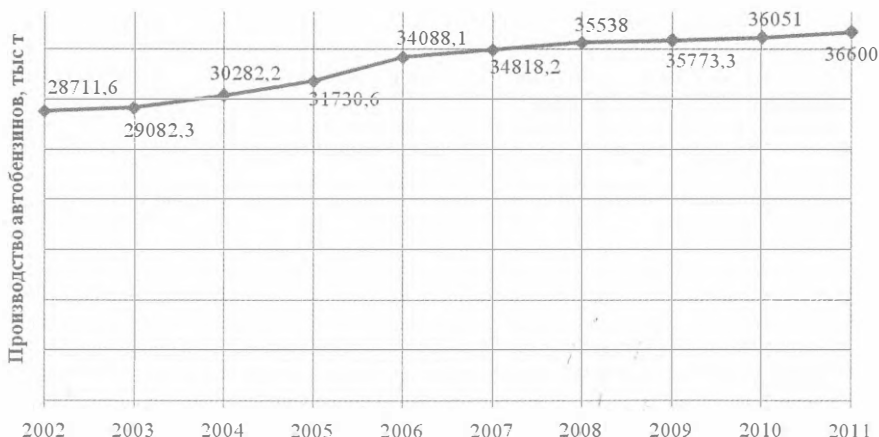


Рисунок 3.1. Динамика производства автомобильных бензинов в России в 2002-2011 годы

В странах Западной Европы введены жесткие ограничения по углеводородному составу бензина (бензола до 1% об., ароматических углеводородов до 42% и 35% об., олефиновых углеводородов до 18%, серы до 50 ppm и 10 ppm) [12, 13, 14].



Аналогичные требования предъявляются и к автобензинам, производимым в России (табл. 3.7).

Таблица 3.7

**Требования к автобензинам
Европейского экономического Сообщества и России**

Показатель	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Россия	
					ГОСТ Р 51105	ГОСТ 51866
Содержание бензола, % макс.	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание серы, ppm, макс	500	150	50	10	150-10	150-10
Содержание ароматических углеводородов, % макс.	–	42	35	35	42-35	35
Содержание олефиновых углеводородов, %, макс.	18	18	18	18	18	18
Содержание кислорода, %, макс.	–	2,3	2,7	3,7	2,7	2,7
Давление насыщенных паров, КПа, не более	–	45-100	45-100	45-100	45-100	45-100

Перевод существующего автотранспорта на бензины с улучшенными экологическими свойствами, как показал опыт Москвы, не решает проблемы снижения вредных выбросов в атмосферу, а приводит к неоправданным затратам на их производство.

Только ускоренная замена имеющихся в эксплуатации транспортных средств на автомобили, отвечающие требованиям Евро-4 и Евро-5, будет способствовать решению экологических проблем на транспорте.

При этом следует отметить, что рост автомобильного парка страны происходит в настоящее время в основном за счет автомобилей зарубежного производства, для эксплуатации которых необходимы бензины Евро-3, Евро-4 и Евро-5.

Последнее обстоятельство диктует необходимость расширения производства высокооктановых компонентов автобензинов, соответствующих стандартам Евро-4 и Евро-5.

Отличительной особенностью суммарного фонда бензинов США является высокое содержание в них алкилбензина, изомеризата и кислородосодержащих добавок.

В суммарном фонде бензиновых компонентов в России сравнительно низка доля бензина каталитического крекинга, алкилата, изомеризата, оксигенатов и высока доля низкокачественных компонентов: прямогонного бензина, бутанов, бензинов коксования и термкрекинга, рафината (табл 3.8).

Следствием этого является большая доля низкооктанового бензина (АИ-80), вырабатываемого в России – рис 3.2.

Приоритетной задачей является замещение этого бензина высокооктановыми сортами [13, 14].

О положительных сдвигах в России в области производства бензинов говорит то, что отечественные НПЗ выпускают с 2001 г. только неэтилированные бензины. Доля бензинов, содержащих оксигенаты (в основном – МТБЭ), а также биоспирты в России незначительна.

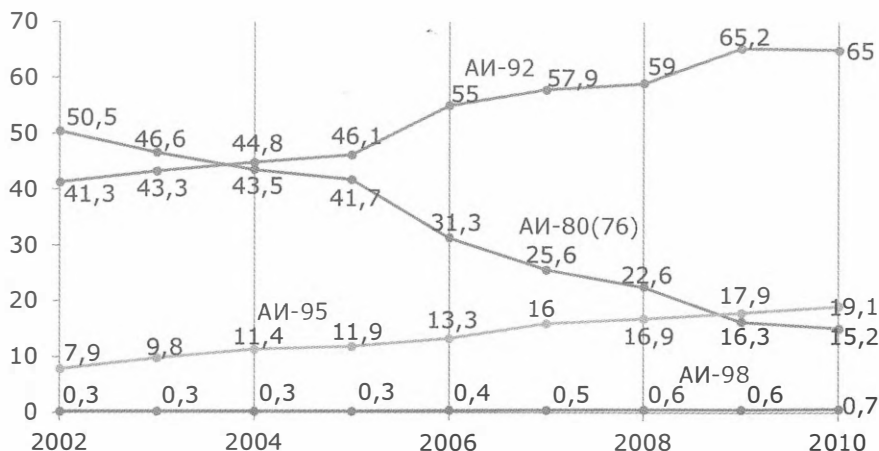


Рисунок 3.2. Динамика производства автомобильных бензинов по маркам в России

Биоспирты в настоящее время уже завоевали значительную нишу на мировом рынке моторных топлив. В первую очередь, это касается биоэтанола, который занимает 6% общемирового потребления бензина. Достаточно отметить, что США в настоящее время использует около 35 млн. т/год этанола, что сравнимо с общим производством в России автомобильных бензинов, более того – в США разработана программа по увеличению использования этанола до 47 млн. т/год к 2020 г. [16, 17, 18].

Ближайшие задачи в области производства автомобильных бензинов в России:

- увеличить производство бензинов с октановым числом 92 и 95 по ИМ взамен бензина АИ-80;
- обеспечить рост производства бензинов по ГОСТ Р 51105-97, соответствующих стандарту Евро-4 и Евро-5.

Таблица 3.8

Структура суммарного бензинового фонда различных стран

Показатели	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн.т/год	36,6	380	150
Компонентный состав, % (об.):			
- бутаны	5,7	7,0	5,0
- риформат	54,1	34,0	48,2
- бензиновые фракции каталитического крекинга	20,0	35,5	27,0
- изомеризат	1,5	5,0	5,0
- алкилат	0,3	11,2	5,0
- оксигенаты	0,2	3,6	2,0
- бензиновые фракции прямой перегонки, гидрокрекинга и гидроочистки	13,3	3,1	7,3
- бензиновые фракции термических процессов	4,9	0,6	0,5
Октановое число: (ОЧИ + ОЧМ)/2	82	89	88



Решение указанных задач возможно за счет выполнения следующих мероприятий:

- Повышение октанового числа –

- ввод в строй процессов алкилирования и изомеризации;
- вовлечение в товарные бензины оксигенатов, прежде всего, МТБЭ, разработка новых процессов получения оксигенатов: МТАЭ, ЭТБЭ, разработка процесса алкилирования метанолом фракций C4 и C5 каталитического крекинга;
- развитие процессов димеризации бутенов с последующим гидрированием – фактически получение изооктана;
- вовлечение в бензины антидетонационных присадок, прежде всего на основе ароматических аминов.

При этом следует иметь ввиду, что риформинг, долгое время бывший основным процессом получения высокооктановых фракций, морально устарел в связи с требованием снижения содержания в бензине ароматических углеводородов.

- Уменьшение содержания ароматических углеводородов –

- гидрирование ароматических углеводородов в процессах гидроочистки бензинов;
- уменьшение доли фракций риформинга в товарных бензинах.

- Уменьшение содержания бензола –

- выделение бензолсодержащих фракций (70-90 °С) путем ректификации;
- гидрирование бензолсодержащих фракций;
- алкилирование бензолсодержащих фракций с возвратом алкилата в товарный бензин.

- Уменьшение содержания серы –

- развитие процессов гидроочистки бензинов от термического крекинга и каталитического крекинга.

- Уменьшение содержания олефинов –

- проблема решается попутно с обессериванием в процессе гидроочистки.

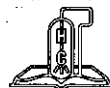
Указанные выше направления свидетельствуют о необходимости широкого привлечения гидрогенизационных технологий к решению вопросов производства автобензинов современного уровня качества.

В соответствии с техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» установлены предельные сроки производства автобензина и дизельного топлива различных классов.

Так, автобензин и дизельное топливо класса 3 (Евро-3) может вырабатываться в России до 31 декабря 2014 г.; автобензин и дизельное топливо класса 4 (Евро-4) – до 31 декабря 2015 г. Начиная с 2016 г. весь объем автобензина и дизельного топлива должен соответствовать классу 5 (Евро-5).

Указанные требования мобилизуют нефтеперерабатывающие заводы России на скорейшую модернизацию производства в целях внедрения новых, эффективных технологических процессов.

Значительное место среди этих процессов будут занимать гидрогенизационные технологии (гидроочистка прямогонных и вторичных дистиллятов, деароматизация указанных дистиллятов, а также различные модификации процесса гидрокрекинга).



РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА

Массовые сорта реактивных топлив России не уступают по качеству топливам других стран, а по некоторым показателям (например, по содержанию серы) превосходят их (табл. 3.9).

Показатели качества отечественных реактивных топлив в прошлом диктовались требованиями конструкторов авиационных двигателей. В настоящее время российские авиакомпании приобретают и берут в лизинг самолеты зарубежного производства, а авиационные заводы России осваивают производство самолетов отечественных марок с зарубежными двигателями.

Таблица 3.9

Требования к реактивным топливам

Показатель	Отечественные марки топлив				Зарубежные топлива	
	ГОСТ 10227-86		ГОСТ 12308-89		ASTM D-1655	JP-5
	ТС-1	РТ	Т-8В	Т-6	JET A (A-1)	
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	775	775	800	840	775-840 (15°C)	775-840 (15°C)
Фракционный состав: Начало перегонки, °C	не выше 150	не ниже 135	не ниже 165	не ниже 195	-	-
10% отгоняется, °C	не выше 165	не выше 175	не выше 185	не выше 220	205	205
98% отгоняется, °C	не выше 250	не выше 280	не выше 280	не выше 315	300	300 (320)
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20	20-25	19
Температура начала кристаллизации, °C, не выше	-60 (-55)	-55	-50	-60	-47, -40	-46
Содержание ароматических углеводородов, % масс., не более	22	22	22	10	27-28	27-28
Содержание общей серы, % масс., не более	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4
Содержание меркаптановой серы, % масс., не более	0,003	0,001	0,001	Отсутств.	0,003	0,001
Температура вспышки в закрытом тигле, °C, не ниже	28	28	40	60	38	-

Поэтому качество авиационных топлив, по-видимому, будет сближаться с качеством европейских и американских топлив.

Актуальным является вопрос об организации производства в России топлива типа ДЖЕТ-А. Это повлечет за собой изменение выхода других топливных продуктов (бензиновой и дизельной фракций), т.к. топливо



ДЖЕТ-А характеризуется более высокой 10%-ной точкой выкипания (205°C) по сравнению с топливами ТС-I и РТ, и более высокой температурой вспышки (не менее 38°C).

Нефтеперерабатывающие заводы России, в основном, готовы к решению этой задачи; однако, определенные усилия потребуются в освоении методов анализа ASTM (оснащение зарубежными приборами и оборудованием, обучение персонала) и пр. [16].

Особое место занимает топливо Т-6 для сверхзвуковой авиации (ГОСТ 12308-89), не имеющее аналога в мировой практике. Расширенное производство этого топлива из доступного сырья – путем гидрирования под высоким давлением водорода является важной государственной задачей [15].

ТОПОЧНЫЙ МАЗУТ

В России вырабатывается в основном топочный мазут марок 40 и 100. Более 70% от общего объема его производства является предметом экспорта.

Качество топочных мазутов по содержанию серы не удовлетворяет требованиям экологии. Мазут с содержанием серы 1% вырабатывается только из малосернистых нефтей (примерно 5% от общего объема производства топочного мазута), а основной объем выпускается с содержанием серы от 2% до 3,5% [2].

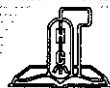
Высокое содержание серы в топочном мазуте связано с отсутствием мощностей по гидрогенизационному обессериванию нефтяных остатков. Разработка и освоение таких процессов является приоритетной задачей отраслевой науки.

СУДОВЫЕ ТОПЛИВА

Судовые топлива подразделяют на дистиллятные (судовые маловязкие топлива) и остаточные (судовые высоковязкие топлива). В соответствии с требованиями технического регламента РФ судовые топлива всех видов должны вырабатываться с содержанием серы до 2,0% – до 31 декабря 2012 г., с содержанием серы до 1,5% – с 01 января 2013 г. Согласно требованиям регламента Таможенного союза с 01 января 2020 г. содержание серы в судовых топливах ограничено 0,5%.

ПЕЧНОЕ БЫТОВОЕ ТОПЛИВО

Это дистиллятное топливо, получаемое на основе среднестиллятных фракций прямой и вторичной перегонки нефти. Содержание серы в печном бытовом топливе нормируется в ТУ 38.101656-2005 и для отдельных видов составляет: до 0,035%, до 0,05%, до 0,1%, 0,5% и до 1,1%.



ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков. – 2009-2012 гг.
2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. «Глубокая переработка нефти». – Москва, 2001.
3. Виппер А.Б., Ермолаев М.В. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 6. – С. 50.
4. Алиев Р.Р. «Катализаторы и процессы переработки нефти». – Москва, 2010.
5. Митусова Т.Н. Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 9-10. – С. 6.
6. Гришин Н.Н., Башкатова С.Т. Технологии нефти и газа. – 2006. – № 5. – С. 10.
7. Митусова Т.Н., Хавкин В.А. и др. Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 2.
8. Хавкин В.А., Гуляева Л.Н. и др. Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 1. – С. 15.
9. Нападовский В.В., Ежов В.В., Баклашов К.В. и др. Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 5. – С. 13.
10. Каминский Э.Ф., Пуринг М.Н., Хавкин В.А. и др. «Состояние и перспективы развития производства экологически чистых дизельных топлив». – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1995.
11. Хавкин В.А., Гуляева Л.Н. и др. Oil and Gas Russia № 4, april, 2011. – С. 6.
12. Емельянов В.Е., Ершов М.А., Климова Т.А. Топливный рынок. – № 1. – 2011. – С. 1.
13. Емельянов В.Е., Стандарты и качество. – № 10. – 2011. – С. 62.
14. Смирнов М. «Автомобильный сервис». – № 2. – 2013. – С. 6.
15. Хавкин В.А. «Разработка технологии гидрогенизационных процессов производства автобензина и реактивных топлив из нефтяных дистиллятов»: Докторская диссертация. – Москва, 1993.
16. Насиров Р.К. Химия и технология топлив и масел. 1998. – № 1. – С. 10.
17. Капустин В.М., Карпов С.А., Царев А.В. «Оксигенаты в автомобильных бензинах». – Москва, 2011.
18. Карпов С.А., Капустин В.М., Старков А.К. «Автомобильные топлива с биоэтанолом». – Москва, 2007.



ГЛАВА 4. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

Первые исследовательские работы по каталитической гидрогенизации различного сырья проведены еще в начале XX века П. Сабатье во Франции, В.Н. Ипатьевым в России и Ф. Бергиусом в Германии. Эти и последующие работы Б.Л. Молдавского, М.С. Немцова, Д.И. Орочко, В.И. Каржева, А.В. Агафонова, И.В. Калечица и др. позволяют вывести общие закономерности превращения компонентов сырья в этом процессе [1-4].

Анализ имеющихся результатов о превращениях основных классов соединений, входящих в состав нефтяного сырья, показывает, что практически для всех типов каталитических систем механизм реакций близок при некоторой разнице в скоростях протекания отдельных стадий и направлений превращений промежуточных продуктов. В конечном счете превращение сырья сводится к удалению серы, азота, кислорода, металлов, насыщению водородом углеводородов, т.е. к увеличению соотношения водород/углерод в целевом продукте [5, 11].

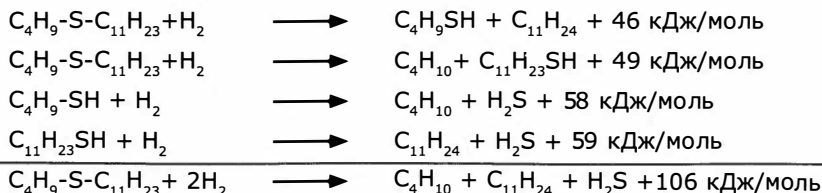
4.1. ПРЕВРАЩЕНИЕ ГЕТЕРОСОЕДИНЕНИЙ

Процесс гидрообессеривания основан на преимущественном гидрогенолизе C-S связей по сравнению с C-C связями. Хотя энергии этих связей отличаются недостаточно, чтобы стать причиной селективного гидрогенолиза, но при образовании переходного комплекса реагентов с катализатором различные связи ослабляются в разной степени. Так, на никельсодержащих катализаторах гидроочистки энергии связи в переходных комплексах для различных комбинаций атомов составляют, (кДж/моль) [14, 15]:

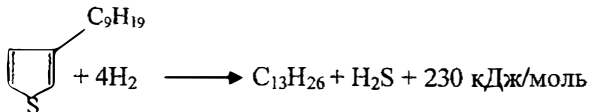
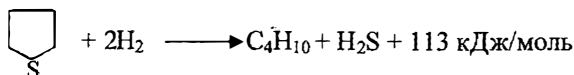
C-C	C-N	C-S	C-O
205	110	21	17

В катализаторном комплексе на поверхности MoS₂ энергия C-S связи составляет 23 кДж/моль. Таким образом, катализаторы гидрообессеривания позволяют избирательно удалять гетероэлементы органических соединений без разрыва углеводородных цепей. Реакции гидрогенолиза экзотермичны.

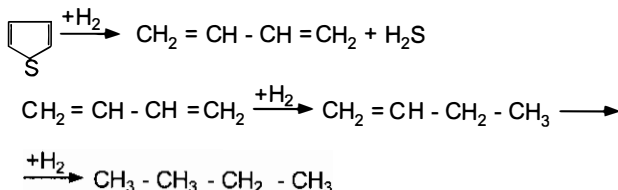
Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов до углеводородов:



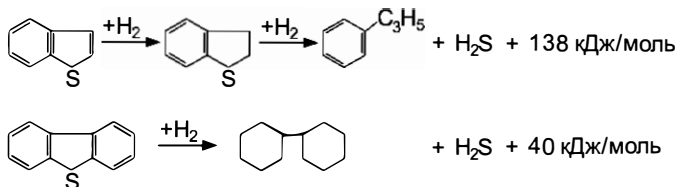
Тетрагидротиофены также гидрируются с образованием алифатических углеводородов; такие же продукты дают тиофены [16]:



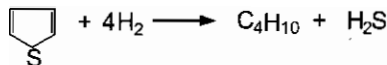
Тиофены могут гидрироваться последовательно через образование тетрагидротиофенов, а затем гидрогенолиз C-S связей. Однако было показано, что гидрирование идет сначала по связи C-S с образованием бутадиена, который гидрируется в бутан [17, 18]:



Бензо- и дибензотиофены гидрируются по схемам:

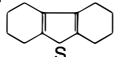


Логарифмы констант равновесия реакций гидрогенолиза меркаптанов, алифатических и циклических сульфидов имеют положительные значения до 700°C. Только константы равновесия для тиофенов быстро уменьшаются с ростом температуры. Логарифм константы равновесия реакции



достигает нуля при 540°C, т.е. в обычных пределах температур гидроочистки остается положительным. Высокая равновесная степень гидрогенолиза тиофена может быть достигнута повышением общего давления и молярного отношения водорода к сырью (табл. 4.1).

Сопряжение р-электронов атома серы с π-электронами ароматических колец снижает реакционную способность тиофеновых соединений. Заместители также резко уменьшают скорость гидрогенолиза тиофена. Это

особенно относится к тетрагидробензотиофенам , так реакцион-

ная способность структуры более чем в 2 раза ниже по сравнению с бензотиофеном.



Таблица 4.1

Равновесная глубина гидрогенолиза тиофена при различных температурах и давлениях [19]

Температура, К	Глубина гидрогенолиза в % при давлении, МПа			
	0,1	1,0	4,0	10,0
500	99,2	99,9	100,0	100,0
600	98,1	99,5	99,9	99,8
700	90,7	97,6	99,0	99,4
800	68,4	92,3	96,6	98,0
900	28,7	79,5	91,3	95,1

Реакционная способность сернистых соединений убывает в ряду: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды > тиоцикланы > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены.

Если принять за единицу скорость гидрогенолиза дибензотиофена, то относительные скорости гидрогенолиза других типов сернистых соединений составят:

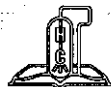
меркаптаны	7,0
дибензилсульфид	7,0
тетрагидротиофен и его производные	3,8-4,1
алкилсульфиды	3,2-4,4
тиофен	2,9
бензотиофен	2,8
производные тиофена и диарилсульфиды	1,0-2,0
дитетрагидробензотиофен	1,3
дибензотиофен	1,0

В границах одного класса соединений разница в скоростях гидрогенолиза не велика.

Кажущаяся энергия активации гидрирования сернистых соединений изменяется в широких пределах. На алюмокобальтмолибденовых катализаторах при 350-425°C она составляет 46-88 кДж/моль [14].

Различие в реакционной способности сернистых соединений разных классов определяет состав остаточных серосодержащих соединений при неполном гидрировании. Если в гидроочищенном дизельном топливе, содержащем до 0,2% масс. серы, обнаруживаются остаточные сернистые цикланы и диалкилсульфиды при степени гидрообессеривания 70% (табл. 4.2), то при степени обессеривания = 90% диалкилсульфиды отсутствуют, и в глубоко гидроочищенном дизельном топливе, содержащем до 0,05% масс. серы, найдены только тиофеновые соединения, % отн.:

алкилтиофены	12,1
нафтенотиофены	3,0
бензотиофены	47,0



нафтенобензотиофены	12,1
динафтенобензотиофены	3,0
дибензотиофены	19,7
нафтенодибензотиофены	3,1

Таблица 4.2

Состав сернистых соединений гидроочищенного дизельного топлива с содержанием серы до 0,2% мас.

Наименование	Содержание в гидроочищенном топливе, % отн.	
	Западносибирская нефть	Пермская нефть
	Степень обессеривания	
	70 %	90 %
Диалкилсульфиды	0,8	Отсутствие
Тиомоноцикланы	0,8	Отсутствие
Тиобицикланы	3,4	0,5
Тиотрицикланы	6,8	2,7
Тиотетрацикланы	3,4	1,8
Алкилтиофены	13,6	15,5
Нафтенотиофены	10,2	6,7
Бензотиофены	36,4	38,8
Нафтенобензотиофены	10,2	6,7
Динафтенобензотиофены	3,4	2,7
Дибензотиофены	14,4	18,2
Нафтенодибензотиофены	-	2,8

В продукте глубокой гидроочистки легкого каталитического газойля, содержащем 0,021% масс. серы, обнаружены, в основном, гомологи дибензотиофена и высшие алкилбензотиофены. Исходный газойль содержал 1,83% масс. серы.

В большинстве случаев реакции превращения отдельных сернистых соединений имеют первый порядок. Однако из-за сложности состава сернистых соединений суммарный порядок реакций гидрообессеривания оказывается дробным (1,5-1,9), в том числе и для различных групп, хотя может быть и целочисленным (1 или 2).

Одновременно с гидрообессериванием удаляется азот и кислородсодержащие соединения, а также гидрируются диены, алкены и, частично, полициклические арены. При гидроочистке прямогонных дистиллятов тепловой эффект процесса невелик, так как он связан только с гидрированием относительно небольшого количества гетероорганических соединений. Гидроочистка вторичного сырья, содержащего алкены, характеризуется повышенным тепловыделением, что необходимо учитывать при выборе теплового режима реактора. Так при гидрообессеривании смеси прямогонного сырья с 30% газойля замедленного коксования выделяется 205 кДж/кг.



В зависимости от вида сырья, катализатора и условий процесса расход водорода колеблется от 0,16 до 0,45% масс., из которых на гидрообессеривание расходуется около 50% [21].

Выход жидких продуктов в процессе гидроочистки средних дистиллятов достигает 97-98% масс., также образуется 1-2% масс. низкооктанового бензина, 1,5-3,0% масс. сероводорода и 0,5-1,0% масс. углеводородных газов C_1-C_4 .

Необходимо отметить, что удаление из дизельного топлива остаточного количества серы менее 10 ppm имеет свои особенности. Решающим фактором, определяющим сверхглубокое обессеривание средних дистиллятов, является не общее содержание серы в сырье, а концентрация наименее реакционноспособных сернистых соединений, выкипающих выше 340°C. Наиболее трудно превращаемыми соединениями являются алкилпроизводные дибензотиофены с большой молекулярной массой, содержащие боковые цепочки в позициях, ограничивающих доступ молекулы к активным центрам катализатора. Наибольшее количество таких соединений содержится в высокоароматизированных легких газойлях каталитического крекинга.

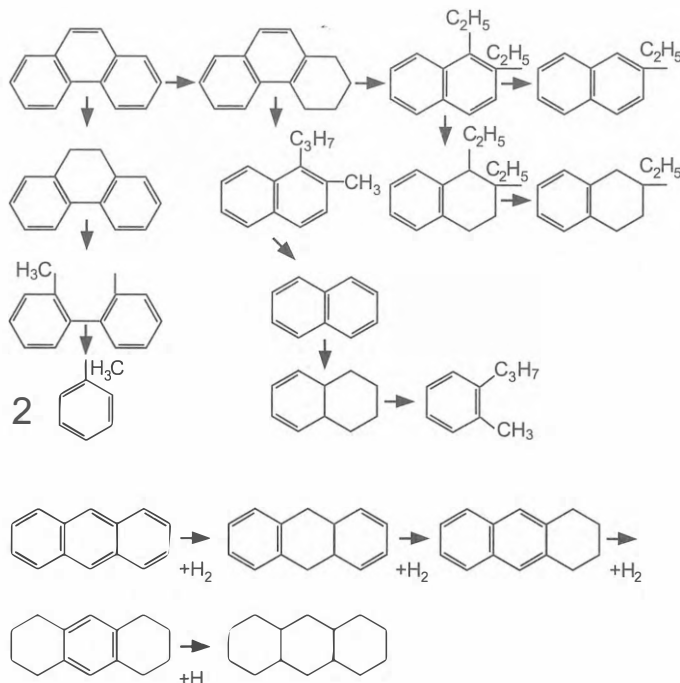
4.2. ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Парафиновые углеводороды в процессах гидроочистки превращаются в незначительной степени – в ряде случаев отмечается их частичная изомеризация и гидрокрекинг. Нафтеновые углеводороды так же подвергаются частичному гидрокрекингу (отрыв боковых цепей, раскрытие циклов би- и полициклических структур) [2,4]. Для олефиновых углеводородов характерно протекание реакции насыщения двойных связей.

Основные особенности гидрирования моно-, би- и полициклических ароматических соединений, входящих в состав моторных топлив, достаточно широко описаны в литературе [14,19].

Равновесная глубина гидрирования определяется условиями реакции (температура, давление, молярное отношение водорода к сырью), а также структурой и молекулярной массой ароматических соединений.

Так как гидрирование всех аренов сопровождается выделением тепла и снижением энтропии, константы равновесия реакций гидрирования с повышением температуры уменьшаются [14]. Значения констант полного гидрирования достаточно велики при температурах до 500 K для всех типов аренов ($0,8-2,5 \cdot 10^2$). При более высоких температурах прослеживается четкая закономерность снижения констант полного гидрирования по ряду моно-, би-, трициклических аренов и уже для нафталина выше 600 K возможная глубина гидрирования мала. Более благоприятным является гидрирование первого кольца полициклических аренов, хотя и в этом случае значения констант гидрирования с увеличением числа ароматических колец в молекуле существенно снижаются. Возможность гидрирования двух колец в молекуле трициклического арена при температуре выше 300°C незначительна. Более выгодным термодинамически оказывается ступенчатое гидрирование с гидрогенолизом нафтенных колец и дальнейшим деалкилированием [3,11].



Поэтому при обычных для гидродеароматизации температурах 300–400°C часть колец полициклических аренов может распадаться. Состав продуктов сильно зависит от свойств катализатора и температуры процесса. Положительная сторона гидрогенолиза заключается в том, что он делает деароматизацию необратимой.

Алкильные заместители снижают значения констант гидрирования аренов, при этом более существенно влияет не длина алкильной цепочки, а число заместителей. Так, отношение тетралины:нафталины в равновесной смеси для диалкилнафталинов примерно в 6 раз меньше, чем для нафталина, а отношение амилциклогексан:амилбензол в 4,75 раза меньше, чем отношение циклогексан:бензол при 397°C и 5 МПа. Эти же выводы подтверждаются значениями констант гидрирования $K_{\text{гидр}}$ алкилпроизводных бензола [14,19] при 400°C:

бензол	$2,0 \cdot 10^{-4}$
толуол	$6,5 \cdot 10^{-5}$
этилбензол	$5,9 \cdot 10^{-5}$
пропилбензол	$5,5 \cdot 10^{-5}$
амилбензол	$4,2 \cdot 10^{-5}$
1,2,4-триметилбензол	$7,8 \cdot 10^{-6}$



Гидрирование ароматических углеводородов практически проводят при температуре 80–200°C на катализаторах, содержащих металлы VIII группы, или при 360–450°C в присутствии оксидных или сульфидных катализаторов. Низкие значения констант гидрирования аренов приводят к необходимости повышения парциального давления водорода для увеличения равновесной глубины гидрирования. Практически полное гидрирование бензола при температуре не выше 240°C может быть достигнуто при парциальном давлении водорода 0,1 МПа, при температуре до 290°C потребуется давление водорода 1 МПа, при 370°C необходимое давление водорода составит 5 МПа, при 450°C – 20 МПа. Очевидно, что полное гидрирование алкилзамещенных бензолов потребует еще более высоких давлений при тех же температурах. Полное гидрирование нафталина при парциальном давлении водорода около 0,1 МПа возможно при температуре не выше 150°C, при давлении 1 МПа не выше 180°C, при давлении 5 МПа не выше 250°C, при давлении 10 МПа не выше примерно 400°C. [19] Глубокое гидрирование алкилнафталинов и трициклических аренов возможно при соответственно больших парциальных давлениях водорода.

Кинетические закономерности гидрирования алкилбензолов и полициклических аренов носят сложный характер. На некоторых катализаторах скорость гидрирования алкилбензолов мало зависит от заместителей (например, MoS_2), на других скорость гидрирования снижается с числом алкильных заместителей и мало зависит от числа углеродных атомов в заместителях (например, Ni на Al_2O_3 или MoO_3 на Al_2O_3). Конденсированные арены гидрируются быстрее моноциклических, но медленнее олефинов. Каждое последующее кольцо гидрируется медленнее предыдущего (табл.4.3).

Таблица 4.3

**Относительные скорости гидрирования аренов
на низко- и высокотемпературных катализаторах**

Реакция	Катализатор		
	Ni на Al_2O_3 (120–200°C, 3–5 МПа)	MoS_2 (420°C, 20 МПа)	WS_2 (400°C, 15 МПа)
Бензол→циклогексан	100	100	1000
Нафталин→тетралин	314	1409	2300
Тетралин→декалин	24	287	250
Антрацен→9,10-дигидроантрацен	326	–	6210
9,10-дигидроантрацен→тетрагидроантрацен	308	–	1380
Тetraгидроантрацен→октагидроантрацен	147	–	460
Октагидроантрацен→Пергидроантрацен	4,4	–	299

Относительная скорость гидрирования антрацена в 9,10-дигидроантрацен в 100 раз больше скорости гидрирования последнего кольца.

Соотношение скоростей гидрирования моно-, би- и трициклических аренов определяется свойствами катализатора (см. табл. 4.3). В случае производных нафталина быстрее гидрируется кольцо, не имеющее заместителей [19].



Таким образом, термодинамические и кинетические факторы затрудняют полное гидрирование би- и трициклических ароматических углеводородов.

Частичное гидрирование конденсированных аренов не приводит к снижению общего содержания ароматических углеводородов, при этом расход водорода значительно возрастает. При подготовке к использованию в качестве компонентов дизельного топлива вторичных дистиллятов с большим содержанием ароматических соединений и соответственно низким цетановым числом проблема полного гидрирования приобретает решающее значение не столько в экологическом аспекте, сколько в эксплуатационном, так как частичное гидрирование недостаточно повышает цетановое число. Так, гидрирование легкого каталитического газойля на АКМ катализаторе, содержащем 16% масс. MoO_3 и 4% масс. CoO на гидрооксиде алюминия (табл. 4.4) приводит к довольно глубокому обессериванию (от 2% до 0,075% масс.), но общее содержание аренов изменяется мало – с 49,4 до 40,7% масс., и цетановое число увеличивается на 4,3 пункта, что намного ниже необходимого уровня воспламеняемости, хотя соотношение между моно-, би- и трициклическими ароматическими соединениями довольно резко изменилось [22].

Для увеличения степени деароматизации приходится повышать общее и парциальное давление водорода и по возможности снижать температуру процесса и объемную скорость подачи сырья.

Таблица 4.4

Состав и физико-химические свойства легкого каталитического газойля и продукта его гидропереработки на АКМ катализаторе (условия: температура 360°C, давление 3 МПа, объемная скорость 3 ч⁻¹, скорость подачи водорода 300 нм³/м³) [22]

Свойства	Сырье	Продукт
Плотность, кг/м ³	932	903
Вязкость, мм ² /с	4,83	3,98
Температура начала кипения, °C	217	223
Содержание фракции с температурой кипения ниже 360°C, % об.	96	96
Содержание серы, % масс.	2,0	0,075
Содержание азота, % масс.	0,047	0,0032
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	49,9	40,7
в том числе:		
моноклических	13,9	23,8
бициклических	25,6	12,8
трициклических	9,9	4,1
Цетановое число	25,2	29,5

Альтернативным вариантом является использование гидрирующих катализаторов, обладающих дополнительными крекирующими свойствами. Расщепление нафтеновых колец приводит к необратимости реакций гидрирования аренов, но при этом снижается выход целевых фракций.

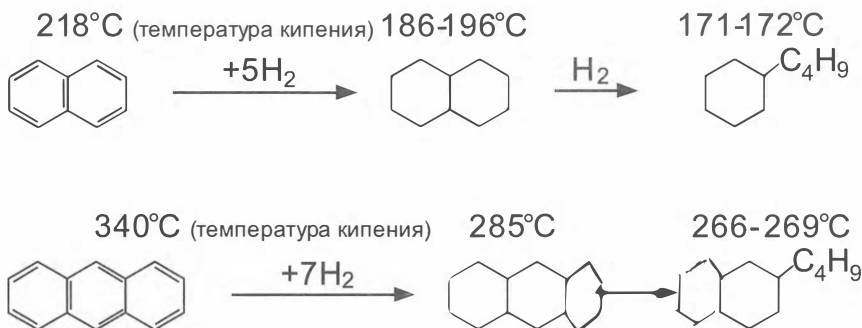
В этой связи представляет практический интерес разработка технологии и катализаторов, стимулирующих глубокую деароматизацию



прямоугольных средних дистиллятов с получением дизельного топлива, содержащего минимальное количество ароматических углеводородов и серы [3].

Исследованиями ОАО «ВНИИНП» показано, что гидрирование упомянутого сырья при давлении 4-6 МПа с использованием специально разработанных катализаторов обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов до уровня – менее 5 % масс., (при проведении процесса в 1 ступень) и 0,5-1,0 % масс. (при проведении процесса в 2 ступени).

Основными реакциями в процессе являются следующие:



Очевидно, что гидрирование ароматических углеводородов сопровождается снижением температур кипения дизельных дистиллятов. Одновременно понижается их вязкость и температура застывания, а также содержание серы; несколько возрастает цетановое число.

Данные таблицы 4.5 свидетельствуют о возможности достижения заданного значения содержания ароматических углеводородов (5 % масс. и менее) при использовании катализаторов типа ГТ – на основе благородных металлов.

Наиболее глубоко реакции гидрирования ароматических углеводородов протекают при высоком давлении водорода (25-30 МПа) в присутствии никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов. [2] Такая технология реализована в ОАО «Ангarsкая нефтехимическая компания» для производства дизельных топлив, соответствующих стандарту Евро-5 [23, 47, 48].

Особое место при гидроочистке занимают превращения олефиновых углеводородов. Если в большинстве вариантов этого процесса требуется полное насыщение углеводородов наряду с превращением сернистых соединений, то в процессе селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга необходимо глубокое удаление сернистых соединений при возможном сохранении основной массы моноолефиновых углеводородов (т.н. селективная гидроочистка). Такой вариант процесса позволяет сохранить высокое октановое число бензина каталитического крекинга.

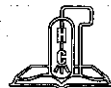


Таблица 4.5

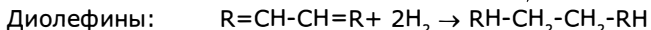
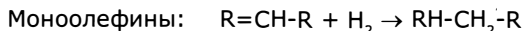
**Результаты деароматизации и гидроочистки
дизельных дистиллятов при использовании палладиевого (типа ГТ)
и никель-молибденового (типа ГН) катализаторов**

Показатель	Сы- рье	Дистиллят		Сырье	Дистиллят Типа ГТ
		ГН-1	ГН-2		
Плотность при 20°C, кг/м³	855	846	845	854	841
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	20,5	16,0	14,0	20,0	5,0
В том числе нафталиновых	5,0	2,0	2,0	4	0,05
Содержание общей серы, % масс.	0,09	0,005	0,005	0,005	0,001
Фракционный состав, °C:	НК	187	180	190	180
	КК	320	320	320	320

Примечание: Условия испытания катализаторов: P = 5 МПа, T = 340°C (типа ГН) и 300 °C (типа ГТ), объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 1500 нм³/м³

Бензин каталитического крекинга характеризуется содержанием значительных количеств сернистых соединений: меркаптанов, сульфидов и тиофенов, а так же непредельных углеводородов – моноолефинов и диолефинов. [24,25,26] Основная часть непредельных углеводородов концентрируется в легких фракциях крекинг-бензина, выкипающих при температурах до 70-120°C, в то время как содержание сернистых соединений резко возрастает с утяжелением фракционного состава, т.е. сернистые соединения сосредоточены в основном во фракциях, кипящих при более высоких температурах. В связи с этим, в условиях гидрогенизационного облагораживания такого вида сырья должны протекать реакции гидрогенолиза меркаптанов, гидрирования как сернистых, так и непредельных углеводородов.

Все непредельные углеводороды характеризуются большой реакционной способностью. Поэтому, в условиях гидроочистки наряду с гидрогенолизом сероорганических соединений будут с особой легкостью протекать реакции присоединения водорода с образованием соответствующих насыщенных углеводородов:



Скорость реакции присоединения водорода к различным углеводородам, содержащим в молекуле двойные связи, неодинакова. Среди непредельных соединений легче всего гидрируются углеводороды с сопряженными двойными связями – диеновые, хорошо адсорбирующиеся на поверхности катализатора. При этом скорость гидрирования диеновых углеводородов на два порядка выше моноолефиновых. Среди алифатических олефиновых углеводородов менее разветвленные соединения гидрируются с большей скоростью [27,28].



Возможная глубина гидрирования непредельных углеводородов при одной и той же температуре снижается по мере увеличения их молекулярной массы (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Логарифмы констант равновесия реакций гидрирования некоторых непредельных углеводородов при различных температурах

Реакции	Lg k при температуре, °C			
	200	300	400	500
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	8,9	6,1	4,1	2,7
$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$	7,1	4,5	2,8	1,4
$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$	6,9	1,5	2,7	1,4

Все реакции гидрирования непредельных углеводородов экзотермические (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Тепловой эффект реакций гидрирования непредельных углеводородов.

Реакции	Тепловой эффект кДж/моль при температуре, °C		
	27	227	227
<i>Моноолефины</i>			
$C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$	-137,1	-140,6	-143,6
$C_4H_8 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	-126,1	-129,0	-130,9
$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$	-125,6	-128,6	-130,6
<i>Диолефины</i>			
$C_4H_6 + H_2 \rightarrow C_4H_8$	-110,4	-114,7	-118,9
$C_5H_8 + H_2 \rightarrow C_5H_{10}$	-126,5	-130,8	-134,4

Выделение избыточного тепла реакции может оказаться весьма значительным в зависимости от содержания серы и глубины гидрирования непредельных углеводородов. Чрезмерное возрастание температуры в слое катализатора за счет избыточного тепла реакции будет сопровождаться полимеризацией ненасыщенных углеводородов и быстрым закоксовыванием катализатора. Присутствующие в бензине каталитического крекинга диеновые углеводороды в условиях гидроочистки термически неустойчивы и при нагревании способны вступать в реакции полимеризации и конденсации с образованием высокомолекулярных углеродистых продуктов. Полимеризация и конденсация способствуют накоплению отложений на поверхности теплообменной и нагревательной аппаратуры, в верхней части слоя катализатора, что в свою очередь приводит к уменьшению эффективности теплообмена, сокращению срока службы катализатора и оборудования, межрегенерационного цикла и увеличению расхода энергоресурсов.

Глубокая гидроочистка требует жестких условий ведения процесса для достижения высокого уровня обессеривания. Однако в условиях глу-



бокого гидрирования непредельные углеводороды бензина полностью превратятся в углеводороды предельного характера, что естественно приведет к снижению октанового числа. Следовательно, для решения поставленной задачи необходима разработка технологии и подбор оптимальных условий, позволяющих обеспечить максимальное гидрирование диеновых углеводородов до олефиновых и сводящих к минимуму гидрирование олефиновых углеводородов, обладающих высокими антидетонационными свойствами.

Специфика распределения непредельных углеводородов и сернистых соединений в широкой бензиновой фракции (НК-215°C) позволяет сконцентрировать отдельно эти компоненты в легкой – (например НК-70°C или НК-94°C) и тяжелой (70 – 215°C или 94 – 215°C) фракциях путем ректификации бензиновой фракции, что облегчает решение задачи глубокого обессеривания в сочетании с сохранением антидетонационных свойств (табл. 4.8 – 4.9).

В результате такого разделения содержание непредельных углеводородов, в том числе диеновых, составит в легкой бензиновой фракции примерно 75% масс. При этом сернистые соединения в легкой бензиновой фракции представлены в основном меркаптанами. В тяжелую фракцию попадут оставшиеся 25% масс. олефиновых углеводородов, но в пересчете на сырье их содержание в тяжелых фракциях не превысит 5-10% масс.

Легкая и тяжелая фракции бензина каталитического крекинга должны подвергаться гидрированию в различных условиях. Мягкая гидроочистка легкой фракции позволит максимально прогидрировать диеновые углеводороды до олефиновых, а меркаптаны – до предельных углеводородов. Таким образом, в ней удастся сохранить в максимальном количестве высокооктановые компоненты – олефины, и она будет избавлена от присутствия нежелательных меркаптанов.

Таблица 4.8

Содержание непредельных углеводородов во фракциях бензина каталитического крекинга

Фракция, °C	% масс. на сы- рье	Содержание олефинов до гидроочистки		Содержание олефинов после гидроочистки	
		% масс. на сырье		% масс. на сырье	
		Моно- олефины	Диолефины	Моно- олефины	Диолефины
Сырье (НК-215°C)	100	38,0		32,2	
		35,0	3,0	32,2	Отс.
Легкий бензин (НК-94°C)	38	76,4		75,1	
		70,3	6,1	75,1	Отс.
Тяжелый бензин (94-215°C)	62	14,5		5,9	
		13,4	1,1	5,9	Отс.



Таблица 4.9

Содержание сернистых соединений во фракциях бензина каталитического крекинга

Фракция, °С	% масс. на сырье	Содержание серы до гидроочистки		Содержание серы после гидроочистки	
		% масс. на сырье		% масс. на сырье	
		сульфиды	тиофены	сульфиды	тиофены
Сырье (НК-215°С)	100	0,27		0,04	
		0,09	0,18	0,005	0,033
Легкий бензин (НК-94°С)	38	0,041		0,040	
		0,015	0,026	0,014	0,026
Тяжелый бензин (94-215°С)	62	0,41		0,04	
		0,14	0,27	Отс.	0,04

Тяжелая часть бензина, содержащая трудногидрируемые сернистые соединения, должна подвергаться гидроочистке в жестких условиях для глубокого гидрообессеривания сульфидной и тιοфеновой серы [27,29].

Смешивая легкую фракцию с сохраненными в ней высокооктановыми компонентами и очищенную тяжелую фракцию, удастся получить очищенный бензин каталитического крекинга, минимально теряя величину октанового числа.

Другим путем облагораживания бензина каталитического крекинга является демеркаптанизация легкой фракции бензина и гидроочистка тяжелой части с их последующим смешением. Демеркаптанизацию легкого бензина (фракция НК-70°С) возможно осуществлять помощью процесса ДМД-2, разработанного институтом «ВНИИУС» (г. Казань) и основанного на экстракции из очищаемого сырья меркаптанов и остаточного количества сероводорода раствором катализаторного комплекса (КТК) с последующей его регенерацией путем каталитического окисления продуктов экстракции кислородом воздуха в присутствии гомогенного водорастворимого катализатора ИВКАЗ.

Образующиеся в процессе регенерации КТК диалкилсульфиды выделяются из реакционной массы в виде побочного продукта – смеси низкомолекулярных диалкилсульфидов, которые можно использовать как товарный продукт. Катализаторный комплекс представляет собой 6-15% водный раствор едкого натра, содержащий катализатор ИВКАЗ [30].



РАСЧЕТ РАСХОДА ВОДОРОДА И ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Расход водорода

Ниже приведены основные реакции гидрогенолиза сернистых соединений и расход водорода:

Таблица 4.10

Расход водорода на реакцию гидрирования сернистых соединений.

Реакция гидрогенолиза сернистых соединений	Расход водорода на реакцию	
	моль/моль соединения	кг/1 кг серы
$R-SH + H_2 = RH + H_2S$ Меркаптаны	1	0,06
$R-S-R + 2H_2 = 2RH + H_2S$ Сульфиды	2	0,13
$R-S-S-R + 3H_2 = 2RH + 2H_2S$ Дисульфиды	3	0,094
$R-C_4H_3-S + 4H_2 = R-C_4H_9 + H_2S$ Тиофены	4	0,26

Кроме гидрогенолиза сернистых соединений в процессе гидроочистки бензина водород расходуется на гидрирование непредельных углеводородов, причем основная часть его расходуется на гидрирование диолефинов.

На гидрирование двойной связи непредельных углеводородов расходуется 1 молекула водорода. На полное гидрирование двойных связей непредельных углеводородов в одном моле сырья будет израсходовано количество молей водорода, равное числу двойных связей. Текущий расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов в % масс. на сырье составляет:

$$Y_h^{(C=C)} = \frac{M_H}{M_C} \cdot A \cdot X_{непр.}$$

где M_H – молекулярная масса водорода;

M_C – молекулярная масса сырья;

A – число двойных связей;

X – массовая доля непредельных углеводородов, %

На основании результатов исследования углеводородного состава бензина каталитического крекинга установлено, что исходное сырье содержит 30-40% масс. сульфидной серы, соответственно 60-70% масс. тиофеновой серы и 35-40% масс. непредельных углеводородов, в т.ч. свыше 3,0% масс. диолефинов.

Ниже приведен суммарный расход водорода в процессе гидроочистки бензина каталитического крекинга.



Таблица 4.11

**Расход водорода в процессе гидрирования бензина
каталитического крекинга**

Статьи расхода водорода	Расход водорода, кг		Расход водорода на суммарное сырье	% масс. на суммарное сырье
	Легкая часть бензина	Тяжелая часть бензина		
Гидрирование сульфидной серы	0,04	5,90	5,94	
Гидрирование тиофеновой серы	0,05	18,70	18,75	
Гидрирование моноолефинов	19,00	31,50	50,50	
Гидрирование диолефинов	27,00	3,20	30,20	
ИТОГО: Суммарно на химические реакции	46,09	59,30	105,39	0,21

Таким образом, расход водорода на реакцию составляет в данном случае 0,21% масс. по отношению к сырью (при облагораживании широкой фракции бензина каталитического крекинга)

Тепловой эффект реакции рассчитывается по формуле:

$$Q = q_n \cdot \frac{Y_n \cdot 10}{M_n} \cdot \text{ккал / кг сырья}$$

Где q_n – тепловой эффект реакций гидрирования сернистых соединений и непредельных углеводородов, ккал/моль H_2 ;

Y_n – текущий расход водорода, % масс;

M_n – молекулярная масса водорода.

Таблица 4.12

Тепловой эффект реакции гидрирования

Реакции гидрирования	Легкий бензин		Тяжелый бензин	
	Расход водорода, % масс.	Количество тепла, ккал/кг сырья	Расход водорода, % масс.	Количество тепла, ккал/кг сырья
Сульфиды	0,0002	0,01	0,019	1,14
Тиофены	0,0003	0,03	0,06	6,60
Моноолефины	0,099	16,15	0,10	16,20
Диолефины	0,14	22,60	0,01	1,60
ИТОГО:		38,79		25,54



4.3. ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

4.3.1. ГИДРООЧИСТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

В бывшем СССР было сооружено более 50 крупных установок гидроочистки общей мощностью свыше 70 млн. т. сырья в год, рассчитанных на производство товарных летних и зимних дизельных топлив с содержанием серы не выше 0,2% масс. (табл. 4.13). Для производства аналогичных топлив с содержанием серы 0,2-0,3% масс. в США, Японии, Европейских странах были введены в эксплуатацию сотни крупных установок гидроочистки.

Таблица 4.13

Действующие промышленные установки гидроочистки и деароматизации среднедистиллятных фракций, построенные по разработкам ВНИИНП

№	НПЗ	Тип установки	Проектная мощность, тыс. т
1	Рязанский НПЗ	Л-24-6	900
2	-,-	Л4-24-7	1200
3	Новоярославский НПЗ	Л-24-6	900
4	-,-	Л4-24-7	1200
5	Московский НПЗ	Л-24-5	900
6	-,-	Л-24-2000	2000
7	Киришский НПЗ	Л-24-6	900
8	-,-	ЛГ-24-7	1200
9	-,-	Л4-24-2000	2000
10	Новогорьковский НПЗ	Л-24-6	900
11	-,-	Л-24-7	1200
12	-,-	Л4-24-2000	2000
13	Уфимский НПЗ	Л-24-5	900
14	-,-	Л-24-7	1200
15	Новоуфимский НПЗ	Л4-24-7	1200
16	Сызранский НПЗ	Л-24-6	900
17	-,-	Л-24-7	1200
18	-,-	Л-24-8	600
19	Саратовский НПЗ	Л-24-6	900
20	Салаватский НПЗ	Л-24-6-1	900
21	-,-	Л-24-6-2	900
22	-,-	Л4-24-7	1300
23	-,-	Л-16-1	900
24	Омский НПЗ	Л-24-6	900
25	-,-	Л-24-9Х2	2000
26	-,-	Л-24-7	1200
27	Пермский НПЗ	Л-24-6	900
28	-,-	Л-24-7	1200
29	Ангарский НПЗ	Л-24-6	900
30	Новокуйбышевский НПЗ	24-1	240



Продолжение таблицы 4.13

31	-"-	Л-24-6	900
32	-"-	Л-24-6	900
33	Куйбышевский НПЗ	Л-24-6	900
34	-"-	Л-24-7	1200
35	Уфимский НПЗ	Л-24-5	900
36	-"-	Л-24-7	1200
37	Ачинский НПЗ	с. 300/1 и 300/2 уст. ЛК-6У	2000 600
38	Новогрозненский НПЗ	Л-24-2000	2000
39	Павлодарский НПЗ	уст. ЛК-6У	2000
40	Мажекяйский НПЗ	с. 300/1 и 300/2 уст. ЛК-6У	2000 600
41	-"-	с. 300/1 и 300/2 уст. ЛК-6У	2000 600
42	Лисичанский НПЗ	Л4-24-2000	2000
43	-"-	Л4-24-2000	2000
44	Мозырский НПЗ	ЛК-6У с. 300/1 и 300/2	2000 600
45	-"-	ЛК-6У с. 300/1 и 300/3	2000 600
46	-"-	ЛК-6У с. 300/1 и 300/4	2000 600
47	Ново-Полоцкий НПЗ	Л-24-6	900
48	-"-	Л-24-7	1200
49	-"-	Л4-24-7	1200
50	-"-	Л-24-9Х2	2000
51	Орский НПЗ	Л4-24-Т6	-----
52	Эфиопия, г. Ассаб	гидроочистка керосина и дизтоплива	240
53	Турция, г. Измир	гидроочистка дизтоплива	500
54	Югославия, г. Скопле	гидроочистка керосина и дизтоплива	140 300
55	Болгария, г. Бургас	гидроочистка керосина и дизтоплива	150 1000
56	Венгрия, г. Сазхаламбат	гидроочистка дизтоплива	1000
57	Р.Куба, г. Сьен-Фуэгос	гидроочистка керосина и дизтоплива	1600 1500

В настоящее время эти нормы недостаточны для обеспечения более глубокой сероочистки. Указанные установки реконструированы, а так же сооружены установки нового поколения, обеспечивающие производство дизельного топлива Евро-5 [29,30,31]. ОАО «ВНИИНП» совместно с рядом НПЗ проведены исследования на разработке научных основ глубокой гидроочистки прямогонных дистиллятов дизельного топлива и



их смесей с газойлями вторичного происхождения, подбор и испытания новых катализаторов, обеспечивающих выработку дизельных топлив Евро-3, Евро-4 и Евро-5.

Исследование состава сернистых соединений в прямогонных и смешанных (смеси прямогонных и вторичных фракций) дистиллятах дизельного топлива из различных нефтей показало, что в прямогонном сырье соотношение производных тиофенового ряда и остальных типов, менее термодинамически устойчивых в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений может колебаться в значительных пределах от 1:4 до 3:2 (табл. 4.14). В смесевом сырье, содержащем до 30% дистиллятов каталитического крекинга, висбрекинга и коксования, доля производных тиофена выше, а их общее количество превышает половину от содержания общей серы [5,13].

Таблица 4.14

**Состав сернистых соединений сырья
и гидроочищенных фракций дизельных топлив**

Соединения % масс.	Исходное сырье с содержанием серы, % масс.		Гидроочищенный продукт с содер- жением серы 0,2 % масс.		Гидроочищенный продукт с содер- жением серы 0,05 % масс.	
	0,7 №1	2,0 №2	№1	№2	№1	№2
Меркаптаны	1,0	2,0	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Алкилсульфиды	12,5	8,0	0,8	0,01	Отс.	Отс.
Тиацикланы	30	27	13,4	5,0	1-2	0,5-1
Производные тиофена	56,5	63	85,8	95,0	98-99	99-99,5

В процессе гидроочистки соединения тиофена превращаются гораздо труднее, чем меркаптаны, алкилсульфиды и цикланы. В связи с этим, при остаточном содержании в гидрогенизате общей серы 0,2% масс. оставшиеся сернистые соединения в основном представлены производными тиофена. Для дальнейшей очистки дистиллята до остаточного содержания серы до 0,05% масс. и ниже требуются более жесткие условия гидроочистки по температуре, давлению и объемной скорости подачи сырья. Это подтвердили кинетические исследования по гидроочистке дистиллятов дизельного топлива нефтей из различных месторождений и их смесей с вторичными фракциями. Показательны результаты, полученные при исследовании по гидроочистке дизельных дистиллятов из наиболее широко перерабатываемых Западно-сибирских нефтей с содержанием серы 0,7-1,0 % масс. на отечественном катализаторе ГП-534.

Установлено, что снижение содержания серы с 0,10 – 0,12 % масс. до уровня 0,05% масс. требует уменьшения объемной скорости подачи сырья (до 2-3 час⁻¹) или повышения температуры, что сопряжено с уменьшением длительности межрегенерационного цикла. Существенное влияние на глубину обессеривания сырья и длительность цикла реакции оказывает общее давление, минимально допустимое значение которого должно быть не ниже 4 МПа для прямогонного сырья и 5 МПа – при гидрооблагораживании смесевое сырья [рис. 4.1 и 4.2].

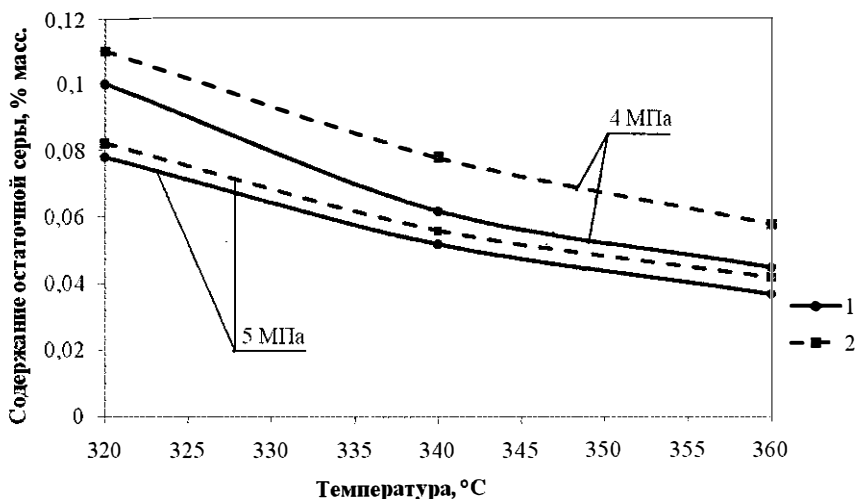


Рисунок 4.1. Влияние температуры на содержание серы при переработке прямогонного (1) и смешевого (2) дизельного топлива

На температурные условия гидроочистки и скорость подачи сырья оказывает влияние содержание серы в сырье. При повышении содержания серы в сырье в среднем от 0,7 до 1,2% масс. для получения одного и того же остаточного содержания серы в гидрогенизате требуется повышение температуры или снижение объемной скорости подачи сырья, как это показано в таблице 4.15.

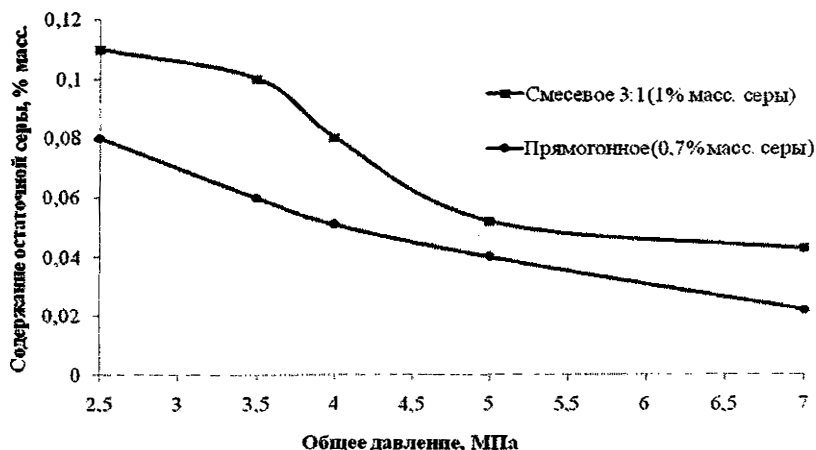


Рисунок 4.2. Влияние общего давления на содержание серы в гидроочищенном дизельном топливе при температуре 350°C

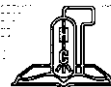


Таблица 4.15

Влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на глубину обессеривания дистиллята дизельного топлива. Условия гидроочистки: общее давление-4 МПа, кратность циркуляции ВСГ – 200 нм³/м³

Показатели	Содержание серы в сырье, % масс.								
	0,6-0,7			0,8-1,0			1,1-1,3		
	Содержание серы в гидроочищенном топливе, % масс.								
	0,1	0,07	0,04	0,1	0,07	0,04	0,1	0,07	0,04
Температура, °C	340	324-355	350-355	340	350	360	345	350-355	360-365
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	4-4,5	4,45	3-4	4	4	3-3,5	4	3,5-4	3,5
Расход 100% водорода на реакцию, % масс.	0,3	0,3	0,35	0,3	0,5	0,35	0,35	0,4	0,4
Выход продуктов, % масс.:									
стабильного дистиллята топлива	98	98	97	98	97,5	97	97,5	97,5	97
отгона бензина	0,5	0,5	0,7	0,6	0,6	0,8	0,7	0,7	0,9
сероводорода	0,5-0,7	0,5-0,7	0,6-0,8	0,8	0,8	0,95	1-1,2	1-1,2	1,1-1,3
углеводородных газов	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9

Условия гидроочистки существенно зависят от активности катализатора. При использовании более активных катализаторов температура процесса снижается, а величина объемной скорости подачи сырья может быть увеличена.

Исследования показали, что российские катализаторы третьего поколения, используемые в 80-х – 90-х годов XX века, практически на всех установках гидроочистки дизельного топлива по своей активности, стабильности и физико-химическим свойствам не отвечали современным требованиям для глубокой гидроочистки дизельного топлива. Они уступали промышленным катализаторам ведущих западных фирм и применение их на действующих установках гидроочистки при получении продукта с содержанием серы 50 и 10 ppm приводит к заметному снижению производительности установок и сокращению межрегенерационного цикла из-за повышенной температуры реакции.

В первом десятилетии XX века ВНИИ НП созданы и успешно освоены промышленностью катализаторы нового – четвертого – поколения: пропитные мелкогранулированные катализаторы ГП-497К, ГП-526, ГП-534, ГКД-300, АГКД-400. Сравнительные испытания этих катализаторов и их зарубежных аналогов свидетельствуют, что данные катализаторы близки по гидрообессеривающей активности. Промышленные испытания отечественных катализаторов серии ГП и ГКД подтвердили эти результаты и показали их высокую стабильность, о чем свидетельствует длительность межрегенерационных пробегов, которая достигает 3-5 лет.

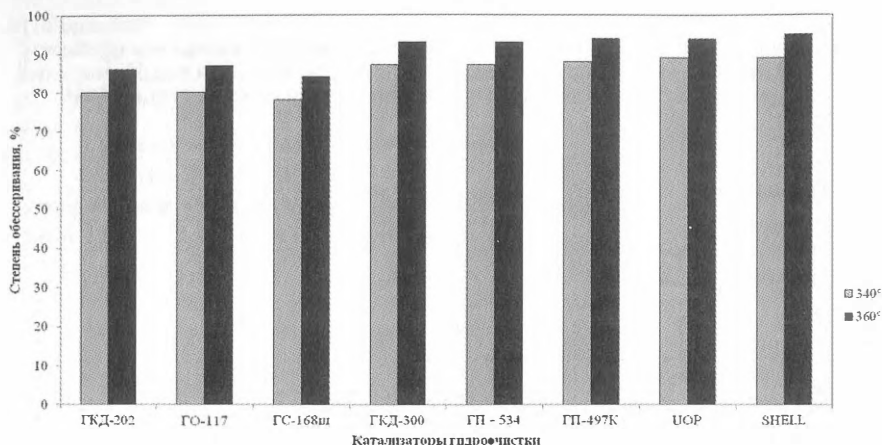


Рисунок 4.3. Сопоставление гидрообессеривающей активности катализаторов в процессе гидроочистки дизельного топлива фр. 200-385°С (условия гидроочистки: парциальное давление водорода 3,7 МПа; объёмная скорость 4 ч⁻¹; кратность циркуляции ВСГ 300 нм³/м³).

На основании рассмотренных выше результатов исследования процесса глубокой гидроочистки сернистых прямогонных и смешанных дистиллятов была разработана промышленная технология производства дизельных топлив, соответствующих стандартам Евро-4 и Евро-5 (остаточная сера – менее 50 и 10 ppm), на действующих в пространстве СНГ промышленных установках гидроочистки и на проектируемых новых установках. При этом учитывалось состояние парка этих гидроочистных установок, значительную часть которых составляют устаревшие мощности.

Большую проблему при организации производства дизельного топлива Евро-4 и Евро-5 создают установки типа Л-24-5, Л-24-6 и Л-24-7. Длительный срок эксплуатации привел к значительному износу реакторов, теплообменного и нагревательного оборудования, компрессоров, которые нуждаются в модернизации и замене. Определенные трудности вызывает проблема обеспечения требуемого общего давления (не менее 4,0 МПа для переработки прямогонного, не менее 4,5-5,0 МПа для смешанного сырья), так как на заводах практически повсеместно ликвидированы дожимные компрессоры ВСГ, и большая часть установок эксплуатируется при давлении около 3,5 Мпа, что недостаточно для обеспечения глубокой сероочистки сырья. Новые катализаторы, а также дооборудование установок (увеличение реакционного объема, повышение концентрации водорода) обеспечивают глубокую очистку сырья от серы при несколько уменьшенной загрузке установок и длительном цикле реакции не менее 2-х лет.

Катализаторы последнего поколения позволяют достичь в дизельном топливе содержания серы не выше 50 ppm – при гидроочистке прямогонного сырья. Промышленные пробеги с использованием этих катализаторов успешно проведены на ряде НПЗ и обеспечили получение остаточной серы не более 50 ppm (при минимальной реконструкции установок) [31, 32, 33, 34].



В настоящее время ОАО «ВНИИНП» успешно работает над созданием технологии и катализаторов гидроочистки, обеспечивающих остаточное содержание серы в дизельном топливе – не более 10 ppm и полициклических ароматических углеводородов – не более 8% масс.

В этой связи ОАО «ВНИИНП» и ОАО «ВНИПИНЕфть» разработали технологию гидроочистки для установок нового поколения, эксплуатируемых при давлении 7-8 МПа, что позволяет облагораживать смешевое сырье (прямогогонное и вторичных процессов) с достижением остаточного содержания серы -10 ppm.

Отличительными особенностями предлагаемой технологии глубокой гидроочистки дизельного топлива являются:

- Применение высокоактивных катализаторов, отвечающих жестким требованиям по каталитической активности, структурным характеристикам, физико-механическим свойствам, размеру и форме гранул. При этом ОАО «ВНИИНП» осуществляет научно-техническое сопровождение апробированных в промышленности эффективных приёмов эксплуатации катализаторов в течение всего срока их службы, включая загрузку, сушку, осернение, реактивацию, регенерацию, отбраковку и перегрузку.

- Использование оригинальных внутренних устройств в реакторах, обеспечивающих равномерное распределение газо-сырьевого потока в сечении слоя катализатора и исключающих забивку последнего механическими отложениями и продуктами коррозии. Оптимальный выбор соотношения диаметра и высоты реактора позволяет наиболее полно осуществлять контакт реагирующего потока с катализатором.

- Исключение из технологической схемы теплообмена между потоками сырья высокого давления и продуктами гидроочистки низкого давления во избежание проскока сырья в продукт.

- Максимальное использование для доохлаждения гидрогенизата и стабильного дизельного топлива воздушного охлаждения с практически полным исключением воды для этих целей.

- Выбор оптимальной системы сепарации продуктов реакции при высоком давлении с предпочтением горячей сепарации как наиболее энергосберегающей в случае отсутствия больших ограничений по ресурсам водорода.

- Предпочтительный выбор «сухой» стабилизации гидроочищенного дизельного топлива во избежание проблем с обезвоживанием товарного продукта.

- Выбор технологии регенерации катализатора непосредственно в реакторе газо-воздушным методом.

Основные параметры ведения процесса

Основные технологические параметры работы реакторного блока установки гидроочистки дизельного топлива нового поколения:

Давление в реакторах, МПа	Не менее 7,0
Температура на входе в реактор, °С:	
в начале цикла	340
в конце цикла	400
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,0-2,0
Концентрация H ₂ в ВСГ, % об.	Не менее 99,0



Могут быть приведены следующие примеры реализации процессов гидроочистки с получением глубоко очищенных дизельных дистиллятов (Евро-4) на базе имеющихся промышленных установок [31,32,35].

Так на установке гидроочистки Л-24-6 Ангарского НПЗ была выполнена реконструкция, заключающаяся в следующем:

- перевод установки на последовательное соединение реакторов с повышением давления в них;
- установка на каждом потоке двух новых реакторов с объемом загрузки катализатора 57 м³ каждый;
- замена части изношенного оборудования;
- применение системы катализаторов, обеспечивающей повышенную активность в реакциях гидрирования сернистых соединений и полициклических ароматических углеводородов;
- использование специальной схемы загрузки с применением катализаторов защитного слоя;
- активация катализаторов сульфидирующим агентом по специальной методике.

В свете сложившейся за последние годы тенденции повышения требований к качеству дизельных топлив вопрос перевода установки гидроочистки на последовательное соединение реакторов для завода был особенно важен. Многолетний опыт эксплуатации установки в режиме гидроочистки смесового сырья показал, что с течением времени происходит изменение распределения потоков по параллельно работающим реакторам и, соответственно, гидродинамического режима в них. Неравномерность распределения потоков по реакторам, низкая плотность орошения приводили к снижению эффективности использования объема загруженного катализатора. Перевод на последовательное соединение реакторов повысил плотность орошения до уровня, требуемого для удовлетворительной работы всего объема катализатора.

С учетом специфики перерабатываемого сырья, для предотвращения роста гидравлического сопротивления в реакторах, сохранения производительности установки на прежнем уровне и обеспечения двухгодичного межрегенерационного пробега выбрана схема с использованием первым по ходу газосырьевого потока реактора аксиально-радиального типа, вторым – аксиального. Для снижения экзотермического эффекта реакции, увеличения продолжительности цикла реакции предусмотрена возможность подачи холодного водородсодержащего газа в переток между реакторами. Повышение парциального давления водорода во втором реакторе благоприятно отражается на глубине очистки сырья и стабильности работы катализатора.

В 2007 году новые реакторы были изготовлены и установлены на строительной площадке установки Л-24-6. Для загрузки реактора обоих потоков были выбраны алюмоникельмолибденовый (АГКД-400-БН) и алюмокобальтмолибденовый (АГКД-400-БК) катализаторы. При разработке каталитической системы для предотвращения забивания основного слоя катализатора продуктами коррозии и кокса, улучшения распределения газосырьевой смеси по сечению реактора были использованы катализаторы защитного слоя ФОР-2 и ФОР-1, сформированные в виде полых цилиндров. После подготовки катализаторов к эксплуатации (сушки водородсодержащим газом, осернения сульфидирующим агентом) в октябре 2007 г. был осуществлен пуск установки гидроочистки Л-24-6 [31].



В таблице 4.16 представлены усредненные сопоставительные показатели эксплуатации ряда установок гидроочистки дизельных топлив.

В результате совершенствования технологической схемы производства дизельного топлива на установке Л-24-6 Ангарского НПЗ обеспечено стабильное производство дизельного топлива с серой менее 350 и 50 ppm, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) менее 7% масс. при низких гидравлических сопротивлениях в слое катализатора.

Таблица 4.16

Основные технологические показатели эксплуатации отечественных установок гидроочистки дизельных топлив (усредненные данные)

Показатели	Тип установки					
	Л-24-6	Л-24-6	Л-24-7	ЛЧ-24-2000	Л-24-6 Ангарский НПЗ ОАО «АНХК»	
					До реконструкции	После реконструкции
Число потоков	2	2	2	1	2	2
Количество реакторов (на поток), шт	2	2	2	1	2	2
Соединение реакторов	последовательное	последовательное	последовательное	-	параллельное	последовательное
Способ ввода газосырьевой смеси в реакторе	аксиальный	аксиально-радиальный (второй поток)	аксиальный	аксиальный	аксиальный	аксиально-радиальный; аксиальный
Объем загрузки катализатора (суммарно на поток), м ³	25	56	30	70	25	110
Производительность, м ³ /час	80,0	80,0	110,0	250,0	105,0	110,0
Общее давление на входе в реактор, МПа	3,5	3,5	3,5	3,9	3,7	4,4
Перепад давления по реактору, МПа	0,1	0,04	0,1	0,08	0,07	0,04
Температура на входе в реактор, °С (начало цикла)	355	350	350	345	340	310-340
Степень удаления, % отн.: - сернистых соединений - ПАУ	85 23	91 -	87 26	89 24	91 32	92-98 48-65



Таблица 4.17

Основные технологические показатели фиксированного пробега на II-м потоке установки Л-24-6 Ангарского НПЗ при гидроочистке смесявого сырья

Время	Подача сырья, м³/час¹		Давление на входе		Температура в реакторе Т _{Р-2/1'} °С		Температура в реакторе Т _{Р-2/2'} °С		Подача водорода Q _{H₂} м³/час	Подача ЦВСГ Q _{цвсг'} тыс.м³/час	Сера, рртм	
	всего	Вторичных компонентов	P _{Р-2/1'} МПа	P _{Р-2/2'} МПа	вход	выход	вход	выход			сырье	продукт
13.00	110	37,5	4,39	4,33	327	360	353	357	8405	31,3	5360	114
18.00	110	38,4	4,44	4,39	332	365	361	363	9345	32,1	7380	89
24.00	110	38,6	4,43	4,38	336	367	370	373	9316	32,9	6520	57
6.00	110	40,8	4,43	4,38	336	370	371	374	9620	33,5	7140	48
12.00	110	40,3	4,41	4,36	335	368	370	373	8765	34,1	7010	46
18.00	110	28,0	4,42	4,37	336	367	368	370	9305	32,1	6790	29
24.00	110	35,9	4,42	4,37	335	368	368	369	9305	31,4	5790	26
6.00	110	37,9	4,41	4,36	335	366	367	371	9157	31,9	6430	36
12.00	113	37,1	4,43	4,37	328	361	362	367	9067	32,3	7010	143
18.00	115	40,9	4,44	4,38	325	361	341	349	9824	33,3	6560	224
24.00	115	38,5	4,44	4,38	325	359	341	349	9604	32,4	7250	231
6.00	115	37,9	4,44	4,38	325	360	341	349	9582	32,3	6560	167
12.00	119	40,8	4,44	4,39	326	362	342	350	9418	32,8	6750	160
18.00	120	39,7	4,45	4,39	325	362	342	351	9847	33,3	6160	172
24.00	120	25,8	4,45	4,38	325	360	342	349	9250	32,9	6830	156
6.00	120	21,5	4,44	4,38	324	355	342	347	9012	31,4	5590	131



С целью выявления потенциальных возможностей каталитической системы был проведен фиксированный пробег, в результате которого установлено, что при переработке смесового сырья, содержащего 38% масс., вторичных компонентов, содержание серы в гидрогенизате – 28-45 ppm и ПАУ не более 5,5% масс., обеспечивается при температурах на входе в первый реактор 335-340°C (табл. 4.17).

Таким образом, анализ технологических показателей эксплуатации установки Л-24-6 позволяет констатировать, что в результате реконструкции реакторного блока с использованием новых каталитических систем удалось обеспечить оптимальные технологические параметры для эксплуатации отечественных катализаторов обессеривания и наладить производство экологически чистого дизельного топлива по содержанию серы и ПАУ, отвечающих требованию Евро-3 и Евро-4.

Высокие результаты по гидроочистке дизельного топлива с использованием отечественного катализатора АГКД-400 БН достигнуты и на реконструированной секции 100 гидроочистки Бакинского НПЗ [36]. На этой установке перерабатывалась смесь прямогонного и вторичного сырья (до 30% масс.) при давлении 3,5 МПа, температуре 310-330°C, объемной скорости подачи сырья – около 1 час⁻¹. В результате обеспечивалось устойчивое получение дизельного дистиллята, характеризующегося содержанием серы менее 50 ppm и полициклических ароматических углеводородов – менее 8%.

Глубокая гидроочистка дизельных дистиллятов достигнута и на ряде других НПЗ (содержание серы – менее 50 ppm и менее 10 ppm). Перечень указанных установок представлен ниже.

Место расположения	Тип установки
1. ОАО «ЛУКОЙл – Нижегороднефтеоргсинтез» (г. Кстово)	Л-24-7 Л-24-2000
2. ОАО «Мажейкю Нафта» (г. Мажекяй, Р. Литва)	ЛК-6У Л-24-2000
3. ОАО «Мозырский НПЗ» (Р. Беларусь)	Л-24-2000
4. ОАО «КИНЕФ» (г. Кириши)	ЛГ-24-7, Л-24-6
5. ЗАО «Рязанский НПК» (г. Рязань)	Л-24-6, Л-24-7
6. ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (г. Ярославль)	Л-24-6

4.3.2. СЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРООЧИСТКА БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Процесс селективного облагораживания бензина каталитического крекинга без заметного снижения октанового числа является весьма актуальной задачей. Активно в этом направлении работают компании «UOP», «Exxon Mobil», «Axens», «CDTECH» и др.

Бензины каталитического крекинга характеризуются высоким содержанием сернистых соединений (0,15 – 0,40% масс.), а также диолефиновых углеводородов, что затрудняет их применение как компонента высококачественного товарного бензина [27,37,38].

Основная тенденция развития процесса гидрооблагораживания бензина каталитического крекинга – глубокая сероочистка в сочетании с



селективным гидрированием диолефинов, не затрагивая при этом моноолефины, обладающих высокими антидетонационными свойствами.

Как показывает промышленный опыт, проведение гидрооблагораживания бензина каталитического крекинга по традиционной технологии гидроочистки не нашло широкого распространения в промышленности. Отдельные промышленные эксперименты были выполнены на ряде НПЗ России.

Таблица 4.18

Результаты опытно-промышленного пробега процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга на установке 35/5 Рязанского НПК

Наименование показателей	Значение показателей			
	Сырье	Гидрогенизат		
Содержание серы, % масс.	0,21	0,14	0,10	0,05
Октановое число по дорожному методу, (и.м.+м.м.)/2	85,6	85,2	83,9	82,8
Изменение октанового числа		-0,4	-1,7	-2,8
Содержание, % масс.: непредельные	30,8	23,1	21,5	18,7
ароматические	23,2	23,3	23,6	24,6

В частности, на Уфимском НПЗ была проверена двухстадийная технология процесса: селективная гидроочистка от меркаптанов и диолефинов в первом реакторе и гидрообессеривание во втором реакторе при объемной скорости подачи сырья в первом реакторе -10 ч^{-1} и во втором $-0,5 \text{ ч}^{-1}$, давлении 3,0 МПа, температуре на входе в I реактор 250°C , во II – 330°C . Использование двухстадийного процесса позволило увеличить время непрерывной работы системы, но не решило проблемы сохранения октанового числа продукта.

Более эффективно был осуществлен опытно-промышленный пробег по гидроочистке широкой бензиновой фракции по традиционной технологии в одну стадию на Рязанском НПК.

На Рязанском НПК гидроочистка широкой бензиновой фракции каталитического крекинга ($40\text{--}210^\circ\text{C}$) осуществлялась на установке 35/5 с использованием катализатора ГО-70 при давлении 2,1–2,4 МПа и температуре 250°C . В период пробега наблюдалось умеренное снижение октанового числа гидроочищенного продукта по мере увеличения степени его гидрообессеривания. Как видно из таблицы 4.18, при снижении содержания серы с 0,21% масс, до 0,14% масс. снижение октанового числа по дорожному методу составляло всего 0,4 пункта, а при достижении остаточного содержания серы 0,05% масс, падение октанового числа составило 2,8 пунктов.

При проведении фирмой «UOP» (США) более глубокого гидрообессеривания бензина каталитического крекинга (фракция C_7+) по традиционной технологии до остаточного содержания серы 10 ppm происходило практически полное насыщение непредельных углеводородов, в результате чего октановое число снизилось на 6,5 пунктов (табл. 4.19).

При гидроочистке бензина каталитического крекинга во время опытно-промышленных пробегов на Рязанском и Уфимском НПЗ наблюдался значительный перепад температур по слою катализатора в результате



теплового эффекта реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов и следовательно, повышался тепловой эффект реакции, возрастал градиент температур между входом и выходом газосырьевой смеси.

Таблица 4.19

Показатели гидроочистки бензина каталитического крекинга по традиционной технологии (данные фирмы «UOP»)

Наименование показателей	Значение показателей	
	Сырье – фракция C ₇ +	После гидроочистки
Содержание серы, ppm	1450	10
Октановое число по дорожному методу, (и.м.+м.м.)/2	82,8	76,3
Изменение октанового числа	-	-6,5
Углеводородный состав, % масс.:		
парафиновые	17,7	36,3
олефиновые	19,6	1,0
нафтеновые	16,1	19,3
ароматические	46,6	43,4

В этой связи возникают проблемы регулирования температурного режима процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга.

Из приведенных данных очевидно, что при гидрооблагораживании бензина каталитического крекинга во всех случаях неизбежна потеря октанового числа продукта и возникновение температурных градиентов в реакторе из-за отсутствия катализаторов, селективно гидрирующих сернистые соединения, не затрагивая олефиновые углеводороды.

В последние годы широкое распространение получили технологические разработки, связанные с облагораживанием бензина каталитического крекинга, разделенного на несколько частей по фракционному составу.

Это связано с тем, что значительная часть олефиновых углеводородов концентрируется в легких фракциях бензина, выкипающих при температуре до 120°C, в то время как сернистые соединения сосредоточены в основном в высококипящих фракциях бензина.

Такое распределение сернистых соединений и непредельных углеводородов по фракциям бензина каталитического крекинга позволяет сконцентрировать отдельно эти компоненты соответственно в легких и в тяжелых фракциях путем простого фракционирования бензина, что облегчает решение задачи глубокого обессеривания сырья в сочетании с сохранением его детонационных свойств.

В большинстве разработанных западными фирмами технологий легкая фракция крекинг-бензина либо выводится в товарный бензин без гидроочистки, либо подвергается селективному гидрированию диолефинов и меркаптанов.

Имеется метод института «ВНИИУС» по демеркаптанизации легкой фракции бензина каталитического крекинга методом бесщелочного каталитического окисления.

В литературе приводятся также данные о процессах демеркаптанизации легких бензиновых фракций различного происхождения фирмы «Merichem» – процесс «Mericat» и фирмы «UOP» – процесс «Mercox».



Большинство разработчиков предлагают для легкой части бензина селективное гидрирование диолефинов до моноолефинов с одновременной очисткой от меркаптанов. Другим вариантом может служить экстракционная демеркаптанизация легкой бензиновой фракции и гидроочистка тяжелой бензиновой фракции с их последующим смешением.

Фирма «UOP» для гидроочистки тяжелой фракции бензина каталитического крекинга предлагает запатентованный процесс «ISAL» с использованием катализаторной системы, промотирующей не только реакции обессеривания, но и реакции гидрокрекинга и изомеризации *n*-парафиновых углеводородов, образующихся в процессе гидрирования олефинов (табл. 4.20).

Таблица 4.20

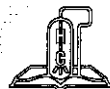
**Результаты гидроочистки тяжелой фракции бензина
каталитического крекинга по процессу «ISAL»**

Показатели	Значение показателей		
	Сырье – фракция C ₅ +	Гидрогенизат после гидро- очистки	
Выход C ₅ +, %масс.	-	99,0	97,4
Качество продукта C5+:			
- плотность по API	43,7	48,7	48,5
- сера, ppm	2160	25	25
- олефины %, масс.	27,6	1,0	<1,0
- ОЧ по дорожному методу, (и.м.+м.м.)/2	86,0	84,5	86,0
Соотношение изопарафинов к <i>n</i> -парафинам, %	3,0	3,4	3,6

Как видно из таблицы 4.20, при проведении процесса гидрообессеривания бензина до остаточного содержания серы 25 ppm удается удерживать снижение октанового числа на уровне 1,5 пункта по дорожному методу за счет увеличения соотношения изо-парафинов и *n*-парафинов, теряя при этом на выходе продукта 1% масс. В случае дальнейшей потери выхода продукта до 97,4% масс. при более глубоком гидрокрекинге *n*-парафинов удается сохранить октановое число без изменений.

Рассмотренные предложения фирм позволяют достигать глубокого обессеривания с минимальной потерей октанового числа, но включают несколько стадий процесса и раздельное облагораживание легкой и тяжелой бензиновой фракции. Сочетание процесса гидроочистки с гидрокрекингом и изомеризацией *n*-парафинов влечет за собой создание нескольких циркуляционных потоков водорода, что усложняет технологическую схему.

Гидроочистка тяжелой фракции бензина каталитического крекинга была апробирована на блоке установки Л-24-300 ОАО «СЛАВНЕФТЬ-Ярославнефтеоргсинтез». Опытно-промышленный пробег, проведенный на этом предприятии, показал, что при гидроочистке тяжелой бензиновой фракции, выкипающей в пределах 120 (150) – 200°C с содержанием серы до 0,5% масс, иодным числом 45-50 г иода/100 г достигается получение очищенного дистиллята с содержанием серы менее 0,1% масс., и иодным числом 30-35 г иода/100г.



После смешения указанного дистиллята с легкой частью бензина каталитического крекинга – фр. НК – 120(150)°С обеспечивается получение продукта, характеризующегося октановым числом 78-79 (м.м.) и 88-89 (и.м.), т.е. наблюдается снижение октанового числа по сравнению с исходным бензином в среднем на 1,5 пункта.

Наиболее эффективными в настоящее время являются технологии, комбинирующие переработку на одной установке легкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга.

В этой связи следует отметить разработки фирмы «Axens» и фирмы «CDTECH». По процессу «Prime G+» фирмы «Axens» весь бензин каталитического крекинга подвергается на первой ступени селективному гидрированию диолефинов при умеренных температурах и давлениях; при этом моноолефины практически не превращаются. После этого гидрооблагороженная легкая фракция выводится из системы, обеспечивающей степень обессеривания на уровне 97-98%. Снижение октанового числа по дорожному методу составляет 1,5 пункта – таблица 4.21.

Таблица 4.21

**Показатели переработки широкой фракции бензина
каталитического крекинга на установке «Prime G7+»**

Показатели	Сырье (фр. 40-220°С)	Продукт
Содержание серы, ppm	2000	50
Октановое число:		
и.м.	91	88,8
м.м.	79	78,2
(и.м.+м.м.)/2	85	83,5
Степень обессеривания, %	-	97,5

В процессе «CDHydro/CDHDC» фирмы «CDTECH» с помощью каталитического эвапоратора бензиновая фракция C_5+ каталитического крекинга разделяется на паровую и жидкую фазы. Легкая бензиновая фракция (паровая фаза) проходит через слой катализатора в верхней зоне аппарата, где диолефины и меркаптаны гидрируются в присутствии водорода. Тяжелая и средняя части подаются во вторую колонну для гидрообессеривания в двух реакционных зонах в присутствии водорода, где подобраны оптимальные условия для достижения необходимого обессеривания с минимальным превращением олефинов. Олефины концентрируются в средней бензиновой части вверху колонны, где условия более мягкие, а сера концентрируется в тяжелой части.

Фирма осуществила реализацию данного процесса в промышленности.

Бензин каталитического крекинга, получаемый из сырья (вакуумного газойля), не прошедшего предварительной гидроочистки, характеризуется достаточно высоким содержанием серы, в частности – ОАО «ТАИФ-НК» (г. Нижнекамск) 0,3-0,4% масс. в зависимости от содержания серы в исходном вакуумном газойле. Такой бензин даже при разбавлении его малосернистыми компонентами – риформатами, изомеризатами, кислотосодержащими соединениями и др., не позволяет достигнуть требуемого содержания серы в товарном автомобильном бензине.



Как уже отмечалось, рациональным решением данной проблемы является гидроочистка бензина каталитического крекинга в условиях, обеспечивающих снижение содержания серы в нем до минимального уровня без заметного уменьшения октанового числа.

В этой связи ОАО «ВНИИНП» предложена технология селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга, позволяющая существенно снизить содержание серы при незначительном падении октанового числа. Особенностью процесса селективной очистки крекинг-бензинов является преимущественное гидрирование сернистых соединений (на 70% масс. и более), а также диолефиновых углеводородов без заметного превращения моноолефиновых углеводородов. Последнее позволяет резко улучшить качество бензина по индукционному периоду и содержанию фактических смол, сохранив на достаточно высоком уровне октановое число продукта.

Процесс селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга может осуществляться при понижении давления водорода – до 1,0-2,5 МПа по сравнению с обычными условиями гидроочистки. Температура процесса и объемная скорость подачи сырья подбираются в зависимости от исходного содержания серы в бензине и требуемой степени его гидроочистки.

Для представления о влиянии параметров процесса гидроочистки на полученные результаты ОАО «ВНИИНП» проведены исследования, позволяющие оценить влияние температуры процесса, а также объемной скорости подачи сырья и соотношения ВСГ/сырье. В качестве катализатора был использован образец ТНК-2003, синтезированный ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань). Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 4.22.

Анализ полученных данных свидетельствует о непосредственной взаимосвязи между глубиной гидрирования сернистых соединений и непредельных углеводородов, т.е. чем больше превращение сернистых соединений, тем сильнее гидрируются олефиновые углеводороды и тем значительно снижается октановое число получаемого продукта. Так, остаточному содержанию серы 0,10% масс. соответствует йодное число 62 г йода/100 г и октановое число 87,5 по исследовательскому методу; остаточному содержанию серы 0,05% масс. – йодное число 51-52,5 г йода/100 г и октановое число 86 по исследовательскому методу; остаточному содержанию серы 0,02% масс. – йодное число 32 г йода/100 г и октановое число 81 по исследовательскому методу.

Повышение температуры процесса во всех случаях стимулирует реакции гидрирования как сернистых соединений, так и непредельных углеводородов, а повышение объемной скорости подачи сырья уменьшает скорость этих реакций.

Вне зависимости от параметров процесса гидроочистки (в выбранном интервале) достижение остаточного содержания серы не более 0,05% масс, сопровождается потерей октанового числа порядка 3,0 по исследовательскому методу.

Для уменьшения величины снижения октанового числа изучен вариант гидроочистки только утяжеленных фракций бензина каталитического крекинга, поскольку в хвостовых фракциях последнего сосредоточена основная масса сернистых соединений, а в головных фракциях – олефиновых углеводородов – носителей высоких октановых чисел. Поэтому

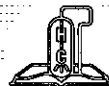


Таблица 4.22

Влияние объемной скорости подачи сырья и соотношения ВСГ/сырье
на результаты гидроочистки бензина каталитического крекинга (давление 2 МПа)

Наименование	Выход жидких продуктов, % масс.	Содержание серы, % масс.	Плотность при 20°C, кг/м³	Иодное число, г иода/100 г	Содержание углеводородов, % масс.		Октановое число	
					непредельных	ароматических	моторн. метод	исслед. метод
Сырье	100	0,31	742	75,3	30,8	26	78,5	89,0
Гидрогенизат при давлении 2 МПа, температуре 280°C и объемной скорости подачи сырья ч ⁻¹ :								
	1	0,03	740	35,0	15,0	24	72,5	82,0
	3	0,05	741	51,0	22,0	24	75,5	86,0
	5	0,10	742	62,0	27,0	25	77,5	87,5
Гидрогенизат при давлении 2 МПа, температуре 300°C и объемной скорости подачи сырья ч ⁻¹ :								
	1	0,015	739	15,0	6,0	23	70,0	79,5
	3	0,022	739	32,0	13,5	24	72,0	81,0
	5	0,06	742	53,0	23,0	25	76,0	86,5
Гидрогенизат при давлении 2 МПа, температуре 280°C и соотношении ВСГ/сырье, нм/м³:								
	100	0,05	741	52,5	23,0	24	72,5	86,5
	200	0,05	741	51,0	22,0	24	75,5	86,5
	300	0,04	741	40,0	18,0	24	75,0	86,0



му в ряде случаев представлялось целесообразным вовлекать головные фракции бензина в товарный автомобильный бензин без гидроочистки.

С этой целью исходный бензин подвергался ректификации с выделением следующих фракций: н.к.- 45°C и 45°C-к.к.; н.к.-55°C и 55°C-к.к.; н.к.-90°C и 90°C-к.к.; н.к.-105°C и 105°C-к.к. Характеристика полученных фракций представлена в таблице 4.23.

Таблица 4.23

Характеристика полученных после ректификации фракций бензина каталитического крекинга

Наименование	I		II		III		IV	
	Фр.н.к.- 45°C	Фр.45°C- к.к.	Фр.н.к.- 55°C	Фр.55°C- к.к.	Фр.н.к.- 90°C	Фр.90°C- к.к.	Фр.н.к.- 105°C	Фр.105°C- к.к.
Выход на сырье, % масс.	10	90	15	85	34	66	40	60
ОЧ: и.м. м.м.	96,5 85,0	87,5 -	96,0 -	86 -	95,5 84,0	84,0 -	93,0 83,0	82,5 -
Содержание серы, % масс.	0,05	0,33	0,07	0,36	0,11	0,41	0,12	0,43

Исследования по подбору режимов селективной гидроочистки фракций 45°C-к.к., 55°C-к.к., 90°C-к.к. показали, что необходимая степень снижения серы при минимальном падении октанового числа достигается при температуре процесса 290-310°C (табл. 4.24).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности значительного снижения содержания серы в тяжелой фракции бензина 90°C-к.к.-до 0,02% масс. при снижении октанового числа последней от 84 до 81,5 по и.м.

Качество бензинов, полученных после смешения тяжелых гидроочищенных фракций с соответствующими легкими фракциями, не подвергнутыми гидроочистке, приведено в таблице 4.25.

При смешении в балансовом соотношении гидроочищенной тяжелой части бензина фр.55°C-к.к. или фр. 90°C-к.к. с соответствующей фракцией бензина, характеризующейся октановым числом соответственно 96 и 95,5 по исследовательскому методу, получают бензин с октановым числом 87- 87,5 по исследовательскому методу и содержанием серы 0,05% масс. В этом случае снижение октанового числа полученного продукта по сравнению с исходным бензином каталитического крекинга составляет не более 1,5-2,0 пункта.

Таблица 4.24

Характеристика гидроочищенных фракций бензина каталитического крекинга

Показатели	I	II	III
	Фр.45°C-к.к.	Фр.55°C-к.к.	Фр.90°C-к.к.
Октановое число по и.м.	85	83,5	81,5
Содержание серы, % масс.	0,045	0,04	0,02
Давление – 2 МПа, объемная скорость подачи сырья – 3ч ⁻¹			



Таблица 4.25

**Характеристика бензинов смешения
гидроочищенных и легких неочищенных фракций**

Показатели	Фр.н.к.-45°C Фр.45°C-к.к	Фр.н.к.-55°C Фр.55°C-к.к.	Фр.н.к.-90°C Фр.90°C-к.к.
Октановое число по и.м.	86,5	87,0	87,5
Содержание серы, % масс.	0,05	0,05	0,05

Исходя из особенностей распределения серы и непредельных углеводородов во фракциях бензина каталитического крекинга, была проверена схема гидроочистки этого бензина в две стадии, при которой на первой стадии при температуре 250°C происходила очистка от серы головных фракций бензина, а на второй стадии при температуре 300°C – очистка от серы более тяжелых фракций (давление 2 МПа). После первой стадии из гидрогенизата выделялся (путем эвапорации) продукт, выкипающий в пределах н.к. -90°C, а оставшаяся тяжелая фракция подавалась на вторую стадию гидроочистки. Условия процесса гидроочистки и качество продуктов приведены в таблице 4.26. При смешении фр. н.к.-90°C и фр. 90°C- к.к. обеспечивалось получение фракции бензина, содержащего 0,05% масс. серы при октановом числе 88,0 и.м. (78 м.м.). Таким образом, снижение октанового числа очищенного продукта составляло 0,5-1,0 пункта по сравнению с исходным бензином каталитического крекинга.

Таблица 4.26

Качество продуктов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Наименование	Исходный бензин	Фр.н.к.-90°C (после I стадии)	Фр. 90°C- к.к. (после I стадии)	Фр. 90°C- к.к. (после II стадии)	Смесь Фр.н.к.-90°C+ Фр.90°C-к.к.
Выход на сырье, % масс.	100	34	66	66	100
ОЧ: и.м. м.м.	89 78,5	94 83	83,5 -	83,0 -	88,0 78,0
Содержание серы, % масс.	0,31	0,05	0,25	0,05	0,05
Йодное число, г йода/100 г	75,3	80	45	30	48
Давление – 2 МПа, объемная скорость подачи сырья на I и II стадиях – 3,5 ч ⁻¹					

В ОАО «ТАИФ-НК» (г. Нижнекамск) реализована схема глубокого обессеривания бензина каталитического крекинга с минимальной потерей октанового числа.

ОАО «ВНИИНП» и ОАО «ВНИПНефть» предложена технология, предусматривающая более глубокую гидроочистку тяжелой фракции



бензина (фр. 70-215°C) – до остаточного содержания серы менее 50 ppm. Последнее обеспечивалось повышением давления процесса гидроочистки до 3,0 МПа (парциальное давление водорода – 2,5 МПа) при соотношении ВСГ/сырье – не менее 300 н. об/об. Объемная скорость подачи сырья поддерживалась на уровне 2,0-2,5 час.

Было установлено, что в этом случае содержание серы в тяжелой фракции бензина может быть понижено до 30-40 ppm. при уменьшении октанового числа данной фракции на 1,5-2,0 пункта по исследовательскому методу.

Легкую фракцию бензина (фр. н.к. -70°C) целесообразно подвергать демеркаптанизации без использования процесса гидрирования, что позволяет сохранить в ее составе высокооктановые олефиновые углеводороды при удалении основной массы серы.

В качестве такой технологии был принят вариант демеркаптанизации, разработанный институтом «ВНИИУС» (г. Казань).

Облагороженные тяжелая и легкая фракция затем подвергаются смешению с получением продукта, характеризующегося содержанием серы менее 50 ppm и октановым числом 90 по исследовательскому методу.

Последующая реализация схемы раздельного облагораживания легкой и тяжелой фракций бензина на промышленном объекте в ОАО «ТАИФ-НК» подтвердила ее высокую эффективность [39,40].

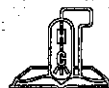
4.3.3. ГИДРООЧИСТКА БЕНЗИНОВ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ [41, 42, 43, 44]

Разработаны различные варианты облагораживания бензинов термических процессов (коксования, висбрекинга и др.) – очистка на установках каталитического крекинга, селективная гидроочистка для удаления соединений серы и диеновых углеводородов, глубокое гидрирование в чистом виде, гидроочистка в смеси с прямыми бензиновыми и дизельными фракциями.

Наиболее рационально облагораживать тяжелую фракцию бензинов, т.к. головная фракция, выкипающая до 70-80°C, характеризуется приемлемым октановым числом и умеренным содержанием серы (табл. 4.27).

Целью облагораживания является удаление серы до уровня, позволяющего вовлечь этот продукт в сырье процесса каталитического риформинга (т.е. до 0,5 ppm). Перспективным вариантом в условиях России является совместная гидроочистка вторичных бензинов (10-30%) с прямым дизельным топливом (90-70%). После гидроочистки продуктовая смесь подвергается ректификации с получением малосернистых фракций бензина (содержание серы -0,02-0,05 % масс, иодное число – 2-3 г йода на 100 г продукта) и дизельного топлива. Для более полного удаления серы бензин-отгон направляется на установку каталитического риформинга, где он проходит предварительную гидроочистку в смеси с прямым бензином, а затем осуществляется собственно риформинг.

Средние дистилляты, полученные по этой схеме, как правило, удовлетворяют требованиям ГОСТа на малосернистое дизельное топливо.



Оптимальными условиями совместной гидроочистки бензинов термических процессов и дизельного топлива являются: температура $340^{\circ}\sim 360^{\circ}\text{C}$, давление – 4 МПа, объемная скорость подачи сырья – $2\text{--}5\text{ ч}^{-1}$, соотношение водород:сырье – $300\text{ нм}^3/\text{м}^3$. Указанный вариант процесса прошел успешную апробацию в России. Такие результаты по степени очистки обеспечиваются и при совместной гидроочистке прямогонных и вторичных бензинов. В этом случае содержание бензинов коксования или термического крекинга с прямогонным дистиллятом не должно превышать 30-40%.

Таблица 4.27

**Качество узких бензиновых фракций процесса
коксования нефтяных остатков**

Показатели	Волгоградский НПЗ		Ангарский НПЗ		Пермский НПЗ		Омский НПЗ	
	н.к.- 75°C	75°C- к.к	н.к.- 70°C	70- 178°C	н.к.- 70°C	70- 170°C	н.к.- 80°C	80- 174°C
Плотность при 20°C, кг/м ³	675	745	668	765	662	750	684	743
Октановое число по м.м.	72,4	52,5	78,5	38,7	76,8	58,6	73,6	80,8
Содержание серы, % масс.	0,1	0,14	0,11	0,6	0,09	0,65	0,14	0,73
Выход % масс.на широкую бензиновую фракцию	12,5	87,5	23,3	76,7	24,5	75,5	22,8	77,2

4.3.4. ГИДРООЧИСТКА ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ ПИРОЛИЗА [45,46]

За последние годы жидкие продукты пиролиза из побочных продуктов этиленового производства превратились в источник сырья для получения моторных топлив, индивидуальных ароматических углеводородов, синтетических каучуков, нефтеполимерных смол и технического углерода.

Бензиновая фракция пиролиза может использоваться как компонент высокооктанового автобензина при условии ее дополнительного обогащения, предусматривающего селективное гидрирование нестабильных углеводородов типа стирола, индена и диенов с образованием ароматических углеводородов при сохранении моноолефинов с тем, чтобы не снижать октановый потенциал сырья. Завершающей стадией обогащения может являться сероочистка для доведения содержания серы до уровня требования Евро-4 и Евро-5, т.е. – менее 50 мг/кг и менее 10 мг/кг.

Селективное гидрирование осуществляют на палладиевом катализаторе при температуре $30\text{--}100^{\circ}\text{C}$, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья – $3\text{--}5\text{ ч}^{-1}$, соотношении водород/сырье – 100 нл/л. При этом заметно снижается бромное число (на 79%) и содержание фактических смол (на 86%). Содержание серы остается на прежнем уровне, что объясняется низкотемпературным режимом процесса селективного гидрирования. Октановое число снижается с 96 до 94-95 пунктов по исследовательскому методу (табл. 4.28 и 4.29).



Таблица 4.28

**Техническая характеристика исходного
бензина пиролиза и продукта гидроочистки**

Наименование показателей	Фракция бензина пиролиза	
	исходная	После гидрирования
1. Внешний вид	Жидкость желтого цвета с неприятным запахом	Бесцветная жидкость без запаха
2. Плотность при 20°C, кг/м³	945	942
3. Фракционный состав, °C:		
НК	150	144
10% об.выкипает при температуре	162	159
30%об.	165	163
50%об.	167	165
70%об.	171	168
90%об.	189	186
КК	205	203
4. Бромное число, гBr ₂ /100г	140	35
5. Содержание общей серы, % масс.	0,01	0,01
6. Содержание влаги, % масс.	отс.	отс.
7. Содержание фактических смол, мг/100 см³	210	35
8. Массовая доля ароматических углеводородов, %	57,2	61,4
9. Испытание на медной пластине	Выдерж.	Выдерж.
10. Индукционный период, мин	-	Более 900*
11. Октановое число (И.М.)	96	94-95

* *Примечание:* Индукционный период указан для продукта, содержащего ингибитор «Агидол»

Таблица 4.29

**Содержание групп углеводородов (% масс.)
в бензине пиролиза и продуктах его гидрирования**

Группа углеводородов	Сырье	Продукт, полученный на катализаторе ПКА-25-1		
		В сульфидной форме		
		T=50°C	T=80°C	T=100°C
Алканы	1,165	4,07	3,98	2,6
Циклоалканы	0	0,20	0,40	0,48
Олефины	0,988	0,03	0,02	0,02
Изомеры дивинилциклогексена	6,891	0	0	0
Дициклопентадиен	33,231	0	0	0
Полициклоолефины	0,109	0	0	0
Дигидроциклопентадиен	0	28,00	25,00	24,00
Тетрагидродициклопентадиен	0	5,10	5,00	7,00
Стирол	0,282	0	0	0
Алкилбензолы C ₇ -C ₈	0,891	0,50	0,20	0,40



Продолжение таблицы 4.29

Группа углеводородов	Сырье	Продукт, полученный на катализаторе ПКА-25-1 В сульфидной форме		
		T=50°C	T=80°C	T=100°C
В т.ч. этилбензол	0	0,30	0,30	0,30
Изомеры метилстирола	19,207	0	0	0
Алкилбензолы C ₉	7,667	28,00	25,00	24,80
Изомеры диметилстирола	0,916	0	0	0
Изомеры дивинилбензола	0,304	0	0	0
Алкилбензолы C ₁₀ -C ₁₂	5,909	11,90	10,00	9,50
Индены	17,113	5,00	2,50	3,00
Инданы	0,562	11,00	19,00	18,40
Тетралины	0,221	0,20	0,10	0,10
Нафталины	4,112	4,50	5,50	6,20
Неидентифицированные	0,432	1,20	3,00	3,20
Октановое число (И.М.)	96	95	94	94

Таблица 4.30

**Результаты гидрирования бензина пиролиза при различных температурах
(давление – 3МПа, объемная скорость подачи сырья – 5 час⁻¹)**

Температура реакции, °C	30°C	50°C	80°C	100°C
Цвет гидрогенизата	Желтый	бесцветный	бесцветный	бесцветный
Наличие неприятного запаха	имеется	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Индукционный период, мин.	менее 600	более 900	более 900	более 900
Содержание дициклопентадиена, % масс.	1,0	отс.	отс.	отс.
Октановое число, исследовательский метод	95,5	95,0	94,0	94,0

Повышение температуры от 30°C соответственно до 50°C, 80°C и 100°C способствует существенному улучшению цвета и запаха гидрогенизата, повышению его индукционного периода (до значения – более 900 мин.). Гидрирование дициклопентадиена происходит при этом нацело. Однако октановое число гидрогенизата несколько снижается – до значения 94-95 по исследовательскому методу.

Оптимальной температурой является, по-видимому, 50°C, при которой сохраняется приемлемое октановое число (95 по исследовательскому методу) и хорошие показатели по цвету, запаху и индукционному периоду гидрогенизата.

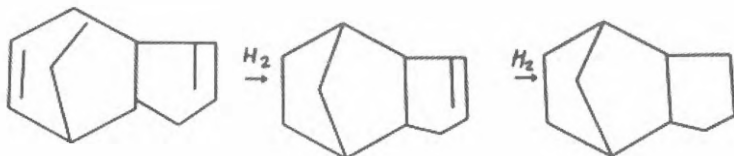
В таблице 4.29 охарактеризован углеводородный состав сырья и полученных продуктов гидрирования (хроматографический метод), подтверждающий указанные выводы. Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что непредельные углеводороды различных классов гидрируются в этом процессе с различными относительными скоростями.



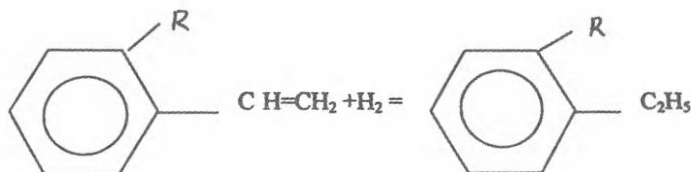
ми. В отношении присоединения водорода под давлением в присутствии катализатора ненасыщенные углеводороды по активности составляют следующий ряд: ацетиленовые > диеновые > винилароматические > олефиновые > нафталиновые > бензольные. Гидрирование диенов идет ступенчато, при этом скорость гидрирования диеновых углеводородов на два порядка выше, чем олефиновых, что способствует сохранению октанового потенциала.

При гидрировании фракции пиролиза основными реакциями являются следующие:

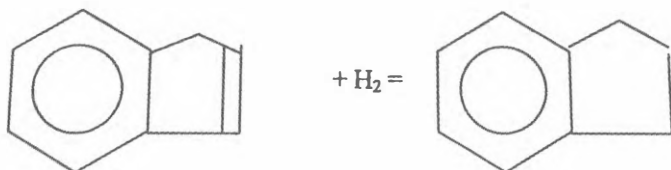
- 1) дициклопентадиены → дигидро- и тетрагидро- циклопентадиены



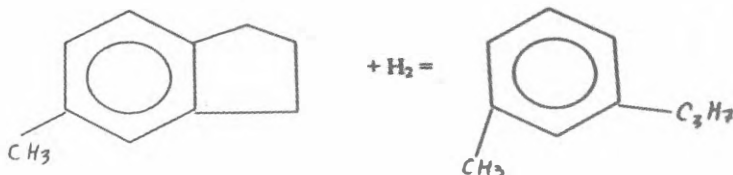
- 2) изомеры стирола C_9 - C_{10} → алкилбензолы C_9 - C_{10}



- 3) инден C_9 → индан C_9

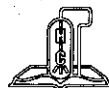


- 4) инданы C_{10} → алкилбензолы C_{10}



Все реакции гидрирования непредельных углеводородов экзотермичны, вследствие чего температура в реакционной зоне повышается.

При насыщении водородом одной двойной связи выделяется 113-127 кДж/г моль тепла. С повышением температуры процесса равновесие



смещается в сторону эндотермических реакций дегидрирования. Кроме того, с ростом температуры возрастает скорость побочных реакций полимеризации ненасыщенных углеводородов, что отрицательно влияет на активность катализатора и скорость гидрирования ароматических углеводородов. Ядами для катализаторов низкотемпературного гидрирования являются сернистые соединения и повышенное содержание влаги в сырье, а также оксид углерода, аммиак и сероводород, содержащиеся в ВСГ.

Разработанная технология позволяет получать компонент товарного автобензина из продуктов пиролиза при минимальном снижении октанового числа получаемого продукта по сравнению с исходным сырьем.

4.3.5. ГИДРИРОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА [23, 47, 48, 49]

Наиболее высокое качество дизельного топлива (содержание серы менее 10 ppm при минимальном содержании ароматических углеводородов) может быть достигнуто в процессах гидрогенизационного облагораживания вторичных дистиллятов при давлении до 30 МПа в присутствии сульфидного никель-вольфрамового катализатора НВС-А.

Легкие газойли каталитического крекинга, содержащие до 90% масс. ароматических углеводородов, при гидрировании превращаются в концентрат наftenовых углеводородов. Содержание наftenовых углеводородов в продуктах гидрирования газойлей термических процессов (замедленное коксование) существенно ниже. Дизельные фракции, выделенные из гидрогенизатов, соответствуют требованиям на дизельное топливо стандарта Евро-5. Облегченные дизельные фракции отвечают требованиям на низкозастывающие виды дизельного топлива.

Указанная технология реализована на гидрогенизационных блоках высокого давления в ОАО «Ангарская НХК». В качестве сырья используются смеси газойлей каталитического крекинга, замедленного коксования и прямой перегонки нефти (табл. 4.31).

Гидрирование осуществляется при давлении 28 МПа, в интервале температур 380–415°C.

Процесс гидрирования при высоком давлении позволяет не только превращать газойли в продукт с низким содержанием серы, но и регулировать его углеводородный состав. В результате появляется возможность производить дизельные топлива с высокими характеристиками, а также специальные продукты с уникальным сочетанием требований к составу и свойствам (топливо Т-6).

В ОАО «Ангарская НХК» за счет гидрирования газойлевых фракций на блоках высокого давления организовано производство дизельного топлива, а также специальных видов топлива для реактивных двигателей (табл. 4.32).

В таблице 4.33 приведены основные показатели качества получаемых по данной технологии дизельных топлив. Как видно из данных, приведенных в таблице 4.33, качество базовых основ дизельных топлив, получаемых по схеме глубокого гидрирования, существенно превосходит требования нормативного документа по показателям, оказывающим наибольшее влияние на эмиссию вредных веществ автомобилями транспортом: содержание серы, полициклических ароматических углеводородов, коксуемость.



Таблица 4.31
Фактическое качество сырья для блоков гидрирования

Наименование показателя	Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК)		ЛГКК уст. ГК-3 2000-2010 гг.	Дизельная фракция замедленного коксования (ДФЗК)	Легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК)	Прямая фракция дизельного топлива	
	1А-1М 1990 г.	ГК-3 1990 г.				ПДФ «летнего вида»	ПДФ утяжеленного фракционного состава
Плотность при 20°С, кг/м ³	893-903	902-922	930-999	854-877	872-922	833-844	858-870
Фракционный состав, °С, 10% об.	222-226	220-229	201-256	185-232	224-311	210-233	266-308
50% об.	273-282	268-275	237-290	222-284	266-341	258-280	317-348
96% об.	353-360	330-340	321-360	307-360	373-399	333-360	355-377
Массовая доля углеводородов, прореагировавших с серной кислотой, %	52-58	56-62	77-92	38-52	50-61	20-31	28-33
Йодное число, г.і. на 100 топлива	21-28	5-12	8-18	37-60	30-45	0,5-2,1	0,8-3,0
Массовая доля серы, %	0,8-1,0	0,8-1,0	1,2-1,7	0,8-1,1	1,3-1,5	0,4	0,5-0,6

Таблица 4.32
Оптимальные условия процесса гидрирования

Наименование показателя	При производстве	
	Топлива дизельного	Реактивного топлива Т-6
Давление на входе в блок, МПа, не менее	28	28
Температура в реакционной колонне (по максимальной точке), °С	380-400	410-415
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,3-1,0	0,3-0,5
Кратность циркуляции, газ (циркуляционный+холодный):сырье, не менее, мм ³ /м ³	1200:1	2000:1
Содержание водорода в циркуляционном газе, % об., не менее	75	75

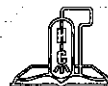


Таблица 4.33
Основные показатели качества дизельных топлив, получаемых по технологиям глубокого гидрирования

Наименование показателя	Технические требования ГОСТ Р 52368 (ЕН 590:2004)	Базовая основа	
		Для умеренного климата (Сорт С)	Для арктического климата (Класс 4)
Цетановое число	Для умеренного климата	Не менее 51,0	-
	Для арктического климата	Не менее 47,0	44,0
	Для умеренного климата	839	-
	Для арктического климата	-	840
Ароматические углеводороды, % (по массе)	-	7,6	1,0
Полициклические ароматические углеводороды, % (по массе)	Не более 11	0,7	Менее 0,1
Содержание серы, мг/кг	Не более 350	Менее 5	Менее 5
	Не более 50		
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Выше 55	71	63
Коксуемость 10%-ного остатка разгонки, % (по массе)	Не более 0,30	Менее 0,01	Менее 0,01
Температура помутнения, °С	Для умеренного климата	-6	-
	Для арктического климата	-	-47
	Для умеренного климата	-9	-
	Для арктического климата	-	-48
Предельная температура фильтруемости, °С	Для умеренного климата	350	-
	Для арктического климата	-	100

Фракционный состав:
- 95% (по объему) перегоняется при температуре, °С
- до температуры 340°С, % (по объему)



4.3.6. ГИДРООЧИСТКА КЕРОСИНОВЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ [50, 51, 52, 53]

Процесс предназначен для улучшения эксплуатационных свойств керосинов за счет снижения содержания в них сернистых, олефиновых соединений и других примесей; при этом повышается термическая стабильность, улучшаются характеристики сгорания, стабильность цвета и др.

Совершенно очевидна необходимость удовлетворения всех требуемых эксплуатационных характеристик керосинов, обеспечивающих бесперебойную работу авиационных и ракетных двигателей. К числу важнейших из них относятся: теплота сгорания, плотность, термическая стабильность, противоизносные и низкотемпературные свойства, нагарообразование и др.

В зависимости от вида получаемого товарного топлива процессу гидроочистки керосинов подвергают фракции с различными пределами кипения: 130-230, 140-240, 160-240, 170-280, 195-315°C. Наиболее массовое товарное топливо – это фракции прямой перегонки нефтей 130-240 и 140-230°C, поэтому процесс гидроочистки керосинов будет рассмотрен ниже применительно к переработке данных фракций.

Процесс гидроочистки позволяет получать термостабильное топливо «РТ» после введения антиокислительной, противоизносной и антистатической присадок. Возможно также производить смесевое топливо ТС-1 путем компаундирования гидроочищенного (80-95% масс.) и исходного компонентов (5-20% масс.).

Гидроочистка керосиновых фракций может проводиться на установках для гидроочистки бензиновых и дизельных фракций или на специальных установках мощностью 600 тыс. т в год. Блок мощностью 600 тыс. т в год для очистки керосиновой фракции наряду с блоком очистки дизельной фракции мощностью 2000 тыс. т в год входит в состав комбинированной установки ЛК-6У для переработки 6000 тыс. т в год нефти (в нее входит также блок атмосферной перегонки нефти мощностью 6000 тыс. т в год). Имеются также специализированные установки гидроочистки реактивного топлива типа Л-24-9РТ. Гидроочистка керосиновых дистиллятов проводится при температуре 280-360°C, давлении 2,5-3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 2,5-10,0 час⁻¹, кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью 100-300 нм³/м³. В зависимости от характеристики сырья выход стабильного керосина составляет 96-97% от сырья.

В таблице 4.34 представлены свойства очищенных керосиновых фракций, полученных из нефтей с различным содержанием серы.

В отдельных случаях может применяться т.н. «мягкий» режим гидроочистки – при пониженных температурах и давлении. Указанный режим, способствуя удалению из керосинового дистиллята наиболее агрессивных сернистых соединений, сохраняет в его составе сернистые соединения нейтрального характера.

«Мягкий» режим позволяет получить топливо «РТ» с высокой термоокислительной стабильностью и низким общим содержанием сернистых соединений. Такое топливо характеризуется более высокими противо-



Таблица 4.34

**Свойства очищенных керосиновых фракций,
полученных из нефтей с различным содержанием серы**

Показатели	Керосиновые фракции при переработке нефти		
	малосер- нистой	серни- стой	высоко- сернистой
Плотность при 20°C, кг/м ³	777	777	778
Фракционный состав, °C:			
Н.к.	135	120	140
10% (об.)	140	138	159
50% (об.)	179	172	180
90% (об.)	213	212	210
98% (об.)	229	225	240
Вязкость (20°C) $\eta \cdot 10^6$, м ² /с	1,37	1,28	1,38
Высота некоптящего пламени, мм	26,0	≥25	-
Температура, °C:			
вспышки	28,0	28,0	28,0
начала кристаллизации	-62	-60	-60
Йодное число, г I ₂ на 100 г сырья	0,1	0,5	0,5
Содержание фактических смол, мг на 100 мл сырья	1,0	≤4	4
Содержание, % (масс.):			
ароматических углеводородов	17,5	17,0	18,5
серы общей	0,02	≤0,1	≤0,1
серы меркаптановой	Отсут.	≤0,001	≤0,001
Теплота сгорания низшая, кДж/кг	43300	43100	43100
Термическая стабильность, мг на 100 мл сырья	3,0	3,0	3,0
Люминотермическое число	60	60	60

износными свойствами, чем топливо, полученное в стандартном режиме гидроочистки. Данный вид топлива «РТ» может производиться без введения противоизносной присадки.

4.3.7. ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ [53, 54, 55, 56, 57]

Вакуумные дистилляты – традиционное сырье для процесса каталитического крекинга, гидрокрекинга и производства масел. Качество вакуумных дистиллятов определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Вакуумные дистилляты 350-500°C содержат незначительное количество металлоорганических соединений и асфальтенов. Их коксуемость составляет 0,1-0,2% масс.; влияние содержащихся в сырье металлов, азотистых соединений и серы проявляется в снижении активности работы катализатора из-за отложения кокса и необратимого отравления металлами.

Результаты работ установки каталитического крекинга в значительной мере зависят от характера сырья, подвергнутого гидроочистке. Зна-



чительно изменяется углеводородный состав гидроочищенного сырья каталитического крекинга – уменьшается количество полициклических ароматических углеводородов, возрастает содержание моноциклических нафтеновых и ароматических углеводородов и резко снижается содержание смол и асфальтенов. Наибольший эффект достигается при гидрировании сырья с высоким содержанием серы, азота, ароматических углеводородов, коксообразующих компонентов и металлоорганических соединений, например, при гидроочистке высокосернистых газойлей. В результате гидроочистки сырья с высоким содержанием азот- и металлоорганических соединений стабильность работы катализатора крекинга значительно возрастает.

Процесс гидроочистки обычно проводят на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторах. Глубина гидрирования серо- и азотсодержащих соединений при переработке фракций 300-500°C в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора выше соответственно на 5-10% и 20-25%, чем в присутствии алюмокобальтмолибденового.

В обычных условиях гидроочистки вакуумных дистиллятов западно-сибирской нефти (давление 5 МПа, температура 350-400°C, объемная скорость подачи сырья – 1,0-2,2 час⁻¹) среднее уменьшение содержания вредных компонентов составляет, % масс.: серы – 60-80, азота – 15-25, кокса (по Конрадсону) – 40-50, тяжелых металлов – 60-70, ароматических углеводородов – 10-20.

Ниже приведены данные по влиянию степени гидроочистки сырья на результаты каталитического крекинга, полученные на промышленной установке. Эти данные подтверждают, что применение обессеренного сырья обеспечивает при крекинге не только увеличение выхода бензина и фракции C₃-C₄ при снижении выхода кокса, но также способствует существенному снижению содержания серы во всех получаемых продуктах [2].

Последующее облагораживание бензинового дистиллята и легкого газойля (компонента дизельного топлива) существенно облегчается. Одновременно заметно улучшаются экологические условия эксплуатации установок каталитического крекинга – вследствие уменьшения образования SO_x.

Таблица 4.35

**Влияние обессеривания на свойства
вакуумного дистиллята – сырья ККФ**

Показатель	Неочищенное сырье	Глубина обессеривания		
		90%	98%	99%
Рабочее давление, МПа	-	6,2	6,9	6,9
Расход водорода, масс. %	0	0,51	0,74	0,94
Свойства сырья:				
Плотность, кг/м ³	930,9	913,5	905,8	893,4
Сера, масс. %	2,6	0,25	0,06	0,02
Азот, млн ⁻¹	880	500	450	400
Коксуемость, масс. %	0,4	0,25	0,1	0,1
Металлы (Ni+V), млн ⁻¹	1	<1	<1	<1



Таблица 4.36

Влияние гидроочистки сырья на показатели работы установки ККФ

Показатель	Неочищенное сырье	Глубина обессеривания		
		90%	98%	99%
Выход, масс., %				
H ₂ S	1,1	0,1	0,0	0,0
C ₁ +C ₂	3,3	3,5	3,2	2,8
C ₃ +C ₄	16,3	17,6	18,7	19,9
Бензин	48,3	51,5	52,5	53,5
Легкий газойль	16,7	15,7	15,0	14,0
Тяжелый газойль	9,0	6,6	5,9	5,2
Кокс	5,4	5,0	4,7	4,4
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0
Конверсия, % об.	74,3	77,7	79,1	80,8
Основные свойства продукта:				
Бензин, О.Ч. _{им}	93,2	93,0	92,9	92,7
Бензин, О.Ч. _{нм}	80,5	80,8	81,1	81,0
Легкий газойль, цетановый индекс	25,7	25,7	26,4	26,5
Массовая доля серы в продукте, млн ⁻¹ :				
H ₂ S	10066	753	188	94
Бензин	3600	225	55	18
Легкий газойль	29700	3400	900	300
Тяжелый газойль	57800	11000	3000	1100
Кокс	30300	5700	1554	516
SO _x , млн ⁻¹ (объемная доля)	2030	410	120	42

В таблице 4.37 представлены некоторые результаты процесса гидроочистки утяжеленного вакуумного дистиллята, достигнутые на отечественных НПЗ к началу XXI века. Типичное остаточное содержание серы при использовании катализаторов гидроочистки третьего поколения составляет 0,3-0,5% масс. С использованием катализаторов гидроочистки четвертого поколения разработана технология глубокой гидроочистки утяжеленного сернистого сырья для действующих комплексов КТ-1 и установок Г-43-107, а также нового поколения специализированных установок гидроочистки сырья каталитического крекинга. Технология переработки тяжелого сырья под давлением 5 МПа на входе в реактор обеспечивает остаточное содержание серы в сырье каталитического крекинга не более 0,2-0,3% масс. при остальных проектных условиях работы указанных комплексов (температуре 340-380°C, объемной скорости подачи сырья 1-1,5 ч⁻¹, соотношение ЦВСГ: сырье 400-50 нм³/м³). Следовательно, она легко осуществима на указанных комплексах практически без реконструкции.

Наиболее высокие показатели достигнуты с использованием зарубежных катализаторов. Так, катализаторы «Халдор Топсое» в настоящее время эксплуатируются на промышленных установках Г-43-107 и КТ-1/1 Московского, Лисичанского, Мажейского НПЗ. Лучшие результаты показывают катализаторы фирмы «Халдор Топсое», которые при переработке утяжеленного вакуумного дистиллята с концом кипения 560°C на секции 100 установки КТ-1/1 при общем давлении 5 МПа, температуре 360°C и проектной загрузке сырьем обеспечивают снижение содержания



Итоги промышленного освоения процесса гидроочистки утяжеленного вакуумного дистиллята
на НПЗ России и стран СНГ [54]

Таблица 4.37

Показатели	Мажекайский НПЗ, установка КТ-1/1			Исходное сырье										Ангарский НПЗ, установка Л-24-6 90-е годы
	1991-1998 г.	1999-2001 г.	2002 г.	Московский НПЗ, установка Г-43-107 1982-2002 г.	Уфимский НПЗ, установка Г-43-107 1987-2002 г.	Омский НПЗ, установка КТ-1 1989-2002 г.	Павлодарский НПЗ, установка КТ-1 1984-2000 г.	«Уфанефтехим», установка Л-24-5 1998-2000 г.						
Пределы выкипания Коксуемость, % масс. Содержание серы, % масс.	300-560 0,2-0,3 1,2-1,5	300-560 До 0,3 1,3-1,6	300-560 До 0,3-0,4 До 1,6	300-540 0,3 1,2-1,8	300-540 0,3-0,4 До 2-2,3	300-540 0,3-0,4 1,2-1,4	300-520 0,3 1,2-1,4	300-540 0,3 До 1,5-1,2					300-520 0,3 До 1,1-1,3	
	Гидроочищенное сырье каталитического крекинга													
	Выход на сырье, % масс.	84-88	85-87	85-89	Более 90	85-90	84-89	Более 85	Более 90				Более 90	
Коксуемость, % масс.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1				0,1		
Содержание серы, % масс.	0,3-0,4	0,25	0,06	0,5-0,7	0,3-0,4	0,3-0,4	0,3-0,5	0,5				0,5		
Технологический режим														
Общее давление, Мпа	4	4	5	3-3,5	4-4,2	4	4	3,5-4				3,5		
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,8-1,3	0,8-1,3	До 1,3	0,7-1,0	0,8-1,1	0,7-1	0,6-0,9	2,5				До 2,5		
Температура, °С	340-380	340-370	350	350-370	350-380	345-400	350-380	380				375		
Кратность циркуляции ВСГ/сырье, м ³ /м ³	400-500	400-500	400-500	500	500	500	400-600	400				400		
Катализаторы														
Фирма	Россия ГП-534	Акзо-Нобель	Халдор-Топсое	Россия: ГС-168Ш, ГКД-205, Акзо-Нобель	Россия, ГП-497Т, «Катахим»	Россия: ГП-534, Акзо-Нобель	Россия: ГП-534	Россия: ГС-168Ш, «Катахим»				Россия: тип ГКД-205		
Длительность цикла до регенерации, лет	4	3	-	2	3	3	3	3				2-3		
Срок службы, лет	7	3	-	До 5-7	До 5-7	До 5-7	До 5-6	Свыше 5				Свыше 5		
Число регенераций	2	1	-	3	-	-	-	-				-		



серы в сырье каталитического крекинга до 500-1000 ppm. Отечественные катализаторы четвертого поколения по своим свойствам приближаются к катализаторам фирм «БАСФ», «Халдор Топсое» и др. – рис. 4.4.

Снизить остаточное содержание серы до уровня менее 500 ppm возможно с использованием отечественных катализаторов за счет повышения давления до 7 МПа и более и за счет снижения объемной скорости подачи сырья (рис. 4.5 и 4.6).

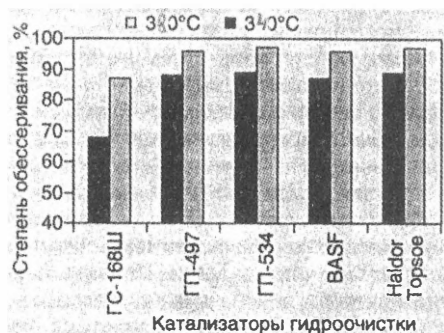


Рисунок 4.4. Сопоставление гидрообессеривающей активности катализаторов в процессе гидроочистки вакуумного дистиллята фр. 350-560°C (условия гидроочистки: общее давление 5 МПа, объемная скорость 1 ч^{-1} , кратность циркуляции ВСГ $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$)



Рисунок 4.5. Влияние общего давления на глубину обессеривания (1) и деазотирования (2) вакуумного дистиллята – фракции 350-560°C (объемная скорость подачи сырья 1 ч^{-1} , температура 380°C, кратность циркуляции ВСГ $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

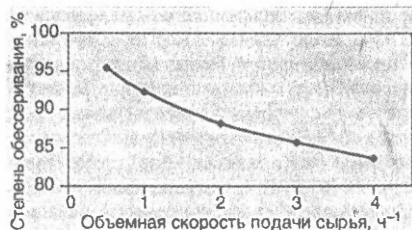


Рисунок 4.6. Влияние объемной скорости подачи сырья на степень обессеривания вакуумного дистиллята – фракции 350-560°C (условия гидроочистки: температура 360°C, общее давление 5 МПа, кратность циркуляции ВСГ $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$)



Учитывая ближайшие перспективы дальнейшего снижения содержания серы в товарном автобензине до 50 и 10 ppm, процесс гидроочистки для каталитического крекинга будет вестись еще в более жестких условиях с использованием эффективных катализаторов гидрообессеривания и деазотирования. Это потребует дополнительных исследований от разработчиков и изготовителей катализаторов, организации очистки сырья каталитического крекинга под более высоким давлением, чем применяющееся в настоящее время на секциях гидроочистки комплексов КТ-1 и Г-43-107.

4.3.8. ГИДРИРОВАНИЕ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ТОПЛИВ [27, 58, 59, 60, 61]

В нашей стране широко освоено производство реактивных топлив ТС-1 и РТ. Для сверхзвуковой авиации требуется топливо более высокой плотности, такое как Т-8В (не менее 800 кг/м³) и Т-6 (не менее 840 кг/м³).

Эти топлива должны содержать умеренные количества ароматических углеводородов: соответственно до 22% масс. и до 10% масс. (ГОСТ 12808-89) при температуре начала кристаллизации соответственно не выше -50°C и не выше -60°C.

Представляет также интерес вариант получения топлива Т-6 по ТУ 88.401427-88 (содержание ароматических углеводородов: 20-22% масс., температура начала кристаллизации -55°C), что позволило бы значительно расширить ресурсы для его выработки.

Существующее производство топлива Т-6 (гидрированием каталитических газойлей при давлении 30 МПа) базируется на использовании уникального оборудования и может быть усовершенствовано в направлении снижения давления.

Исследование керосиновых фракций ряда нефтей и анализ литературных источников позволяют сформулировать требования к углеводородному составу топлив Т-8В и Т-6. Требуемое качество топлива Т-8В (на примере фр. 165-250°C) обеспечивается в узком диапазоне концентраций углеводородов: парафиновых – 42-52%, в т.ч. нормального строения – 3-8%, нафтеновых – 27-37%, ароматических – 16-22% масс. (табл. 4.38).

Для топлива Т-6 (на примере фр. 195-310°C) сформулированы требования в двух вариантах: по ГОСТ 12308-89 и по ТУ 38.401427-83 (массовая доля ароматических углеводородов соответственно до 10% и 20-22%). Увеличение доли ароматических углеводородов в топливах Т-8В и Т-6 свыше заданных значений приводит к снижению люминесметрического числа (и низшей теплоты сгорания), а также возрастанию плотности. Повышение доли парафиновых углеводородов способствует снижению плотности топлив и ухудшению их низкотемпературных свойств.

Исходя из этого, как основным реакциям, формирующим качество топлив Т-8В и Т-6, следует отнести деароматизацию и депарафинизацию, позволяющие сконцентрировать в топливе наиболее желательные компоненты, т.е. нафтеновые углеводороды. Исследования ОАО «ВНИИНП» показали возможность проведения процесса гидрообессеривания керосиновых дистилятов с частичным гидрированием нафталиновых углеводородов на обычных катализаторах гидроочистки.



Таблица 4.38

Характеристика керосиновых фракций – сырья для производства реактивных топлив

Показатели	Топливо Т-8В, ГОСТ 12308-89	Фр. 165-250°С			Фр. 195-310°С			Трицко-анастасиевской нефти
		Западносибирской нефти		Сахалинской нефти	Топливо Т-6		Западносибирской нефти	
Физико-химические свойства	Топливо Т-8В, ГОСТ 12308-89	парафинистой нефти	нафтеновой нефти	Сахалинской нефти	ГОСТ 12308-89	ТУ 38.401427-83	Западносибирской нефти	Трицко-анастасиевской нефти
Плотность при 20°С, кг/м³	Не менее 800	796-797	800-802	806-808	Не менее 840	Не менее 840	833	855-856
Температура начала кристаллизации, °С	Не выше -50	-48÷-49	-51÷-52	-56÷-58	Не выше -60	Не выше -55	-35	-60
Массовая доля ароматических углеводородов, %	Не более 22	19-20	19-22	28-29	Не более 10	20-22	24	20-23,5
Массовая доля нафтеновых углеводородов, %	Не более 2,0	3,5-4,0	2,8-3,5	4,0-4,5	Не более 0,5	Не более 4,0	4,5-5,0	5,0-6,0
Люминометрическое число	Не ниже 50	51-54	50-52	43-45	Не ниже 45	не ниже 35	42	34-36
Углеводородный состав, % масс. (масс-спектральный метод)	Рекомендуемые пределы				Рекомендуемые пределы			
1. Парафиновые, в т.ч. n-парафиновые	42-52 3-8	57,0 11,0	44,5 6,0	37,0 3,0	15-28 Не более 2	20-30 Не более 3	40,0 13,0	22,0 До 2,0
2. Нафтеновые	27-37	24,5	33,5	35,0	67-75	50-60	37,0	56,0
3. Ароматические	16-22	18,5	22,0	28,0	6-10	15-25	23,0	22,0



При использовании дистиллята западно-сибирской нафтеновой нефти – фр.165-250°C – в целях получения топлива Т-8В гидрирование нафталиновых углеводородов до остаточного содержания менее 2% масс. обеспечивается при давлении 3,5-4,0 МПа в интервале объемных скоростей 2-8 час⁻¹ (температура 340-360°C); при повышении объемной скорости до 10 час⁻¹ требуется увеличение общего давления до 4,5-5,0 МПа (табл. 4.39).

Таблица 4.39

Результаты гидрообессеривания с частичным гидрированием нафталиновых углеводородов фр. 165-250°C западно-сибирской нефти и фр. 195-310°C троицко-анастасиевской нефти.

Температура – 340°C, давление – 3,5-4,0 МПа.

(В скобках указано значение, полученное при давлении 4,5-5,0 МПа)

Показатели	Сырье	Объемная скорость подача сырья, час ⁻¹			
		2	4	8	10
	Фр.165-250°C западно-сибирской нефти				
Массовая доля ароматических углеводородов, %	21	20	20	21	21
В т.ч. нафталиновых	3,5	0,8 (0,7)	1,1 (0,9)	1,6 (1,2)	2,2 (1,7)
	Фр.195-310°C троицко-анастасиевской нефти				
Массовая доля ароматических углеводородов, %	23,5	22	22	23	23
В т.ч. нафталиновых	5,4	3,6 (3,0)	4,0 (3,5)	4,4 (3,8)	4,5 (4,0)

Топливо Т-6 указанным методом может быть получено лишь из дистиллятов нафтенowych нефтей и только по ТУ 38.401427-83, т.е. с содержанием ароматических углеводородов 20-22% масс. Максимально допустимой объемной скоростью подачи сырья в данном случае является 2 час⁻¹ (давление 3,5-4,0 МПа) и 4 час⁻¹ (давление 4,5-5,0 МПа). Общее содержание ароматических углеводородов снижается при этом в среднем на 1% масс.

Для более глубоких вариантов гидрирования сопоставлены промышленные никельвольфрамовые сульфидные катализаторы (8376 и НВС-А) и специально разработанные никельмолибденовые катализаторы 269 и 269М (табл. 4.40). Последние перед испытаниями подвергались сульфидированию сернистым сырьем.

Катализаторы 269 и 269М характеризуются более высокой деароматизирующей активностью, обеспечивая степень гидрирования ароматических углеводородов при давлении 5 МПа на уровне 30-40% против 20-25% для контактов 8376 и НВС-А (сырье-троицко-анастасиевский дистиллят).



Таблица 4.40

Характеристика катализаторов деароматизации керосиновых фракций

Химический состав, % масс.	8376	НВС-А	№ 269	№ 269М	ГТ-15
Оксид никеля	-	-	20	30	-
Оксид молибдена	-	-	40	60	-
Сульфид никеля	4,5	24,0	-	-	-
Сульфид вольфрама	25,0	36,0	-	-	-
Оксид алюминия	70,5	40	40	10	Цеолит NaY
Палладий	-	-	-	-	1.8

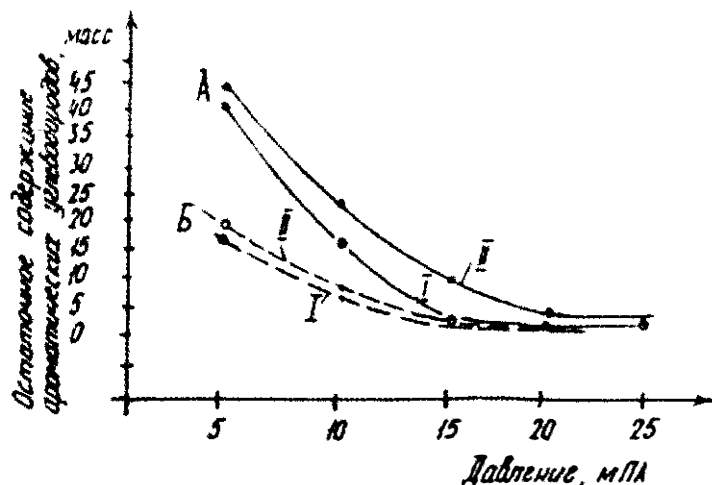


Рисунок 4.7. Влияние давления водорода на содержание ароматических углеводородов в каталитическом газойле (А) и дистиллате троицко-анастасиевской нефти (Б)
I – катализатор № 269, осерненный, II – катализатор НВС-А

Однако остаточного содержания ароматических углеводородов менее 10% масс. при этом не достигается. Повышение давления до 15 МПа (рис.4.7) инициирует реакции деароматизации. Опережающим образом ускоряется превращение ароматических углеводородов каталитического газойля, содержащего более высокие концентрации би- и полициклических структур. Использование катализаторов в восстановленной форме: ГТ-15 (палладиевый) и № 269 при давлении 4-5 МПа позволяет активизировать реакции деароматизации сырья при условии использования гидроочищенных дистиллятов, содержащих не более 0,005 % масс. серы.

Наиболее глубокое гидрирование фр. 195-310°С троицко-анастасиевской нефти на катализаторе ГТ-15 имеет место при 300°С; катализатор № 269 проявляет в этих условиях меньшую активность (табл. 4.41). В обоих случаях достигается остаточное содержание ароматических углеводородов в катализате менее 10% масс.



Таким образом, среди испытуемых катализаторов наиболее активными при переработке сернистого сырья является № 269М и № 269, при переработке обогащенного сырья – ГТ-15.

Таблица 4.41

Результаты деароматизации гидроочищенных фр. 195-310°С троичко-анастасиевской нефти (I) и легкого газойля каталитического крекинга (II) при 5 МПа (температура – 300°С, объемная скорость подачи сырья – 1,0 час⁻¹, соотношение водород/сырье – 1000 нм³/м³)

Катализатор	I			II		
	Сырье	ГТ-15	№ 269	Сырье	ГТ-15	№ 269
Массовая доля ароматических углеводородов, % масс.	22,0	5,5	7,0	51,0	8,5	10,0
в т.ч. нафталиновых	4,0	Менее 0,5	Менее 0,5	12,0	Менее 0,5	Менее 0,5

Исходя из этого, процесс деароматизации с получением топлива Т-6 по ГОСТ 12308-89 может быть осуществлен по двум вариантам:

- для газойлей каталитического крекинга – методом гидрирования при давлении до 15 МПа на катализаторе № 269;
- для прямогонных видов сырья – методом двухступенчатого обогащения (гидроочистка-гидрирование) при давлении до 5 МПа на катализаторе ГТ-15.

Отмечена различная селективность катализаторов ГТ-15 и №269 (табл. 4.42). Так, последний обеспечивает большую степень превращения би- и полициклических ароматических углеводородов, а также тетралинов и инданов, что приводит к повышенному содержанию бициклических наftenовых углеводородов в продуктах реакции (32,5% на катализаторе № 269 и 2,5% на катализаторе ГТ-15).

Таблица 4.42

**Углеводородный состав продуктов деароматизации керосиновой фракции троичко-анастасиевской нефти
Температура – 330°С, объемная скорость подачи сырья – 2 час⁻¹,
соотношение Н₂/сырье – 1000 нм³/м³**

Углеводороды	Сырье, % масс.	Гидрогенизат	
		Катализатор ГТ-15	Катализатор № 269
1. Парафиновые	22,0	27,0	24,5
2. Наftenовые, в т.ч. моноклические бициклические трициклические	56,0 31,0 20,0 5,0	63,0 35,5 26,5 1,0	67,0 34,0 32,5 0,5
3. Ароматические и наftenо-ароматические, в т.ч. моноклические бициклические инданы и тетралины динаftenбензолы	22,0 10,0 5,0 5,0 2,0	10,0 6,3 1,0 2,2 0,5	8,5 7,0 0,2 1,0 0,3
Всего:	100,0	100,0	100,0



В ряде случаев для улучшения низкотемпературных свойств топлив Т-8В и Т-6 требуется удалить из исходных дистиллятов парафиновые углеводороды нормального строения. Последнее достигается использованием стадии каталитической депарафинизации с применением цеолит-содержащих катализаторов. ОАО «ВНИИНП» осуществлено сопоставление катализаторов депарафинизации СГК-1 и БФК-70, а также системы СГК-1 и ГТ-15 (табл. 4.43).

Так, для производства топлива Т-8В, установлено, что в присутствии катализатора СГК-1 в существенной мере протекают реакции деструкции n-парафиновых углеводородов. Последнее приводит к повышению плотности продукта: от 797 до 806-808 кг/м³ и снижению температуры начала кристаллизации от -48 до -60°C. Происходит концентрирование в топливной фракции ароматических углеводородов (от 19-21% до 24-25% масс.), в т.ч. нафталиновых (до 4,5% масс.). Использование катализатора БФК-70, характеризующегося повышенным содержанием гидрирующих компонентов, способствует снижению содержания нафталиновых углеводородов (до 1,8-2,0% масс.) и меньшему возрастанию плотности продукта (до 803-804 кг/м³).

Таблица 4.43

**Результаты процесса гидродепарафинизации и деароматизации
фр. 165-250°C западно-сибирской нефти
(для получения топлива Т-8В).
Температура – 340°C, давление – 4 МПа,
соотношение водород/сырье – 1000 нм³/м³**

Показатели	Сырье, Фр. 165- 250°С западно- сибирской нефти	Катализа- тор СГК-I		Катализа- тор БФК-70		Катализатор СГК-1 (75%) ГТ-15 (25%)	
		Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹					
		2	4	2	4	2	4
Плотность при 20°С, г/м ³	797	808	806	804	803	803	802
Температура начала кристаллиза- ции, °С	-48	-60	-60	-60	-60	-60	-60
Массовая доля ароматических углеводородов, %	19-21	25,0	24,0	23,5	22,0	20,0	19,0
в т.ч. нафталиновых (УФ-методом)	3,5	4,5	4,0	2,0	1,8	1,0	1,2
Выход, % масс.: - реактивного топлива - углеводо- родного газа и бензина	-	89,0	92,0	91,0	92,5	91,5	93,0
	-	11,0	8,0	9,0	7,5	8,5	7,0



Применение загрузки катализаторов СГК-1÷ГТ-15 в еще большей степени стимулирует реакции гидрирования ароматических углеводородов, приводящие к достижению содержания нафталиновых углеводородов 1,0-1,2% масс. Разделение процесса на две стадии применительно к тяжелым керосино-газойлевым фракциям западно-сибирской нефти для получения топлива Т-6 по ГОСТ 12308-89 показывает возможность его производства при условии более полного превращения как парафиновых, так и ароматических углеводородов (табл. 4.44).

Таблица 4.44

Результаты процесса гидродепарафинизации и деароматизации фр.195-310°C западно-сибирской нефти для получения топлива Т-6. Система катализаторов: СГК-1 (75%) и ГТ-15 (25%); температура – 340°C. давление – 4 МПа, соотношение водород/сырье – 1000 нм³/м³

Показатели	Сырье	Топливо по ГОСТ 12308-89	Топливо по ТУ 38.401427-83
Плотность при 20°C, г/м ³	833,0	840,0	841,0
Температура начала кристаллизации, °C	-35	-60	-55
Массовая доля ароматических углеводородов, %	24	9	20
в т.ч. нафталиновых (УФ-методом)	5,0	0,5	3,5
Выход, % масс.:			
- реактивного топлива	-	61	77
- углеводородного газа и бензина	-	39	23

Получение топлива Т-6 по ТУ 38.401427-83 требует меньшей степени удаления нормальных парафиновых и ароматических углеводородов, т.е. снижения температуры начала кристаллизации от -35° до -55°C и содержания ароматических углеводородов от 24% до 20% масс.

Определены условия процесса гидродепарафинизации – гидрирования (загрузка катализаторов: СГК-1 – 75% и ГТ-15 – 25%), давление – 4 МПа, температура – 300-340°C, объемная скорость подачи сырья – 1,0-1,5 час⁻¹, соотношение водород:сырье – 1000 нм³/м³ в случае получения топлива Т-6 по ГОСТ 12308-89, и те же параметры, но при объемной скорости подачи сырья 2,5-3,0 час⁻¹ при получении топлива по ТУ 38.401427-83.

Описанные выше технологии могут быть реализованы в промышленности при наличии потребности в топливах Т-8В и Т-6.

Некоторые варианты производства указанных топлив при умеренных давлениях водорода прошли промышленную проверку. В частности, гидроочистка с частичным гидрированием нафталиновых углеводородов для получения топлива Т-8В проверена на установке ЛК-6У с ОАО «Ачинский НПЗ». Отработаны два варианта технологии: при давлении 3 МПа и объемной скорости подачи сырья до 7,5 час⁻¹ и при давлении 4 МПа и объемной скорости подачи сырья до 10 час⁻¹. Процесс обеспечивает производство товарного топлива Т-8В из керосинового дистиллята – фр.165-250°C западно-сибирской нефти (табл. 4.45).



Таблица 4.45

**Показатели процесса гидрооблагораживания дистиллятов
при производстве топлив Т-8В и Т-6 в промышленных условиях**

Показатели	Топливо Т-8В		Топливо Т-6	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт
Условия процесса: давление, МПа температура, °С объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹ соотношение водород/сырье, нм ³ /м ³	3,0-4,0 320 – 350 7,5-10,0 220 – 250		3,5-4,0 360 – 385 1,5 – 2,0 400-600	
Выход топлива, % масс. к сырью	97 – 98		94 – 95	
Качество сырья и продуктов				
Плотность при 20°С, кг/м ³	800-802	800-802	850-855	850-855
Содержание серы, % масс.	0,12	менее 0,02	менее 0,09	менее 0,02
Массовая доля ароматических углеводородов, %	20-21	19-20	20-23	20-22
Массовая доля нафталиновых углеводородов, %	2,6-3,5	1,8-1,5	5,0-6,0	8,5-4,0
Термическая стабильность в статических условиях при 150°С в течение 5ч - концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива	5-7	0	8-10	0,9-1,3
Люминометрическое число	50-51	51-52	34-36	35-38

4.3.9. ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ БЕНЗИНА [2, 62, 63, 64, 65]

В связи с ограничением содержания бензола в товарных автобензинах по стандарту Евро – не более 1% масс., требуется удалять последний из бензолсодержащих фракций каталитического риформинга.

Снижение содержания бензола может быть достигнуто путем гидрирования указанных фракций на платиновых катализаторах до остаточного содержания бензола менее 0,1% масс. При этом образуется циклогексан, имеющий октановое число смешения 110 по исследовательскому методу (октановое число «чистого» циклогексана-83). Для бензола указанные значения составляют соответственно 99 и 113. Таким образом, процесс гидрирования легких фракции риформатов не приводит к уменьшению октанового числа последних.

При гидрировании фракции Н.К.-90°С риформата в интервале температур 150-350°С (давление – 3 МПа, объемная скорость подачи сырья – 1,5 час⁻¹, соотношение водород/сырье – 1000 нл/л) отмечено, что при 200°С и выше имеет место глубокое превращение бензола в циклогексан без изомеризации в метилциклопентан. Октановые числа сырья и катализатора практически одинаковы (77 по исслед. методу) (табл. 4.46). Реакция гидрирования бензола сопровождается алкилированием обра-



зующегося циклогексана до метилциклогексана и его частичной изомеризацией в этилциклопентан и диметилциклопентан.

Компаундирование гидрированной фракции (фр. Н.К.-90°C) с тяжелым катализатором риформинга (фр. 90-180°C) и головной прямогонной фракцией (фр. Н.К.-90°C) (октановые числа соответственно 77, 98 и 68 по исследовательскому методу) позволяет получать автобензин с октановым числом от 91 до 96 И.М. при минимальном содержании бензола в продукте (табл.4.47).

Таблица 4.46

Результаты гидрирования фракции Н.К.-90°C риформата

Показатели	Исходное сырье	Катализатор, полученный при температуре, °C		
		150	200	350
1. Содержание углеводородов, % масс.:	66,9	68,8	67,6	67,6
1.1. Парафиновых	8,9	9,0	32,3	32,0
1.2. Нафтеновых, в т.ч.:				
метилциклопентана	4,3	4,3	4,2	4,3
циклогексана	-	0,3	20,8	20,6
этилциклопентана (+метилциклогексана и диметилциклопентана)	4,6	4,4	7,3	7,1
1.3. Ароматических, в т.ч.:				
бензола	24,2	24,2	од	0,4
толуола	23,1	23,1	0,05	0,3
	1,1	1,1	0,05	0,1
1.4. Октановое число, исследовательский метод	77,0	77,3	77,1	77,6
2. Материальный баланс % масс.				
Взято: сырье	-	-	100,00	100,00
водород	-	-	1,84	1,82
Получено: гидрогенизат	-	-	101,44	101,02
углеводородные газы (C ₁ -C ₄)	-	-	0,40	0,80

Таблица 4.47

Качество смесей фр. 90-180°C риформата (I) с гидрированной бензольной фракцией (Н.К.-90°C) риформата (II) и головной прямогонной фракцией (III)

Показатели	Смеси, % масс.			
	I- 80% II-20%	I- 60% II-20% III-20%	I- 70% II-20% III-10%	I- 75% II-20% III-5%
Содержание, % масс.:				
- бензола	Отсут.	0,32	0,16	0,08
- циклогексана	4,20	5,20	4,70	4,45
Октановое число, исследовательский метод	96,0	91,0	93,0	95,0

Сочетание процесса риформинга бензина с его гидроизомеризацией и гидрированием бензола (процесс «ригиз») обеспечивает получение



высокооктановых автобензинов с умеренным содержанием ароматических углеводородов. Этот процесс, предложенный М.А. Танатаровым и А.Ф. Ахметовым способствует существенному уменьшению вовлечения в высокооктановые бензины алкилатов, изомеризатов и МТБЭ.

За рубежом, (фирма «Lummus») разработан процесс «синсат» – гидрирования бензолсодержащих фракций без потери их октанового числа. Аналогичный процесс под названием «Бенфри» предложен французской фирмой «Ахепс».

Фирма «Олкат» (г. Санкт-Петербург) разработала процесс гидрирования бензольной фракции риформинга в сочетании с гидроизомеризацией образующегося циклогексана в метилциклопентан, что позволяет дополнительно повысить октановое число продукта на 2-3 пункта (процесс «Деболк») – табл. 4.48. Технологическая схема процесса отличается простотой оформления и может быть реализована на действующих НПЗ при минимальных затратах – рис. 4.8.

Таблица 4.48

Показатели процесса «Деболк» – гидроизомеризация бензолсодержащих фракций (цеолитсодержащий катализатор K-150Б)

Основные показатели	Фр. риформата		Фр. 75-85 °С прямогонная
	н.к.-85 °С	50-85 °С	
Температура, °С	270-280		270-280
Давление, МПа	1,5-3,0		2,0-3,0
Объемная скорость, ч ⁻¹	2,0-3,0		2,0
Остаточное содержание бензола, % об., не более	0,1		0,1
Прирост октанового числа C5+, ИОЧ	76→78	77→80	64→71
Выход гидроизомеризата C5+, % масс.	97	96	94

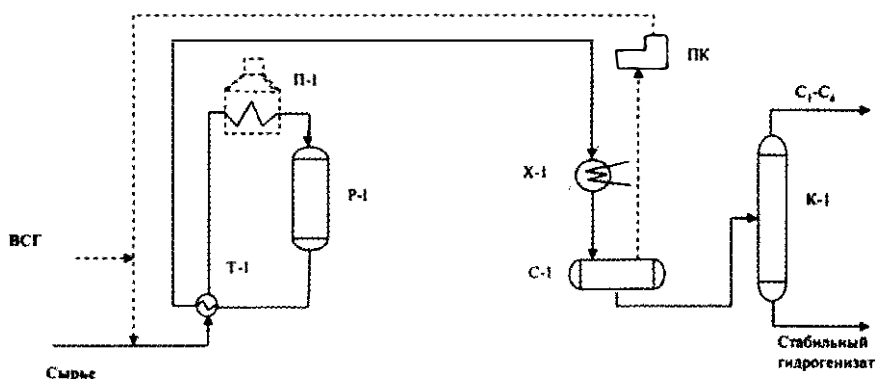


Рисунок 4.8. Принципиальная схема процесса «Деболк» для полного удаления бензола из риформата путем гидроизомеризации в метилциклопентан



4.3.10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ [7, 53, 66, 67, 68]

Гидрогенизационные установки облагораживания нефтяного сырья со стационарным катализатором имеют технологические схемы, мало отличающиеся друг от друга. Эти установки включают следующие блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, компрессорной, стабилизации гидрогенизата.

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов.

В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживается постоянное соотношение водород/сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качеств катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газовоздушную регенерацию катализаторов.

На промышленных гидрогенизационных установках применяется 2 способа сепарации ВСГ из газопродуктовой смеси: холодная (низкотемпературная) и горячая (высокотемпературная).

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций; она заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов гидроочистки, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячая сепарация ВСГ применяется преимущественно на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти: дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов и др. Газопродуктовая смесь после частичного охлаждения в теплообменниках поступает в горячий сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждаются до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее поступают в холодный сепаратор, где отбирается ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.

Схема холодной сепарации ВСГ, по сравнению с горячей, обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основным достоинством варианта горячей сепарации является меньший расход как тепла, так и холода.

Различие в применяемых на гидрогенизационных установках схемах стабилизации гидрогенизатов (отпаркой водяным паром при низком давлении или подогретым водородсодержащим газом при повышенном давлении, с подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или ребойлером) обуславливается фракционным составом сырья, ресурсами ВСГ и водяного пара и т.д.

На НПЗ применяют следующие два варианта регенерации насыщенного раствора моноэтаноламина – абсорбента сероочистки ВСГ от H_2S : непосредственно на самой установке гидрооблагораживания, либо централизованную регенерацию в общезаводском узле.

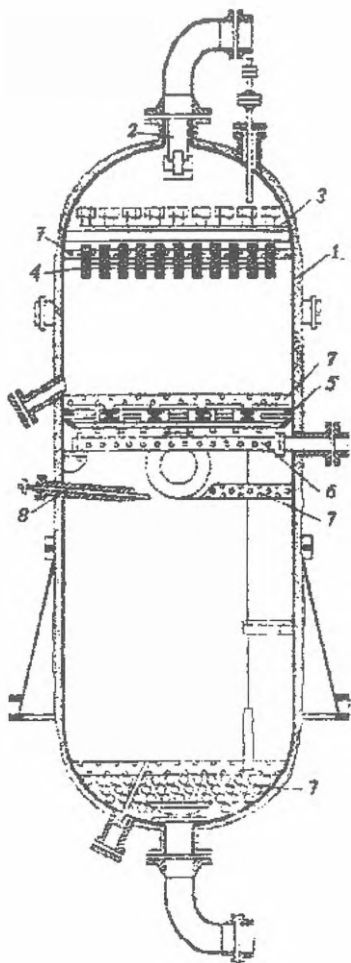


Рисунок 4.9. Реактор гидроочистки дизельного топлива:
1 – корпус; 2 – распределитель и гаситель потока;
3 – распределительная непровальная тарелка; 4 – фильтрующее устройство; 5 – опорная колосниковая решетка;
6 – коллектор ввода водорода;
7 – фарфоровые шары;
8 – термопара

Основным аппаратом гидрогенизационных установок является реактор со стационарным слоем катализатора.

На рис. 4.9 приведена конструкция двухсекционного реактора гидроочистки дизельного топлива. Он представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами.

Верхний слой катализатора засыпается на колосниковую решетку, а нижний – на фарфоровые шары, которыми заполняется сферическая часть нижнего днища. Для отвода избыточного тепла реакции под колосниковой решеткой вмонтирован коллектор для подачи холодного ВСГ.

Сырье, подаваемое через штуцер в верхнем днище, равномерно распределяется по всему сечению и сначала для задержания механических примесей проходит через фильтрующие устройства, состоящие из сетчатых корзин, погруженные в верхний слой катализатора. Промежутки между корзинами заполнены фарфоровыми шарами. Газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в обеих секциях и по штуцеру нижней секции выводится из реактора.

На рис. 4.10 показана принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельных фракций производительностью по сырью 900-1200 тыс. т в год. Установка состоит из двух параллельно работающих реакторных и стабилизационных блоков, а также из двух блоков очистки циркулирующего газа и газов стабилизации и блока регенерации раствора моноэтаноламина.

Реакторный блок. Сырье из резервуарного парка двумя потоками подается сырьевыми насосами через фильтры в два отдельно работающих реакторных блока. Количество подаваемого сырья необходимо поддерживать постоянным. На каждый блок подается циркулирующий водородсодержащий газ

компрессорами 2 и 23 через соответствующие сепараторы. Газосырьевая смесь раздельно двумя потоками со щитов смешения 1-го и 2-го блоков направляется в межтрубное пространство теплообменников, где нагре-



вается до 280-320°C отходящими из реакторов продуктами реакции, а затем, также параллельно, пройдя печи, смесь, нагретая до 360-385°C, поступает в реакторы, в которых происходит гидрообессеривание сырья. Температура смеси поддерживается автоматически с помощью регуляторов, клапаны которых расположены на линиях подачи топливного газа к форсункам печей.

Реакция гидроочистки экзотермична. Поэтому между первым и вторым по ходу реакторами подается часть холодного циркулирующего газа. Температура в верхних зонах реакторов поддерживается автоматически с помощью регуляторов температуры, клапаны которых установлены на линиях подачи холодного водородсодержащего газа в реакторы.

Из реакторов продукты реакции и циркулирующий газ, в котором содержится сероводород, с температурой 400-425°C, направляются двумя потоками в трубные пространства теплообменников, где, отдав тепло газосырьевой смеси, охлаждаются вначале до 160°C, а после холодильников до 40-50°C. Охлажденный продукт направляется в сепараторы высокого давления, включенные параллельно; из них неочищенный циркуляционный газ через щит сброса циркуляционного газа направляется в параллельно работающие абсорберы для очистки от сероводорода.

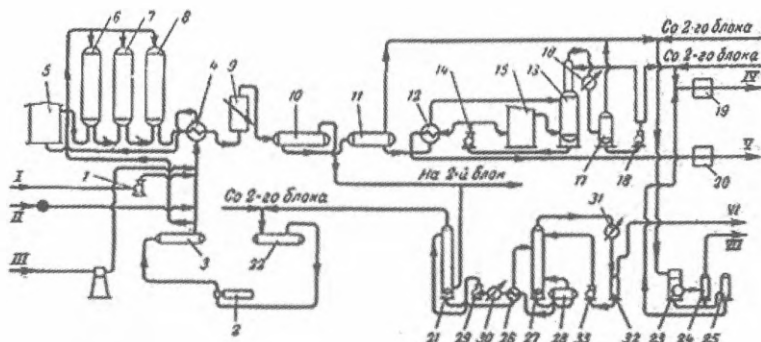
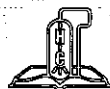


Рис.4.10. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки:

- 1, 14, 18, 29, 33 – насосы; 2, 23 – газовые компрессоры;
3, 10, 11, 17, 22, 24, 25, 32 – сепараторы; 4, 12, 26 – теплообменники;
5, 15 – трубчатые печи; 6, 7, 8 – реакторы; 9, 30 – холодильники;
13 – стабилизационная колонна; 16, 31 – конденсаторы-холодильники;
19 – блок зашелачивания бензина; 20 – блок зашелачивания дизельного топлива; 21 – абсорбер для очистки газа от сероводорода;
27 – отгонная колонна (десорбер); 28 – подогреватель.
I – сырье; II – водородсодержащий газ; III – воздух; IV – очищенный бензин;
V – очищенное дизельное топливо; VI – сероводород; VII – газ стабилизации.

Для поддержания заданной концентрации водорода на входе в блок часть насыщенного циркуляционного газа (так называемый «отдуваемый» газ) отводится в заводскую сеть сухого газа.

Очищенный водородсодержащий газ из абсорбера поступает в сепараторы, а оттуда компрессорами подается на смешение с сырьем. Туда



же (на штыи смешения) подается и часть свежего водородсодержащего газа, поступающего с установок каталитического риформинга.

Блок стабилизации и зашелачивания. Гидрогенизат из сепараторов высокого давления направляется раздельно в сепараторы низкого давления. В сепараторах низкого давления за счет снижения давления до 0,5 МПа происходит выделение жирного газа, который направляется на очистку от сероводорода в скруббер-промыватель.

Нестабильный гидрогенизат из сепараторов низкого давления направляется раздельно в межтрубное пространство теплообменников, где нагревается стабильным гидрогенизатом до 170-250°C, а затем поступает в стабилизационные колонны для отгона легких фракций бензина и сероводорода от дизельного топлива. Подогрев жидкости внизу стабилизационных колонн осуществляется подачей в них горячей струи из печи с температурой 280-300°C. Постоянство температуры горячей струи и расхода поддерживается регуляторами температуры (клапаны расположены на линиях подачи газа на форсунки печей) и расхода (клапаны расположены на линии подачи горячей струи от насосов в змеевики печей).

Пары бензина и газ с верха ректификационных колонн поступают раздельно в межтрубное пространство холодильников-конденсаторов, где охлаждаются до 40-50°C. Охлажденная смесь поступает в сепараторы для разделения на газ и жидкость. Газ поступает на очистку от сероводорода в скруббер-промыватель, а бензин частично подается на орошение, однако большая часть забирается насосом и направляется в емкости отделения зашелачивания и промывки. В одну из емкостей этого отделения эжектором подается раствор моноэтаноламина (МЭА) концентрацией 8-10%, который циркулирует по определенной схеме. Отстоявшийся бензин с верха той же емкости направляется в другую емкость, откуда бензин может идти на повторное зашелачивание или направляться в следующую емкость для водной промывки (предварительно бензин смешивается с водой в смесителе). Очищенный бензин направляется в парк, а отстоявшаяся вода сбрасывается в канализацию.

Стабильное дизельное топливо с температурой 260-280°C с низа ректификационных колонн разделяется на два потока. Первый поток направляется через печи, где нагревается до 280-300°C, и далее поступает в те же колонны в качестве теплоносителя – горячей струи. Второй поток направляется в теплообменники блока стабилизации, где, отдав часть тепла нестабильному гидрогенизату, поступает в промежуточные емкости и далее в парк.

Блок очистки циркуляционного газа и газов стабилизации и блок регенерации раствора моноэтаноламина. Очистка циркуляционного водородсодержащего газа, в составе которого имеется сероводород, происходит параллельно в абсорберах при 4,0 МПа и 35-50°C раствором моноэтаноламина (МЭА) 10-15%-ной концентрации. В нижнюю часть абсорберов подается газ, подлежащий очистке, а в верхнюю часть – раствор МЭА, который, стекая вниз по тарелкам (навстречу поднимающемуся газу), абсорбирует сероводород. Насыщенный раствор МЭА с низа абсорберов одним потоком проходит через теплообменники, где нагревается за счет тепла МЭА, идущего после регенерации в десорбер. В десорбере при температуре 120-130 °C (внизу) и давлении 0,15 МПа происходит десорбция сероводорода, который с верха десорбера вместе с парами воды,



пройдя через холодильник-конденсатор, поступает в сепаратор. Сероводород из него выводится на установку по производству серы или серной кислоты или (при отсутствии указанных выше установок) – на факел. Жидкость из сепаратора подается на орошение десорбера.

Раствор МЭА с низа десорбера поступает в подогреватель с паровым пространством, откуда часть МЭА и сероводорода возвращается в низ десорбера, а регенерированный МЭА с указанного подогревателя поступает в теплообменник, где отдает часть своего тепла насыщенному раствору МЭА, направляющемуся в десорбер, а затем поступает в холодильник, где охлаждается до температуры 35-50°C и поступает в емкость для циркулирующего раствора МЭА. Время от времени в систему подкачивают свежий раствор МЭА.

Отработанный пар из подогревателя поступает в сборник конденсата и далее в расширитель; выделившийся пар поступает в паропровод, а конденсат – в отделение защелачивания, где используется для обогрева бензина и дизельного топлива в емкостях, а затем доохлаждается в холодильнике и удаляется с установки.

Угледородный газ из сепараторов, дросселируясь до давления 0,05 МПа, направляется по одному трубопроводу на очистку в низ скруббера-промывателя. В верхнюю часть его вводят 10-15%-ный раствор МЭА, а снизу насыщенный сероводородом раствор МЭА подается на регенерацию. Очищенный газ стабилизации сверху поступает в каплеуловитель и затем направляется на прием компрессоров газов стабилизации, где сжимается до 1,0 МПа пройдя газосепаратор, выводится с установки.

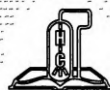
Компрессоры для сжатия газов стабилизации – двухступенчатые. Конденсат из холодильников II ступени и газосепараторов направляется в емкость для последующего защелачивания. Постоянство заданного давления и уровней в аппаратах поддерживается соответствующими регуляторами.

Ниже приводятся типичные режимные параметры промышленных установок гидроочистки дизельных топлив.

Таблица 4.49

Основные режимные параметры и показатели промышленных установок гидроочистки дизельных топлив (проектные данные)

Показатель	Л-24-6	Л-24-7 ЛЧ-24-7	Секция ЛК-6у	ЛЧ-24- 2000
Мощность по сырью, тыс.т/год проектная фактическая	900 1200-1500	1200 1500-2000	2000 2000	2000 2000
Давление в реакторе, МПа	2,8-3,7	2,8-4,0	5,2-5,5	5,0
Температура в реакторе, °C	340 – 400	340-400	350 – 400	360-400
Кратность циркуляции ВСГ, м³/м³	250-300	200-350	350-500	250
Объемная скорость сырья, ч⁻¹	3-5	3-5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % масс.	95,3	97,0	95,3	97
Содержание серы, % масс: в сырье в гидрогенизате	0,6-1,6 0,1-0,2	0,6-1,6 0,1-0,2	0,6-1,6 0,12-0,16	0,8 0,15
Расход водорода, % масс.	0,4	0,35	0,42	0,40



Количество потоков	1	2	1	1
Тип реактора	аксиальный			
	биметалл.	футеров.	биметалл.	биметалл.
Тип сепарации	гор.	хол.	хол.	гор.
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	-	+

Достижением последних лет является перевод действующих установок гидроочистки на производство дизельного топлива с содержанием серы 10 ppm. Указанное обеспечено повышением давления водорода в системе, увеличением концентрации водорода в ВСГ, снижением объемной скорости подачи сырья. Среди других достижений следует отметить использование нового принципа контакта сырья и водородсодержащего газа и катализатора, т.е. отказ от циркуляции ВСГ (исключение из схемы циркуляционного компрессора) и применение жидкого циркулирующего потока, насыщенного водородом (рис.4.11).

Такая схема процесса (процесс «IsoTherming», фирмы «Дюпон», США) позволяет осуществлять процесс гидроочистки полностью в жидкой фазе [68].

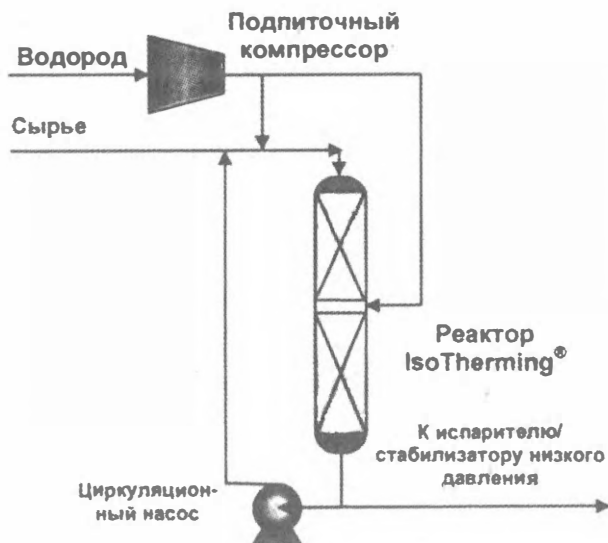


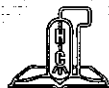
Рисунок 4.11. Реакторный блок установки гидроочистки «IsoTherming»

Преимуществами данной схемы являются: уменьшение объема катализатора, (и, следовательно, – размера реактора), снижение выхода продуктов деструкции – за счет сведения до минимума реакций крекинга, увеличение сроков службы катализатора.



ЛИТЕРАТУРА

1. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник. – Санкт-Петербург, 2011.
2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти. – Москва, 2001.
3. Каминский Э.Ф., Пуринг М.Н., Хавкин В.А. и др. Состояние и перспективы развития производства экологически чистых дизельных топлив. – Москва, 1995.
4. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – Москва, 1971.
5. Виноградова Н.Я., Гуляева Л.А., Хавкин В.А. Технологии нефти и газа. – 2008. -№ 1.- С.4.
6. Калечиц И.В. Химия процессов гидрообессеривания топлив. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974.
7. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа, 1997.
8. Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. Изд. АН СССР, 1936.
9. Фрост А.В. Избранные научные труды. Изд. МГУ, 1960.
10. Немцов М.С. в сб. «Деструктивная гидрогенизация топлив». – ОНТИ, 1934.
11. Оболенцев Р.Р., Машкина А.В. Гидрогенолиз сероорганических соединений нефти. – Гостоптеххимиздат, 1961.
12. Петров Ал. А. Каталитическая изомеризация углеводородов. – Изд. АН СССР, 1960.
13. Курганов В.М., Осипов Л.Н. Нефтепереработка и нефтехимия. – № 12. – 1995. -С.181.
14. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – Л.:Химия, 1985.
15. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. – М.:Химия, 1985.
16. Химия нефти и газа/ под. ред. Проскурякова В.А. и Драбкина А.С. – Л.:Химия, 1981.
17. Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М. Топливо для дизелей. Свойства и применение. – М.: Химия.
18. Ивченко Е.Г., Севастьянова Г.В. Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР. – М.:Химия, 1967.
19. Виноградова Н.Я., Гуляева Л.А., Хавкин В.А. Технологии нефти и газа. – 2008. -№ 1- С. 4.
20. Аморецци А., Амос И.Д., Хэлсит И.С. и др. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1993. – № 1. – С. 8.
21. Агафонов А.В., Козлов И.Т., Ботников А.Я., Чаговец А.Н. Нефть, процессы и продукты в глубокой переработке. – Сб. науч.трудов ВНИИНП, 1983.
22. Valenziewski Erdöl Kohle. – 1991, 8, 44, – № 12 – С. 475.
23. Ёлшин А.И., Томин В.П., Микишев В.А., Материалы конференции «Инновационные технологии производства и испытания продуктов нефтепереработки», г. Ангарск. – 21-24 сентября 2011.



24. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Осипов Л.Н., Каминский Э.Ф. Химия и технология топлив и масел. – № 1. – 2001. – С. 10.
25. Дж. С. Росвелл, К. Гранде. Нефтегазовые технологии. – 2004. – № 4. – С. 48.
26. К.Дебюишер, Ж.Л.Нокка. Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 9. – С. 3.
27. Хавкин В.А. Разработка технологии гидрогенизационных процессов производства автобензина и реактивных топлив из нефтяных дистиллятов: Докторская диссертация, 1993 г.
28. Агафонов А.В., Осипов Л.Н. и др. Проблемы переработки высокосернистых нефтей (сборник) ЦНИИТЭнефтехим. – 1966. – С. 192.
29. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И. Мир нефтепродуктов. – 2010 г. – № 3. С. 15.
30. Осипов Л.Н. Мир нефтепродуктов. – № 1. – 2003. – С. 12.
31. Алиев Р.Р., Ёлшин А.И., Виноградова Н.Я. и др. Сборник научных трудов ОАО «ВНИИНП». – Москва, 2008. – С. 14.
32. Нападовский В.В., Ежов В.В., Баклашов К.В. и др. Химия и технология топлив и масел. – № 5. – 2006. – С. 13.
33. Бухтиярова Г., Климов О., Пашигрева А. и др. Oil and Gas Journal. – № 3 (37). – 2010. – С. 58.
34. Нефтегазовые технологии. – № 8. – 2010. – С. 93.
35. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы нефтепереработки. – Москва, 2010.
36. Мамедов Д.И., Алиев Р.Р. и др. Мир нефтепродуктов. – 2010. – № 3. – С. 24.
37. Хавкин В.А., Соляр Б.З., Гуляева Л.А. Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 2. – С. 8.
38. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Осипов Л.Н., Каминский Э.Ф. Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 1. – С. 10.
39. Капустин В.М., Забелинская Е.Н. и др. Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 4. – С. 12.
40. Хавкин В.А., Галиев Р.Г., Бабынин А.А. Нефть и газ. – 2007. – № 11. – С. 52.
41. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Курганов В.М. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. – № 5. – С. 15.
42. Хавкин В.А., Вязков В.А. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. – № 8. – С. 20.
43. Берг Г.А. и др. Облагораживание бензинов вторичного происхождения. Схемы и процессы глубокой переработки нефтяных остатков: Сб.трудов. БашНИИНП, 1983. – Вып.22. – С. 27.
44. Агафонов А.В. и др. Разработка и внедрение процессов гидрооблагораживания прямогонных и вторичных дистиллятов. Нефть. Процессы и продукты ее углубленной переработки: Сб. трудов ВНИИНП, 1983. – Вып. 44. – Ч. 2. – С.30.
45. Хавкин В.А., Гуляева Л.А. и др. Мир нефтепродуктов. – 2010. – № 6. – С.13.
46. Чёрный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. – М.: Химия, 1983.
47. Бабилов А.Ф., Хавкин В.А. и др. Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 3. – С.34.



48. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995. – № 3. – С. 9.
49. Хавкин В.А., Митусова Т.Н. и др. Технология нефти газа. – 2004. – № 1. – С. 23.
50. Хавкин В.А., Радченко Е.Д. и др. Сборник трудов ВНИИ НП. Нефть, процессы и продукты ее углубленной переработки. – М.:1993. – Ч. 5.
51. Бушуева Е.М. Мир нефтепродуктов. – 2006. – № 6. – С. 17.
52. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Под ред. Школьников В.М., М.: 1999 г.
53. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. – М.: 2007.
54. Виноградова Н.Я., Каминский Э.Ф., Курганов В.М. и др. Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 1. – С. 47.
55. Осипов Л.Н. Мир нефтепродуктов. – 2003. – № 1. – С. 12.
56. Виноградова Н.Я., Гимбутас А., Осипов Л.Н. Химия и технология топлив и масел. 1998. – № 5.- С. 31.
57. Чаговец А.Н. Исследование и разработка процесса гидроочистки тяжелых вакуумных дистиллятов: Кандидатская диссертация. – М.:ВНИИ НП, 1985.
58. Хавкин В.А., Энглин Б.А. и др. Сборник «Химмотология – теория и практика использования горючих и смазочных материалов в технике». – М.:1991 – С. 27.
59. Радченко Е.Д., Хавкин В.А. и др. Сборник трудов ВНИИ НП, 1978 г. -Вып. 28. – С. 14.
60. Радченко Е.Д., Хавкин В.А. и др. Химия и технология топлив и масел. 1981. – № 8. – С. 6.
61. Радченко Е.Д., Хавкин В.А. и др. Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 7. – С. 9.
62. Каминский Э.Ф. Разработка технологий глубокой переработки нефти для получения моторных топлив: Докторская диссертация. – 1996.
63. Материалы семинара Луммус – Шеврон. – М.:1995.
64. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Осипов Л.Н. и др. Российский химический журнал. Том XII. – 1997. – № 6. – С. 56.
65. Сорокин И.И., Марышев В.Б., Боруцкий П.Н. Сборник «Снижение содержания ароматических углеводородов и бензола в товарных бензинах». – Ачинск, 2007.
66. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1973.
67. Капустин В.М., Кулес С.Г., Бертолусини Р.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. – М.: Химия, 1995.
68. Материалы семинара фирмы «Дюпон». – Москва, 2011.



ГЛАВА 5. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

Гидрокрекинг – один из самых быстроразвивающихся процессов нефтепереработки. В России в настоящее время действуют несколько установок гидрокрекинга вакуумного дистиллята. В Уфе при давлении 15 МПа по технологии «IFP» осуществляется гидрокрекинг вакуумного дистиллята с получением дизельного топлива. В Перми по технологии «T-Star» компании «Техасо», в Ярославле – по технологии компании «UOP» работают установки гидрокрекинга вакуумного газойля с получением низкосернистого дизельного топлива и гидроочищенного сырья каталитического крекинга. Кроме того, в Ангарске работает установка гидрокрекинга масляных дистиллятов на базе немецкого оборудования, вывезенного по контрибуции после Второй Мировой войны, а в Волгограде – изокрекинга масляных дистиллятов компании «Shevron». В Рязани в 2005 г. введен в эксплуатацию легкий гидрокрекинг вакуумного газойля. Три установки «легкого» гидрокрекинга являются результатом реконструкции установок гидроочистки: на Куйбышевском НПЗ, Сызранском НПЗ, Салаватском НПЗ. В России к 2020 г., в соответствии с программой стратегического развития, должно быть построено еще 16 установок гидрокрекинга.

Наибольшее распространение в США, Канаде, Японии и большинстве западноевропейских стран получили процессы гидрокрекинга и др. гидрогенизационные процессы фирм «UOP», «Chevron», «Exxon Mobil», а также «Axens».

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов C_3 – C_4 , бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел практически из любого нефтяного сырья). Гидрокрекинг является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов. В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1. Гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения легких изопарафиновых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;

2. Селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа, реактивных и дизельных топлив с целью понижения температуры их кристаллизации и застывания (каталитическая депарафинизация);

3. Легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных и керосиновых фракций;

4. Гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;

5. Гидрокрекинг нефтяных остатков – с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

Гидрокрекинг является наиболее глубокой формой гидрогенизационных процессов. Процессы гидрооблагораживания с конверсией сырья более 10% можно отнести к гидрокрекингу. Условно процессы гидро-



крекинга принято классифицировать по степени конверсии на три вида: легкий (или мягкий) гидрокрекинг – степень конверсии от 10 до 30% масс.; средний гидрокрекинг – степень конверсии от 30 до 50% масс.; глубокий гидрокрекинг – степень конверсии более 50% масс. Некоторые исследователи [1] предпочитают выделять два основных вида процессов гидрокрекинга: гидрокрекинг с конверсией от 10 до 50% получил название мягкого или легкого гидрокрекинга, а гидропроцессы с гидродеструкцией сырья более 50% при давлениях более 10 МПа относят к глубокому гидрокрекингу.

С точки зрения возможности проведения процесса гидрокрекинга при различных значениях давления можно выделить следующие процессы, протекающие при определенном давлении:

- 15-20 МПа, направленные на получение компонентов реактивного топлива РТ (выход целевого продукта составляет около 72,0–74,0% масс.) или дизельного топлива (выход около 70% масс.);
- 10-12 МПа, направленные в основном на получение компонентов дизельного топлива, преимущественно низкозастывающего (выход целевого продукта может составлять 70,0–80,0% масс.);
- 5-10 МПа, предназначенные для получения летнего малосернистого дизельного топлива (20,0–40,0 % масс.) и малосернистого сырья процесса каталитического крекинга.

К числу основных преимуществ процесса гидрокрекинга следует отнести большую гибкость процесса: мягкие условия процесса позволяют проводить гидрокрекинг по варианту получения сырья каталитического крекинга, а более жесткие условия позволяют из того же сырья получать дополнительное количество малосернистых компонентов моторных топлив. Ещё большая гибкость достигается при гидрокрекинге остаточного сырья в дистиллятные фракции, или бензина в сжиженные нефтяные газы. Именно благодаря исключительной гибкости гидрокрекинга, заключающейся в возможности переработки широкого ассортимента труднокрекируемого сырья и получения разнообразных целевых продуктов, этот процесс привлекает в настоящее время переработчиков нефти и нефтяного сырья. Гидрокрекинг характеризуется высокой степенью селективности и гибкости: при незначительном изменении условий процесса существенно изменяется характер продукции. Например, в процессе «Unicracking» на одном и том же катализаторе можно получать максимальные количества различных целевых продуктов только путем изменения условий фракционирования, температуры реакции и производительности. Особенности процесса:

- высокий выход продуктов: выход продуктов процесса гидрокрекинга за счёт присоединения водорода может превышать 100%;
- возможность переработки практически любого сырья: как дистиллятного, так и остаточного, в том числе высокоароматизованного и тяжелого, с получением высококачественных продуктов. Тем не менее, большинство процессов гидрокрекинга рассчитано на переработку дистиллятного сырья (тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли крекинга и коксования, деасфальтизаты и т.д.);
- высокое качество продуктов и экологическая чистота процесса: основное достоинство гидрокрекинга – возможность получения широкого ассортимента продуктов (сжиженных газов, высокооктановых бензинов,



низкозастывающего дизельного и реактивного топлива). Гидрокрекинг – единственный вторичный процесс нефтепереработки, позволяющий расширить ресурсы реактивного топлива. В продуктах процесса гидрокрекинга существенно снижается содержание серы, азота, металлов, они характеризуются невысокой коксуемостью.

5.1. СЫРЬЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

Современный процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать практически все нефтяные дистилляты – как прямогонные, так и вторичного происхождения.

Вид сырья, его фракционный состав и качество зависят от того, какие продукты желательно получить в результате проведения процесса гидрокрекинга:

- В нефтеперерабатывающей промышленности *США*, где имеется большая потребность в легких моторных топливах (бензинах и авиакеросинах), основным продуктом установок гидрокрекинга являются легкие топливные фракции, а сырьем таких установок соответственно – средние нефтяные дистилляты, циркулирующие газойли процесса каталитического крекинга, вакуумные газойли.

- В *Европе* имеется большая потребность в дизельном топливе. Поэтому установки гидрокрекинга в странах Европы работают в основном с получением различного дизельного топлива, а в качестве сырья используются в основном вакуумные дистилляты.

- В *Японии* основной задачей является максимальная глубина переработки сырья и получение малосернистого котельного топлива, поэтому в качестве сырья преимущественно используют тяжелые остатки, газойлевые фракции, мазуты и гудроны.

- В *России* – велика потребность в гидроочищенном сырье процесса каталитического крекинга и моторном топливе, поэтому в качестве сырья используют фракции вакуумного газойля или их смеси с мазутом и тяжелыми газойлями вторичных процессов.

Происхождение сырья имеет решающее значение для условий проведения процесса, а также оказывает существенное влияние на свойства полученных продуктов. Технологические условия гидрокрекинга, а также его аппаратное оформление сильно различаются в зависимости от свойств сырья.

Большое значение для выбора условий процесса гидрокрекинга имеет химический состав сырья и особенно – содержание ароматических углеводородов, соединений азота и серы, а также содержание смол и асфальтенов. Концентрация этих соединений в нефтяных дистиллятах зависит от их температуры кипения и молекулярной массы. Качество сырья для процесса гидрокрекинга предопределяет схему его переработки. Особенно важны температурные пределы выкипания нефтяных дистиллятов, т.к. с ростом средней температуры кипения сырья наблюдается увеличение содержания в них ароматических углеводородов, а также соединений серы и азота. В высококипящих вакуумных дистиллятах возможно присутствие высокомолекулярных смол и асфальтенов.



В зарубежной технической литературе для оценки качества дистиллята с учетом, как его пределов кипения, так и происхождения, употребляется специальный показатель – *характеризующий фактор* [2]. Обычно он обозначается CF (Characterization factor) и описывается зависимостью:

$$CF = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T}}{\rho}$$

– где T – средняя температура кипения дистиллята, K ; ρ – плотность дистиллята, $г/см^3$.

Значение плотности в определенной степени учитывает происхождение дистиллята: чем больше выражен ароматический характер сырья, тем выше плотность дистиллятов в данных пределах кипения. Дистилляты, полученные каталитическим крекингом и термическими процессами, имеют более высокую плотность, чем прямогонные дистилляты.

Сырье со значительным содержанием ароматических углеводородов, и особенно полициклических структур, с большим трудом подвергается изменениям в процессе гидрокрекинга. Поэтому необходимо применять катализаторы с более высокой гидрирующей активностью, чтобы обеспечить гидрирование ароматических циклов, а также проводить процесс под более высоким давлением водорода, чем в случае переработки сырья насыщенного характера. Гидрокрекинг ароматизованного сырья требует более высоких расходов водорода.

В процессе гидрокрекинга высокоароматизованного сырья цикл работы катализатора меньше, поэтому возникает необходимость более частой его регенерации, что сокращает период эффективной работы установки. Переработка тяжелых дистиллятов с большим содержанием ароматических углеводородов, проводимая с глубоким превращением сырья, обычно реализуется в двухступенчатых установках с интенсивной рециркуляцией непрореагировавшей части сырья.

Весьма существенным элементом характеристики сырья для процесса гидрокрекинга является содержание в нем азота. Соединения азота, присутствующие в сырье, и особенно содержащие азот в гетероциклах, являются каталитическими ядами. Катализаторы гидрокрекинга, имеющие кислотные активные центры, на которых в условиях реакции прочно адсорбируются соединения азота, подвергаются значительной дезактивации. На рис. 5.1. показана зависимость между выходом бензина в процессе гидрокрекинга вакуумных дистиллятов с различным содержанием азота от времени работы катализатора [2]. Эти данные относятся к процессу, который проводился на аморфном алюмосиликатникелевом катализаторе под давлением 5, 10 и 15 МПа, температуре 425°C, при объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ и кратности циркуляции водорода 1000 нм³/м³ сырья. В случае работы в течение 500 часов высокая активность катализатора (выход бензиновой фракции 60% масс.) поддерживалась постоянной только в случае применения сырья, содержащего ниже 0,01% азота, и лишь в процессе, проводимом под давлением 15 МПа. Более высокое содержание азота в сырье (например, 0,06%) даже под давлением 15 МПа сильно дезактивирует катализатор, в результате чего резко понижается выход бензина (30% масс.). В случае проведения процесса под низким давлением (5 МПа) даже малое содержание азота

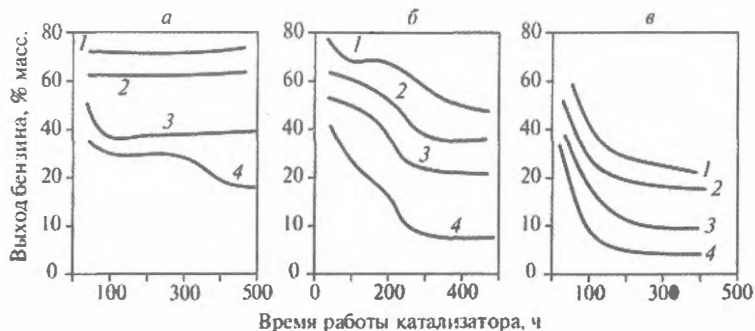


Рис. 5.1. Зависимость выхода бензина от времени работы катализатора при гидрокрекинге вакуумных дистиллятов с различным содержанием азота под давлением 15 МПа (а), 10 МПа (б) и 5 МПа (в)
Содержание азота в сырье, % масс.: 1 – 0,006; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,06

в сырье (0,006% масс.) приводит к сильной дезактивации катализатора в течение первых 100–200 часов его работы, а также уменьшает выход бензина. Высокая отравляющая способность соединений азота делает невозможным непосредственный гидрокрекинг сырья с большим содержанием азота в присутствии катализаторов с аморфным алюмосиликатным носителем. Допустимое содержание соединений азота в сырье составляет 0,01–0,02% масс. К сожалению, большинство нефтяных дистиллятов (в особенности тяжелые вакуумные дистилляты, а также дистилляты вторичного происхождения) содержат значительно больше азота, чем 0,02% масс., – фактические значения от 0,10% до 0,30% масс.

Такое сырье требует предварительной глубокой гидроочистки. Поэтому процесс гидрокрекинга сырья, содержащего значительные количества азота, проводится в две ступени. На 1-й ступени проводят реакцию в присутствии гидрирующих катализаторов. Очищенное сырье подается на 2-ю ступень гидрокрекинга. Учитывая прочность соединений азота, их гидрирование в двухступенчатом процессе гидрокрекинга должно проводиться под давлением водорода 10–15 МПа.

Следует отметить, что использование катализаторов на основе цеолитов, характеризующихся меньшей чувствительностью к азотистым соединениям, позволяет осуществлять процесс гидрокрекинга при более высоком содержании азота в сырье и при умеренном давлении водорода.

Присутствие соединений серы в сырье не представляет значительных трудностей в процессе гидрокрекинга. Вследствие низких значений энергии связи C–S такое сырье легко подвергается гидрокрекингу. Глубокая очистка сырья от сернистых соединений требуется лишь при использовании платиновых и палладиевых катализаторов, весьма чувствительных к отравлению серой. Гидрокрекинг нефтяных дистиллятов, содержащих большое количество серы (до 3% масс.) происходит с повышенным расходом водорода.

Сырье, поступающее на гидрокрекинг, не должно содержать высокомолекулярных конденсированных соединений, а также асфальтенов. Превращение этих соединений в условиях гидрокрекинга приводит к об-



разованию кокса, который отлагается на поверхности катализатора, что способствует быстрой дезактивации последнего. Содержание в небольших количествах этих соединений в вакуумных дистиллятах или деасфальтизатах, которые поступают на переработку, не имеет существенного значения. Если содержание коксообразующих соединений велико, то сырье подвергают гидроированию на 1-й ступени, а на 2-ю ступень подают обогащенное сырье.

Большое значение имеет также удаление из сырья тяжелых металлов (никель, ванадий, железо), содержащихся в виде металлоорганических соединений. Указанные металлы отлагаются на катализаторе и снижают его активность. Разработан ряд технологий, позволяющих существенно (на 80-90%) снизить концентрацию тяжелых металлов в сырье гидрокрекинга. Наиболее эффективным методом является предварительное гидрогенизационное обогащение.

Чем более тяжелое сырье, с повышенным содержанием азота, асфальтенов, смол, металлов, серы, тем более тщательно надо подготовить сырье к процессу гидрокрекинга и тем дороже и технологически сложнее будет сам процесс, так как потребуются больше водорода и дополнительные ступени подготовки сырья и ведения процесса. Расход водорода и катализаторов в процессе гидрокрекинга высококипящего сырья значительно выше по сравнению с гидрокрекингом легких и средних дистиллятов.

Если содержание вредных примесей (асфальтенов, смол, азота, металлов и т.д.) велико, то сырье предварительно обогащают:

- Возможно гидроирование на первой ступени и подача обогащенного сырья на вторую ступень – собственно гидрокрекинг;
- Удаление металлов, в зависимости от их количества, возможно в процессе демеаллизации, деасфальтизации или предварительной гидродемеаллизации (самый современный способ).
- Одновременное предварительное удаление асфальтенов, металлов и гетеросоединений – деасфальтизация растворителями, каталитическая гидродеасфальтизация.

В настоящее время к сырью процесса гидрокрекинга дистиллятных фракций сформулированы следующие требования по содержанию дезактивирующих компонентов и коксуемости [2]:

- Азот, % масс., не более 0,12
- Тяжелые металлы, г/т, не более 2,00
- Асфальтены (не растворимые в гептане), % масс. 0,05
- Коксуемость, % масс., не более 0,30

5.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА

Гидрокрекинг – это термokatалитический процесс (температура выше 350°C), при котором крекинг сопровождается гидроированием, что требует сравнительно высоких давлений (от 5,0 до 20,0 МПа [3]).

Химические реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга, имеют ряд общих черт с реакциями каталитического крекинга. Однако присут-



ствие водорода тормозит все реакции, протекающие через промежуточное образование олефинов.

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля состоят из кислотного носителя, обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функции катализатора, активных компонентов – металлов в оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляющую функции, а также связующего, обеспечивающего механическую прочность и оказывающего влияние на формирование пористой структуры катализатора. [2,18].

Применяют два типа катализаторов гидрокрекинга: аморфные (оксидосульфидные или металлосиликатные) и цеолитсодержащие.

В качестве активных компонентов – гидрирующих металлов – катализаторы содержат Ni (Co) и Mo (W).

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят га-логены.

Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняют кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие, как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступеней. На первой ступени в основном проходят гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также деме-таллизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени об-лагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кис-лотной и умеренной гидрирующей активностями [2,18].

Процесс гидрокрекинга углеводородов представляет собой сово-купность ряда параллельно и последовательно протекающих реакций (рис. 5.2):

- Гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих органических со-единений с образованием сероводорода, аммиака и воды;
- Гидрирование непредельных и ароматических углеводородов с об-разованием парафиновых и нафтеновых углеводородов;
- Крекинг высокомолекулярных и нафтеновых соединений;
- Деалкилирование циклических структур;
- Изомеризация парафиновых углеводородов;

Такое сочетание реакций каталитического крекинга с гидрировани-ем, а также многообразие возможных реакций дают широкий ассор-тимент целевых продуктов. В катализаторах двойного действия кре-кирующую функцию обеспечивает алюмосиликатный (или цеолитный) носитель, а функцию гидрирования – платина, окись вольфрама или никель [3].

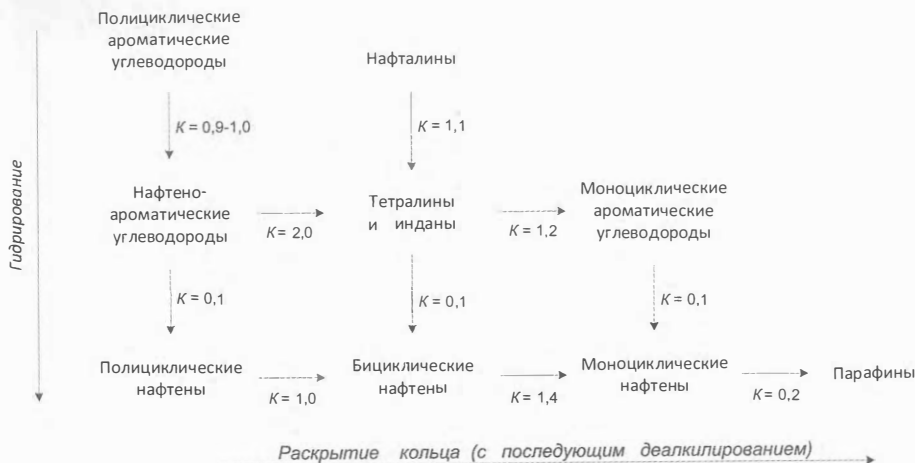


Рис. 5.2. Относительные константы скоростей реакций гидрокрекинга.

Практически все первичные реакции гидрокрекинга протекают до конца, а вторичные реакции в присутствии водорода подавляются или прекращаются [3]. Например, существенно снижаются выход олефиновых углеводородов и скорость вторичных реакций, обусловленных присутствием этих веществ, а разветвленные парафины подвергаются деметанизации. Метильные группы, присоединенные к вторичным атомам углерода, отделяются легче, чем присоединенные к третичным атомам. Наиболее стойки к гидрокрекингу метильные группы, присоединенные к четвертичным атомам углерода.

При воздействии водорода на нафеновые углеводороды происходит разрыв колец, сопровождающийся немедленным насыщением водородом образовавшихся фрагментов. Кольца разрываются в благоприятных позициях, хотя, как правило, воздействию подвергаются все позиции углерод-углеродных связей. Например, метилциклопентан преобразуется на платино-углеродном катализаторе в 2-метилпентан, 3-метилпентан и н-гексан. В мягких условиях ароматические углеводороды стойки к гидрированию. В более жестких условиях основными реакциями для них являются превращения ароматических колец в нафеновые и отрыв боковых алкильных цепей. Нафтены могут превращаться в парафины.

Полициклические ароматические углеводороды разрушаются легче, чем моноциклические соединения. Реакция протекает поэтапно: за один шаг насыщается и затем разрывается одно кольцо. Например, нафталин гидрокрекируется на окиси молибдена с образованием низкомолекулярных парафинов. При взаимодействии асфальтенов с катализаторами гидрокрекинга возникают проблемы, связанные с образованием отложений или с несовместимостью с катализатором. Взаимодействие асфальтенов с катализатором, особенно при наличии подложек с кислотными центрами, происходит посредством функциональных групп. По такому механизму,



например, взаимодействуют асфальтены, содержащие в качестве функциональной группы основной азот. Иногда такие реакции происходят посредством одиночной функциональной группы, когда остаток молекулы асфальтена остается в жидкой фазе. В худшем случае асфальтены взаимодействуют с катализатором в нескольких точках контакта, что немедленно вызывает несовместимость с поверхностью катализатора. Вопрос о том, как именно асфальтены взаимодействуют с катализаторами, остается на сегодняшний день открытым [3].

При давлениях ниже 15–20 МПа интенсивно протекают реакции уплотнения и коксообразования. Рабочие условия и катализатор гидрокрекинга обычно выбирают так, чтобы по возможности подавить две последние нежелательные реакции. Удельные соотношения перечисленных основных реакций и их интенсивность в значительной степени определяются типом и избирательностью действия катализаторов, природой и составом исходного сырья, а также рабочими условиями процесса [2].

На катализаторах, устойчивых к большому количеству сернистых соединений, находящихся в сырье и представляющих собой системы типа оксидов металлов на оксиде алюминия или сульфидов металлов на оксиде алюминия и характеризующихся средними гидрирующими свойствами, превалируют реакции гидрогенолиза сероорганических соединений, насыщение водородом непредельных углеводородов и, в несколько меньшей мере, реакции изомеризации и распада углеводородов. Это свидетельствует о том, что реакции углеводородов в присутствии этих катализаторов близки к реакциям углеводородов в процессе гидроочистки. Однако, в связи со сравнительно жесткими температурными условиями и более тяжелым исходным сырьем, применяемым при гидрокрекинге, при относительно высоком уровне реакций гидрирования и изомеризации, усиливаются реакции расщепления и образования высокомолекулярных поликонденсированных ароматических углеводородов и кокса.

В присутствии катализаторов типа сернистого вольфрама, обладающих повышенными гидрирующими свойствами, в значительной мере протекает также гидрирование ароматических углеводородов с последующим расщеплением образовавшихся нафтеновых колец. Существенно отличается механизм процесса гидрокрекинга при использовании катализаторов на кислых носителях, например, на аморфных или кристаллических алюмосиликатах. В этом случае процесс гидрокрекинга может быть направлен в сторону глубокого разложения и изомеризации углеводородов сырья. Реакции собственно гидрирования выражены в этом случае значительно слабее.

Основные реакции и продукты гидрокрекинга углеводородов нефтяного сырья представлены в таблице 5.1.

Показано [2,4], что *парафиновые углеводороды*, содержащиеся в сырье процесса гидрокрекинга, превращаются на катализаторах с высокой кислотной активностью (никель – алюмосиликат, платина – цеолит) по карбоний-ионному механизму преимущественно с разрывом в средней части молекулы с наименьшей энергией связи C–C. Образующиеся осколки достаточно большой величины претерпевают вторичное расщепление.



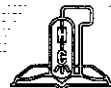
Таблица 5.1.

Основные реакции и продукты гидрокрекинга углеводородов нефтяного сырья

Исходные углеводороды	Реакции	Образующиеся углеводороды
Парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые моноциклические	Изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C_5-C_8 и низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые бициклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Те же, что из моноциклических
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование, гидрирование	Алкилароматические C_8-C_{10} , низкокипящие изопарафиновые и нафтеновые
Нафтенно-ароматические	Раскрытие кольца	Те же, что из алкил-ароматических
Полициклические ароматические	Гидрирование	Те же, что из алкил-ароматических
Олефины	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Низкокипящие парафиновые изостроения

Как и при каталитическом крекинге, вначале на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование парафинов с образованием алкенов. Затем алкены на кислотных центрах легко превращаются в карбоний-ионы и инициируют цепной карбоний-ионный процесс. Скорость гидрокрекинга при этом также возрастает с увеличением молекулярной массы алканов. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем нормальные алканы. Так как распад карбоний-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода, эндотермичен, поэтому при гидрокрекинге почти не образуются метан и этан и высок выход изобутана и изопентанов (больше равновесного). На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбоний-ионов, в результате образуются парафиновые углеводороды с большим числом атомов углерода в молекуле, но менее изомеризованные, чем на катализаторах с высокой кислотностью. Однако в случае применения платинового катализатора продукты оказываются высокоизомеризованными. Объяснение этому может быть дано на основе соотношения гидрирующей и кислотной активностей катализатора. Если гидрирующая активность катализатора ниже кислотной, то преобладают реакции расщепления, и конечный продукт мало или вообще не изомеризован. Гидрирующая активность катализаторов и степень изомеризации исходного сырья понижается в ряду: $Pt > Ni > Co-Mo > Mo$.

При изучении гидрокрекинга гексана [2, 4] обнаружено, что бутанов и пентанов образуется больше, чем можно ожидать в результате отрыва C_1 и C_2 групп. Это возможно вследствие взаимодействия радикала C_3 с молекулой олефина C_6 , образующегося в результате дегидрирования на



поверхности катализатора. Получающийся при этом карбониевый ион C_9 расщепляется далее с образованием углеводородов C_4 и C_5 . Основные отличия химических превращений гидрокрекинга от каталитического крекинга заключаются в том, что общая конверсия парафинов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью образования алкенов на гидродегидрирующих центрах катализаторов гидрокрекинга. В результате наиболее медленная и энергоемкая стадия цепного механизма – иницирование цепи – при гидрокрекинге протекает быстрее, чем при каталитическом крекинге без водорода [4]. Однако катализаторы гидрокрекинга закоксовываются незначительно, так как алкены подвергаются быстрому гидрированию и не успевают вступать в дальнейшие превращения с образованием продуктов полимеризации и уплотнения.

Олефиновые углеводороды при гидрокрекинге дают те же продукты, что и парафиновые, но глубина превращения их в тех же условиях больше (т. е. их превращения проходят с большей скоростью). Г.М. Панченковым [5] показано, что образование больших количеств олефинов из парафинов той же молекулярной массы в условиях гидрокрекинга термодинамически невозможно. Более вероятен [5] механизм образования больших количеств изопарафинов. Он включает стадии образования олефиновых углеводородов, изомеризацию их углеводородного скелета и гидрирование изоолефинов в изопарафины. Олефины образуются из парафиновых углеводородов большей молекулярной массы при крекинге последних.

Нафтеносодержащие углеводороды с длинными алкильными цепями при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью подвергаются изомеризации и распаду цепей, как и парафиновые углеводороды. Расщепление кольца происходит в небольшой степени. Интенсивно протекают реакции изомеризации шестичленных нафтеносодержащих в пятичленные. Бициклические нафтеносодержащие превращаются преимущественно в моноциклические с высоким выходом производных цикlopentана. На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз – расщепление кольца с последующим насыщением образовавшегося углеводорода.

Превращения *ароматических углеводородов* при гидрокрекинге в большой степени зависят от строения ароматических углеводородов, претерпевающих превращения. Незамещенные ароматические углеводороды в условиях гидрокрекинга достаточно устойчивы [7]. У полициклических ароматических углеводородов легко гидрируется одно или несколько ароматических колец, в то время как гидрирование одиночного кольца протекает с трудом. Образующиеся бензонафтеносодержащие превращаются в основном за счет раскрытия нафтеносодержащего кольца, давая моноциклические ароматические углеводороды, что подтверждается константами скоростей реакции при гидрокрекинге легкого газойля каталитического крекинга под давлением 10,5 МПа (рис. 5.2). При выбранных условиях происходит интенсивное частичное гидрирование полициклических ароматических углеводородов, распад циклановых колец полициклических соединений с образованием в основном изопарафинов. Алкилароматические углеводороды претерпевают реакции изомеризации, гидродеалкилирования и гидрирования с последующим раскрытием кольца.



Так, например, в случае использования *n*-бутилбензола преобладают реакции деалкилирования, при этом первичное расщепление в значительной степени происходит в точке присоединения заместителя к кольцу с образованием бутанов и бензола; *n*-децилбензол не только деалкилируется, но и на 39% циклизуется с образованием тетралина [6].

Таким образом, характерными особенностями продуктов гидрокрекинга являются следующие:

1. Низкий выход парафинов C_1-C_3 и особенно метана и этана в продуктах реакции.

2. Бутановая фракция содержит 60-80% изобутана.

3. Пентановая и гексановая фракции на 90-96% состоят из изомеров. Циклопарафины C_6 содержат около 90% метилциклопентана. В результате легкий бензин (до 85°C), содержащий 80-90% парафинов, до 5% бензола и 10-20% нафтен, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики (октановое число 84-87 ИМ).

4. Бензины (C_7 и выше) содержат 40-50% нафеновых, 0-20% ароматических углеводородов и являются качественным сырьем риформинга.

5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого – бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

6. Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов и преимущественно состоят из нафеновых и изопарафиновых углеводородов, что обуславливает их высокие цетановые числа и низкие температуры застывания.

5.3. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

Температура процесса;

Объемная скорость подачи сырья;

Давление;

Расход водорода;

Кратность циркуляции ВСГ;

Тепловой эффект.

Температура процесса гидрокрекинга

Процесс гидрокрекинга может осуществляться в широком диапазоне температур: от 320 до 460°C. С ростом температуры увеличивается скорость реакций деструкции углеводородов, что приводит к повышению степени превращения сырья в легкие продукты. Если в сырье очень высокое содержание азотистых соединений, то температура может быть 420°C и выше. Высокая температура реакции значительно снижает селективность процесса, в результате чего возрастает выход газов. С ростом температуры уменьшается количество изопарафиновых углеводородов в продуктах реакции. С увеличением температуры резко повышается расход водорода. При температуре 400-420°C значительно выше выход легких и газообразных углеводородов, чем при температурах 360-380°C, так как увеличивается доля реакций крекинга. Наиболее целесообразно проводить процесс при возможно более низкой температуре. Однако, снижение температуры процесса возможно только при переработке от-



носителем легких дистиллятных фракций и в присутствии очень активных катализаторов (например, цеолитсодержащих). Для осуществления процесса гидрокрекинга при более низких температурах желательно удаление азотистых соединений из сырья. Катализатор гидрокрекинга за время эксплуатации подвергается дезактивации, что приводит к снижению степени превращения сырья.

Для поддержания выхода продуктов на постоянном уровне и устранения последствий дезактивации катализатора применяют ступенчатое повышение температуры реакции. Пределы изменения зависят от начальной температуры реакции: чем она изначально ниже, тем выше может быть предел повышения температуры. Таким способом обеспечивается работа катализатора до момента его регенерации или полной замены. Например, если начальная температура на выходе из реактора составляет 320°C, то перед регенерацией катализатора она может достичь значений 420°C, т.е. разница температуры реакции в начале и в конце цикла составляет 100°C. При высокой начальной температуре возможность повышения температуры реакции ограничена 30-50°C. В случае использования регенерированных катализаторов достижение конечной температуры происходит быстрее, чем для свежих катализаторов.

Объемная скорость подачи сырья

Понижая объемную скорость подачи сырья, можно увеличить время реагирования и, тем самым, уменьшить температуру проведения процесса. Объемная скорость подачи сырья в промышленных процессах гидрокрекинга равна 0,3–0,7 ч⁻¹, в отдельных случаях может быть увеличена до 1,0–1,2 ч⁻¹. Уменьшение объемной скорости подачи сырья позволяет снизить температуру процесса; способствует улучшению селективности процесса, повышению выхода целевых продуктов, уменьшению расхода водорода, увеличению продолжительности цикла работы катализатора

Давление в процессе гидрокрекинга

Влияние давления на процесс гидрокрекинга имеет очень большое значение. Давление водорода оказывает значительное влияние на продолжительность жизни катализатора, а также на длительность пробега между регенерациями. Повышенное давление водорода предотвращает образование кокса на поверхности катализатора, а также препятствует отравлению кислых катализаторов соединениями азота [8,9].

Следует выделить несколько интервалов давления для проведения процесса гидрокрекинга.

5 МПа – используют для относительно легкого дистиллятного сырья. В процессе получается 30-40% легких дистиллятов и 60% тяжелого продукта – сырья для каталитического крекинга. Для процесса гидрокрекинга при 5 МПа в присутствии специальных катализаторов может протекать реакция диспропорционирования водорода, способствующая уменьшению расхода водорода.

5 – 15 МПа – при проведении процесса гидрокрекинга происходит постепенное падение активности и закоксовывание катализатора, требуется окислительная регенерация. Сырье, как правило, вакуумный газойль, продукты: дизельное топливо или авиакеросин.



15 – 20 МПа – при повышении давления процесса до 15-20 МПа резко возрастает расход водорода из-за интенсификации реакций гидрирования ароматических углеводородов, особенно полициклических. Реакции уплотнения молекул и коксообразования, сопровождающиеся блокированием активной поверхности катализаторов углеродистыми отложениями, термодинамически подавляются, что увеличивает время службы катализатора до его регенерации или замены. Однако увеличение расхода водорода и утяжеление аппаратуры приводят к существенному удорожанию процесса. Поэтому процесс при таких давлениях целесообразен для тяжелых видов сырья.

20 – 30 МПа – требуется для сырья с повышенным содержанием в нем металлов и ароматических углеводородов, для очень тяжелого, в т. ч. остаточного сырья. Очень дорого и не всегда целесообразно.

Выше 30 МПа – полностью прекращаются реакции уплотнения, поэтому окислительной регенерации катализаторов не требуется, а необходимо лишь их замена через 2-3 года из-за рекристаллизации. При таком высоком давлении все реакции, характерные для гидрокрекинга, протекают стабильно с неизменной интенсивностью, присущей применяемым катализаторам в течение длительного времени. В промышленности не реализована схема с давлением выше 30 МПа из-за высокой стоимости и технологической сложности оборудования.

Показано [8], что только при давлении выше 10 МПа скорость дезактивации становится незначительной. При давлении 7,5 МПа катализатор заметно дезактивируется уже после 60 суток эксплуатации.

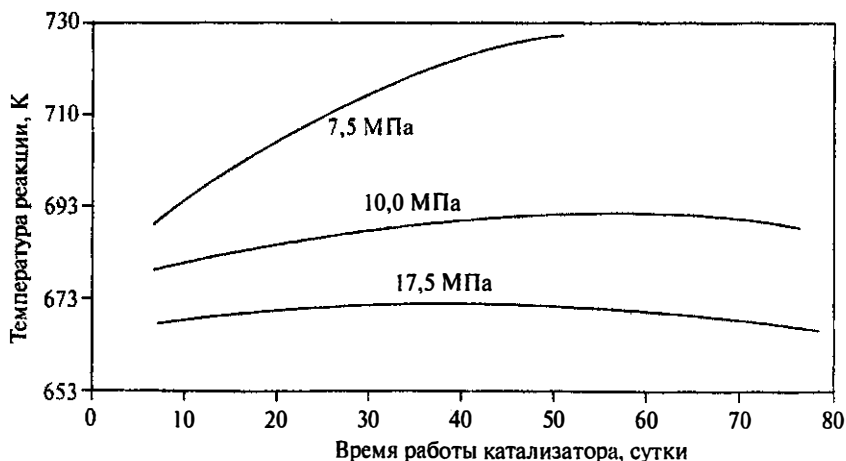
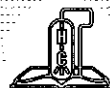


Рис. 5.3. Влияние давления водорода на скорость дезактивации катализатора в процессе гидрокрекинга вакуумного дистиллята кувейтской нефти при постоянной глубине превращения сырья 70% масс.

При выборе давления водорода необходимо также учитывать, что этот параметр в разной степени влияет на глубину реакции гидрирова-



ния сернистых и азотистых соединений, а также ароматических углеводородов (табл. 5.2).

Таблица 5.2

**Влияние давления водорода на глубину отдельных реакций
в процессе гидрокрекинга**

Реакция	Глубина превращения (%) при давлении		
	Высоком 15-17 МПа	Среднем 10-12 МПа	Низком 5-8 МПа
Гидрообессеривание	95-98	93-97	90-95
Деазотирование	90-95	75-85	10-12
Гидрирование ароматических углеводородов	70-80	40-50	10-20

Реакции обессеривания с большой глубиной протекают как при высоком, так и при низком давлениях, в то время как для обеспечения значительной глубины реакций деазотирования необходимо проводить процесс гидрокрекинга под давлением 10-12 МПа [9,10]. Нижний предел давления при легком гидрокрекинге ограничивается и качеством получаемого дизельного топлива. В случае использования сырья вторичного происхождения давление в процессе гидрокрекинга должно быть не ниже 10-12 МПа [9, 11,12].

С повышением давления водорода существенно возрастают капитальные вложения и эксплуатационные затраты на установке гидрокрекинга. Снижение давления ниже допустимого для данного вида сырья сокращает цикл работы катализатора и выход целевых продуктов.

Расход водорода в процессе гидрокрекинга

Количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга нефтяных дистиллятов определяется характером химических реакций, идущих в присутствии водорода.

В процессе гидрокрекинга эти реакции можно разделить на три группы:

- 1) Собственно реакции гидрокрекинга;
- 2) Реакции гидрирования ароматических углеводородов;
- 3) Реакции гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья.

Количество расходуемого водорода можно рассчитать на основании химического состава сырья и продуктов реакции [2,13,14], или определить из общего материального баланса гидрокрекинга данного сырья. На рисунке 5.4. приведен график (по Нельсону), на основании которого можно определить расход водорода в зависимости от плотности сырья и глубины гидрокрекинга. Глубина превращения сырья выражена в процентах выхода легкой бензиновой фракции.

Расход водорода тем выше, чем выше степень превращения сырья, т.е. чем выше соотношение молекулярной массы сырья и молекулярной массы получаемых продуктов реакции (рис. 5.5):

– В случае использования сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов, в зависимости от характера сырья и глубины превращения, требуется на каждый моль сырья 2 – 6 молей водорода.



– При ароматизированном сырье на один моль би- и трициклических ароматических углеводорода для их полного гидрирования требуется 5-7 молей водорода.

– Расход водорода в процессе гидрокрекинга возрастает с увеличением содержания серы и азота в сырье [4].

– В ходе гидрокрекинга удаляется до 90% масс. серы, расход водорода на эту реакцию значителен и составляет около 10% от всего расхода водорода при гидрокрекинге.

– Содержание азота в сырье в несколько раз меньше, чем серы. Обычно количество водорода, расходуемого на гидрирование соединений азота, составляет около 1% от расхода всего водорода при гидрокрекинге (примерно 1,7 – 5,0 м³/м³ сырья).

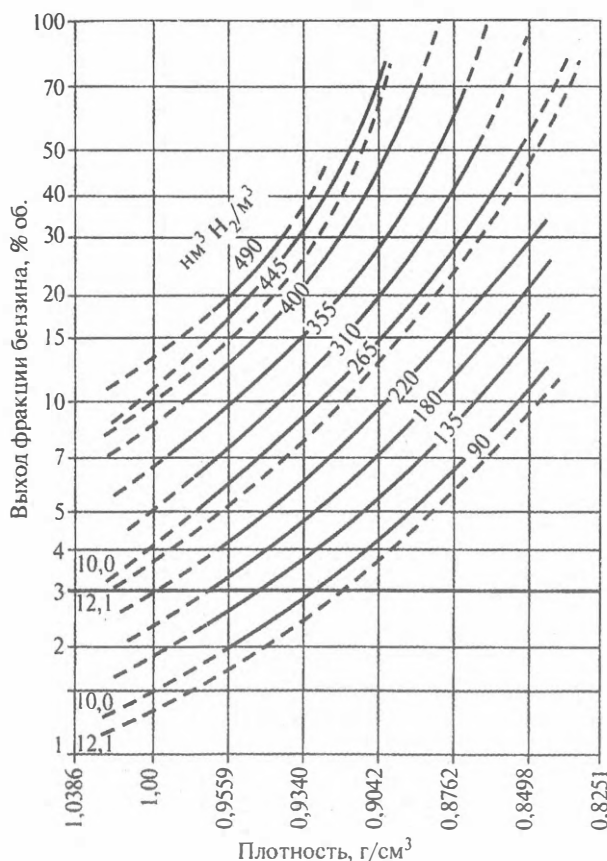


Рис. 5.4. Зависимость расхода водорода в процессе гидрокрекинга дистиллятов от плотности сырья и выхода легкой бензиновой фракции для двух видов сырья с различными значениями характеризующего фактора, $\text{nm}^3 \text{H}_2/\text{m}^3$ (сплошные линии – $\text{CF}=12$; пунктирные линии – $\text{CF}=10,9$).



– Расход водорода возрастает с увеличением плотности сырья. Увеличение плотности сырья на $0,1 \text{ г/см}^3$ при одинаковой степени его превращения приводит к более чем двукратному увеличению расхода водорода.

– Концентрация водорода в ВСГ должна быть не менее 90% об. Все установки гидрокрекинга обязательно оснащаются блоками короткоцикловой адсорбции или блоками концентрирования водорода, при этом содержание водорода в ВСГ получают на уровне 98-99,5% об. [15].

– Удельный вес стоимости водорода в эксплуатационных затратах по установке гидрокрекинга составляет 40-75 %. Так, стоимость установки гидрокрекинга мощностью около 1,0 млн. т/год по сырью, потребляющей водорода $530 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья в 3-5 раз выше стоимости аналогичной установки, потребляющей $170 \text{ м}^3/\text{м}^3$ водорода [1].

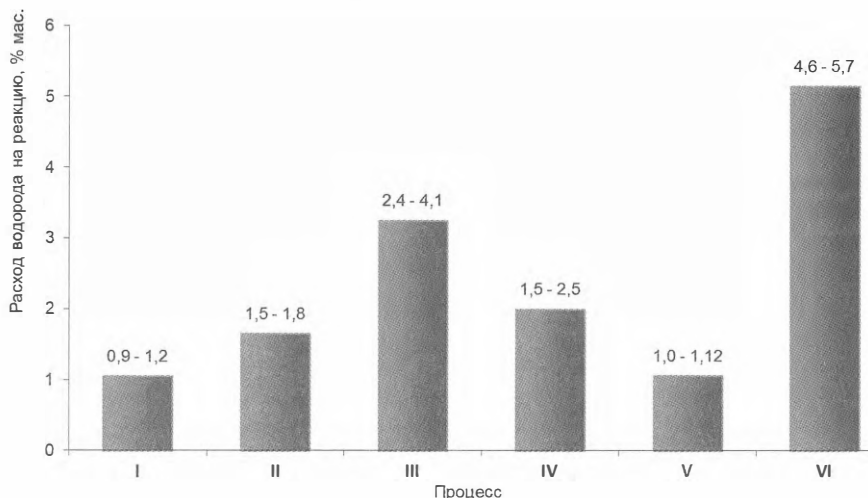


Рис. 5.5. Расход водорода в различных гидрогенизационных процессах
I – одноступенчатый гидрокрекинг вакуумных дистиллятов без рециркуляции;
II – то же, с рециркуляцией; III – двухступенчатый гидрокрекинг вакуумных дистиллятов; IV – гидрокрекинг вакуумных дистиллятов в трехфазном псевдоожиженном слое; V – то же, на движущемся катализаторе; VI – гидрокрекинг и гидродеалкилирование легких газойлей каталитического крекинга

Жесткие требования предъявляются также к чистоте свежего (подпиточного) водорода, особенно в процессах, осуществляемых при высоком давлении. Снижение концентрации водорода в подпиточном газе вынуждает обогащать циркуляционный газ путем его отдува из системы; при этом падает эффективность использования водорода, снижается производительность установки, перегружается циркуляционный компрессор. В связи с этим практически все действующие установки гидрокрекинга оснащены блоками концентрирования водорода, большинство из которых составляют установки короткоцикловой адсорбции, позволяющие получать газ с концентрацией 99,5% об. водорода и выше [2,9].



Кратность циркуляции ВСГ в процессе гидрокрекинга

– В процессе гидрокрекинга необходимо поддерживать избыток водорода в циркуляционном газе для сохранения его концентрации и давления в системе, так как свежий газ постоянно расходуется на реакции.

– Выбираемая кратность циркуляции ВСГ зависит от:

- Химического расхода водорода в процессе гидрокрекинга;
- Чистоты водородсодержащего газа.

Значение кратности циркуляции ВСГ тем выше, чем тяжелее сырье, выше степень его превращения, а также легче получаемые продукты.

В процессе гидрокрекинга дистиллятов кратность циркуляции водородсодержащего газа составляет 800-1200 м³/м³ и обычно в 2-4 раза выше химического расхода водорода. В таблице 5.3 представлены значения кратности циркуляции водородсодержащего газа, содержащего 80 и 90 % об. водорода для нескольких случаев отношения числа молей продуктов реакции к числу молей водорода на выходе из реактора.

Таблица 5.3

Кратность циркуляции водородсодержащего газа при гидрокрекинге нефтяных дистиллятов

Содержание водорода в газе, % об.	Отношение числа молей продуктов к числу молей водорода	Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³
90	2,0	620
90	0,7	1144
80	3,0	622
80	2,0	753
80	1,0	1075
80	0,7	1540

Кратность циркуляции меньше 500 м³/м³ – если проводится мягкий гидрокрекинг с небольшой степенью превращения сырья.

Кратность циркуляции выше 1500 м³/м³ характерна для процесса глубокого гидрокрекинга тяжелого сырья.

Повышение концентрации водорода в ВСГ с 80 до 90% об. позволяет понизить кратность циркуляции более чем на 20%.

Увеличение кратности циркуляции водородсодержащего газа приводит к росту эксплуатационных затрат в процессе гидрокрекинга из-за необходимости сжатия и нагрева большого потока водородсодержащего газа.

Величина теплового эффекта процесса гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования (положительный тепловой эффект – требуется отвод тепла) и расщепления (отрицательный тепловой эффект – требуется подвод тепла). Тепловой эффект процесса гидрокрекинга можно рассчитать по разнице теплоты сгорания сырья и продуктов реакции или по разнице энтальпии образования продуктов реакции и исходного сырья. В типичных условиях гидрокрекинга нефтяных дистиллятов, тепловой эффект составляет 200-700 кДж/кг сырья в зависимости от его происхождения и качества получаемых продуктов (рис. 5.6).



Величина теплового эффекта может также определяться исходя из количества водорода, израсходованного на процесс гидрокрекинга [2] (рис. 5.7).

Как правило, эффект положительный и может достигать 600–80 кДж/кг (табл. 5.4).

При аппаратурном оформлении процесса обычно предусматривается возможность отвода тепла из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным слоем катализатор насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока холодным ВСГ [1].

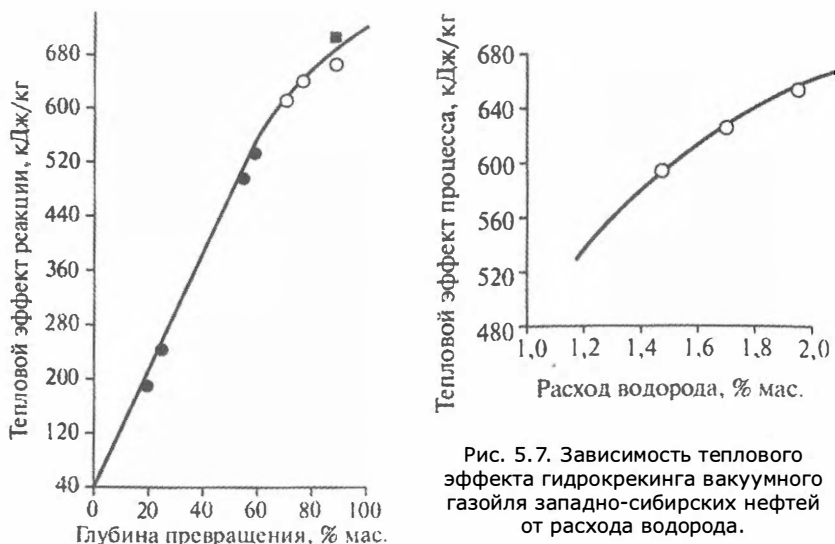


Рис. 5.7. Зависимость теплового эффекта гидрокрекинга вакуумного газойля западно-сибирских нефтей от расхода водорода.

Рис. 5.6. Зависимость теплового эффекта гидрокрекинга вакуумного газойля западно-сибирских нефтей от глубины превращения сырья: ● – расчетные значения из тепловых балансов отдельных зон; ■ – среднее значение теплового эффекта за 20 дней обследования; ○ – расчетные значения по закону Гесса.

Таблица 5.4

Теплота реакции гидрокрекинга фракции 350–500°C сернистой парафинистой нефти при различной глубине превращения сырья

Наименование продуктов	Выход продуктов гидрокрекинга, % масс. от сырья		
газ	17,1	10,0	-
бензин	51,0	15,4	4,0
дизельное топливо	25,4	66,9	16,0
остаток (выше 350°C)	8,3	7,9	80,0
Теплота реакции, кДж/кг	396,0	297,0	45,0



5.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

Процесс гидрокрекинга нефтяных дистиллятов, благодаря его гибкости, может быть направлен на получение различных видов топлив: автобензина, авиакеросина, дизельного топлива и сырья для процесса каталитического крекинга. Значительная часть установок гидрокрекинга зарубежных НПЗ, например, нефтеперерабатывающих предприятий США, предназначена для получения бензиновых фракций и авиакеросина [2].

Гидрокрекинг является единственным процессом, который позволяет полностью превратить нефтяные дистилляты в бензиновые фракции. В двухступенчатом процессе с рециркуляцией остатка можно из любого нефтяного дистиллята (как прямогонного, так и вторичного происхождения) получить бензиновые фракции C_5 -200°C с выходом более 100% об. на сырье. Бензиновые фракции, полученные в процессе гидрокрекинга, характеризуются высоким качеством. Они практически не содержат олефиновых углеводородов, сернистых и азотистых соединений и поэтому отличаются высокой химической стабильностью.

Октановое число легкой фракции бензина гидрокрекинга (фр. н.к.-85°C), состоящей в основном из углеводородов C_5 - C_6 , определяется исключительно глубиной превращения сырья и практически не зависит от качества сырья. Значения октановых чисел, определенных исследовательским и моторным методом, для легкой бензиновой фракции составляют 84-86 и практически совпадают, что объясняется содержанием в ней до 85% масс. изопарафиновых углеводородов. В состав тяжелой части бензина входит 30-40% масс. парафиновых углеводородов, 40-47% масс. нафтеновых и до 15-20% масс. ароматических. В большинстве случаев тяжелый бензин гидрокрекинга характеризуется невысоким октановым числом (60-65 ММ) и нуждается в дальнейшем обогащении, например на установке каталитического риформинга.

В процессе гидрокрекинга образуются и газообразные углеводороды C_1 - C_4 , сероводород и аммиак. Суммарный выход углеводородных газов может составлять 11-17% масс. на сырье, в т. числе 1-4% метана и этана, 10-13% масс. пропана и бутанов. Бутановая фракция может быть использована как сырье нефтехимических процессов. Значительное содержание в ней изобутана делает ее хорошим сырьем для процесса алкилирования – получения высокооктанового алкилата.

Гидрокрекингом можно получать реактивные топлива с низким содержанием серы и ароматических углеводородов практически из любых нефтяных дистиллятов. Наиболее распространено использование в качестве сырья процесса, направленного преимущественно на получение реактивных топлив, прямогонных нефтяных дистиллятов. Переработка дистиллятов вторичного происхождения, полученных деструктивными процессами хотя и возможна, но не рекомендуется, так как такие дистилляты обычно содержат высокие концентрации ароматических углеводородов, гидрирование которых требует значительного расхода водорода. При получении реактивных топлив путем процесса гидрокрекинга можно использовать более мягкий режим, чем для получения бензинового топлива, применять катализаторы, имеющие более высокие гидрирующие свойства, чем у катализаторов, применяемых, например, для процесса,



направленного на получение бензина. Эти катализаторы позволяют осуществить глубокое гидрирование ароматических углеводородов и тем самым обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики реактивного топлива. Содержание в реактивных топливах ароматических углеводородов достигает 10-15% масс. и менее, что удовлетворяет требованиям современных стандартов. В реактивном топливе, полученном гидрокрекингом нефтяных дистиллятов, содержатся преимущественно моноциклические ароматические углеводороды и не содержатся полициклические конденсированные структуры, что позволяет использовать это топливо непосредственно как товарный продукт или как компонент товарного топлива.

Получение высококачественного дизельного топлива посредством процесса гидрокрекинга возможно в относительно мягких условиях при умеренной степени превращения сырья. При этом целесообразно применять катализаторы с высокой гидрирующей, расщепляющей и изомеризующей активностью, что позволяет получать дизельные топлива с хорошими низкотемпературными свойствами. Качество дизельных топлив,

Таблица 5.5

**Выход продуктов процесса гидрокрекинга с целью получения
максимального количества дизельных топлив**

Характеристика сырья и продуктов	Процесс					
	«Unicra-cking» (I)	«Unicra-cking» (II)	«Axens»	«Isomax»		
1. Характеристика сырья:						
Фракция, °С	340-500	300-540	300-470	350-550	210-480	340-570
Плотность, кг/м³	923	920	909	921	975	934
Содержание серы, % масс.	3,1	2,9	2,6	2,8	1,3	2,9
Содержание азота, ppm	870	820	615	1120	620	-
2. Выход продукции:						
C ₁ – C ₃ , % масс.	-	1,6	0,6	2,2	2,5	3,2
Бутаны, % об.	3,3	4,9	3,7*	2,0	8,9*	2,2
Легкий бензин, % об.	6,6	11,5	8,2	13,1*	14,0*	9,3
Тяжелый бензин, % об.	6,9	19,6	16,7*		39,3	11,8
Дизельное топливо, % об.	95,8	81,1	70,5*	82,0	52,4	92,0
3. Расход водорода, нм³/м³	261	260	262	283	220	264
4. Качество дизельного топлива:						
Цетановое число	56	55	-	55	48	-
Температура застывания, °С	- 35	- 36	- 38	- 38	- 41	-

* % масс.



получаемых при гидрокрекинге дистиллятов, очень высокое. Значение цетанового числа обычно выше 50 единиц, дизельный индекс 65-70 единиц, температура застывания ниже минус 35°C, содержание серы невелико (менее 0,01 % масс.). Такие топлива характеризуются высокой стабильностью и стойкостью к окислению, так как не содержат ненасыщенных углеводородов. Дизельные топлива, полученные гидрокрекингом дистиллятов, применяются непосредственно как высококачественные топлива для высокофорсированных двигателей в условиях низких температур.

В таблице 5.5 приведены примеры различных процессов гидрокрекинга дистиллятов, в которых в качестве основного продукта получается дизельное топливо. Выход дизельных фракций зависит от вида сырья и условий процесса и составляет 50-95 % об. от перерабатываемого сырья. Одновременно с дизельными фракциями получаются в небольших количествах легкий бензин (5-15% об.), тяжелый бензин (10-15 % об.), бутаны (3-10% об.), а также 1-3% масс. углеводородов C_1-C_3 .

5.5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ДИСТИЛЛЯТНОГО СЫРЬЯ

Современные технологические схемы процесса гидрокрекинга можно разделить на два типа: для гидрокрекинга дистиллятного сырья, преимущественно вакуумного газойля, и гидрокрекинга тяжелого остаточного сырья. К числу ведущих фирм и компаний-разработчиков технологии гидрокрекинга относятся ВНИИ НП, «ИФР», «ВР», «Exxon-Mobil», «Shevron», «UOP» и др.

Современные технологии гидрокрекинга могут отличаться условиями взаимодействия катализатора и сырья. Существуют технологии гидрокрекинга, когда катализатор находится в неподвижном слое, а сырье проходит через слои катализатора. Также разработан процесс гидрокрекинга, в котором сырье и катализатор находятся в трехфазном «кипящем» слое, когда твердая фаза представлена мелкосферическим алюмокобальтмолибденовым катализатором, жидкая фаза – смесью еще непрореагировавшего сырья с уже образовавшимися низколетучими продуктами, а газовая фаза – смесью водорода, сероводорода, аммиака и паров углеводородов. Такой гидрокрекинг был разработан компанией «Техасо» и назван «T-Star» (расшифровывается по первым буквам – Texaco Strategic Total Activity Retention). Также предложен процесс гидрокрекинга, в котором сырье и катализатор смешиваются и проходят вместе через реактор и ректификационную колонну. Такой гидрокрекинг называют гидрокрекинг с движущимся слоем катализатора или гидроконверсией.

Современные процессы гидрокрекинга дистиллятного сырья осуществляются по одно- и двухступенчатому вариантам в основном на стационарном слое катализатора. Разработаны различные варианты проведения процесса: одноступенчатый гидрокрекинг без рециркуляции, одноступенчатый гидрокрекинг с рециркуляцией тяжелой части продукта для достижения полного превращения, двухступенчатый гид-



рокрекинг с промежуточным разделением продуктов и без промежуточного разделения продуктов первой ступени. Различают также варианты «легкого» или «мягкого» гидрокрекинга и глубокого гидрокрекинга при повышенном давлении. Если требуется получение большого количества легких топливных продуктов за счет глубокого превращения исходного сырья, чаще используется двухступенчатый вариант процесса. В этом случае на 1-й ступени происходит гидрогенизационное облагораживание исходного сырья; на 2-й ступени, после удаления сероводорода, аммиака и легких углеводородов, образующихся на 1-й ступени, протекают основные реакции гидрокрекинга, гидрирования и изомеризации. При менее глубоких формах процесса используют одноступенчатый вариант гидрокрекинга. Одноступенчатый вариант может быть одностадийным или многостадийным. При одностадийной схеме применяют один тип катализатора, при многостадийной – два, три и более типа катализаторов, эксплуатируемых при различных параметрах, но в общем токе циркулирующего водородсодержащего газа. Отличительными особенностями технологических схем гидрокрекинга дистиллятного сырья на установках со стационарным слоем катализатора являются: система рециркуляции непревращенного остатка с подачей его в первый, второй или отдельный реактор; многосекционные реактора, оборудованные устройствами ввода холодного водородсодержащего газа между секциями для снятия тепловых эффектов реакций гидрокрекинга; блок фракционирования, включающий дебутанизатор и сложные колонны с рядом стриппингов (отпарных колонн), а также система промывки солей сульфида аммония и регенерации кислых стоков [2].

5.5.1. ЛЕГКИЙ ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Процесс легкого гидрокрекинга осуществляется при невысоких давлениях от 5,0–7,0 МПа до 10,0–12,0 МПа, температуре 380–450°C и объемной скорости подачи сырья 0,6–1,0 ч⁻¹, кратности циркуляции водородсодержащего газа 500–1000 м³/м³ и расходе водорода 1,1–1,8% масс. на сырье [16]. При неглубоком варианте гидрокрекинга степень конверсии не превышает 30–50%. В настоящее время широко используется опыт переоборудования установок гидроочистки вакуумных газойлей в легкий гидрокрекинг (ЛГК) путем изменения состава катализаторов и увеличения степени конверсии [1].

Одноступенчатый вариант ЛГК был разработан фирмой «UOP» на основе использования каталитической композиции, состоящей из катализатора демеетализации фирмы «Haldor Topsøe» и молибденнике-левого катализатора. Между слоями катализатора были смонтированы контактно-распределительные устройства для дополнительной подачи холодного водородсодержащего газа. Выход дизельной фракции, при использовании фракции вакуумного газойля с температурой выкипания 330–550°C, составил 19,4% масс. [1].

Двухступенчатая технология легкого гидрокрекинга предложена ОАО «ВНИИ НП». На первой ступени – очистка сырья, а затем собственно гидрокрекинг. В этом случае температура на первой стадии составляет 380°C и на второй 400°C, а объемная скорость подачи сырья 1,0



и $0,85 \text{ ч}^{-1}$ на первой и второй стадиях соответственно. Материальный баланс процесса легкого гидрокрекинга вакуумного газойля отличается от материального баланса процесса гидроочистки вакуумного газойля в сторону увеличения выхода светлых нефтепродуктов с низким содержанием серы, причем дизельная фракция соответствует современным требованиям по качеству топлива, а бензин получается с невысоким октановым числом [2]:

Взято, % (масс.)	
сырье	100,0
водород 100 %	0,7
Всего	100,7
Получено, % (масс.)	
углеводородный газ	1,3
сероводород	1,5
бензиновый отгон	1,4
дизельная фракция	9,3
вакуумный газойль	87,2
Всего	100,7

Процесс легкого гидрокрекинга осуществляется, как правило, по однопроводной схеме, без рециркуляции, и направлен на производство сырья для каталитического крекинга, дизельного топлива или сырья для производства масел.

5.5.2. ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИСТИЛЛЯТОВ

Одной из разновидностей легкого гидрокрекинга является гидродепарафинизация дистиллятов. Она представляет собой легкий гидрокрекинг (разрыв цепи) *n*-парафиновых углеводородов с целью образования дистиллятов с улучшенными низкотемпературными свойствами. Различают гидродепарафинизацию дизельных и масляных фракций.

Цель процесса – получение зимнего или арктического дизельного топлива или масел с очень низкими температурами застывания (от минус 18°C до минус 68°C), которые применяют как трансформаторные, холодильные, электроизоляционные, промышленные и гидравлические жидкости. Используется полифункциональный цеолитсодержащий катализатор.

Рассмотрим процесс гидродепарафинизации дизельных фракций. Процесс проводится в двух последовательно расположенных реакторах (рис. 5.8). Сырье подается насосом на смешение с ВСГ и далее нагревается в теплообменниках и печи. После печи при температуре $330\text{--}360^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости подачи сырья $2,5 \text{ ч}^{-1}$ сырье поступает в реактор 1, где при давлении 3,5 МПа происходит процесс гидродепарафинизации [17,18,19].

Основными реакциями являются легкий гидрокрекинг и изомеризация *n*-алканов. Катализаторы представляют собой гранулы, состоящие



из высококремнеземного цеолита группы пентасилов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов. Процесс завершается в реакторе, где осуществляется процесс гидроочистки на обычном катализаторе при температуре 280–320°C и давлении 3,5 МПа. После реактора продукты реакции охлаждаются в теплообменниках, аппарате воздушного охлаждения, холодильнике, поступают в сепаратор высокого давления, где отделяется легкий углеводородный и водородсодержащий газ и оставшийся продукт проходит теплообменник и направляется во фракционирующую колонну. В колонне продуктовая смесь разделяется на газ, бензин и стабильное дизельное топливо.

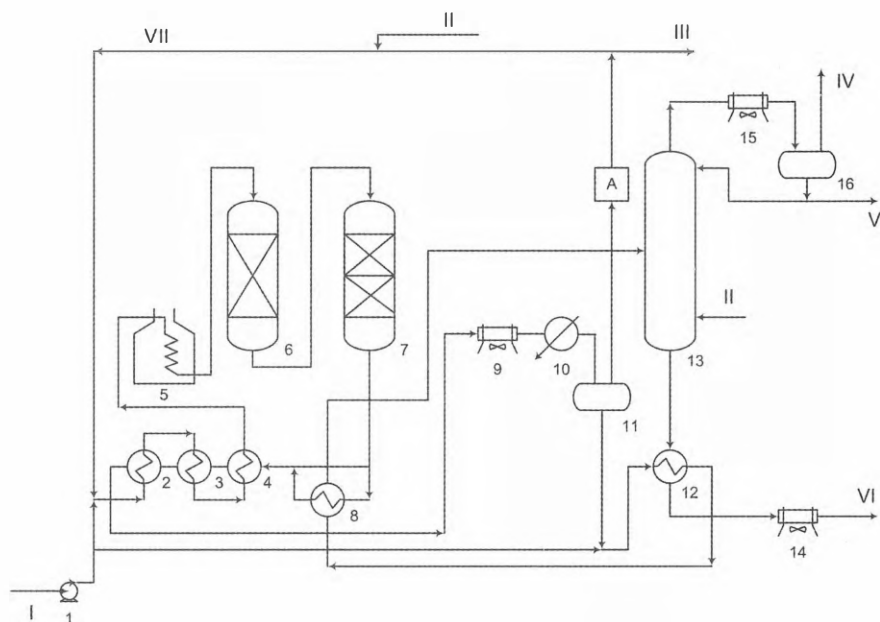


Рис. 5.8. Технологическая схема гидродепарафинизации дизельных фракций:
1 – насос; 2, 3, 4, 8, 12 – теплообменники; 5 – печь; 6 – реактор гидродепарафинизации; 7 – реактор гидроочистки; 9, 14, 15 – аппараты воздушного охлаждения; 10 – холодильник; 11, 16 – сепараторы высокого и низкого давления; 13 – стабилизационная колонна;

I – сырье; II – свежий водородсодержащий газ (ВСГ); III – отдув газа; IV – газ на очистку; V – бензин; VI – стабильное дизельное топливо; VII – циркулирующий ВСГ;
А – блок очистки ВСГ.

Сырьем является летнее дизельное топливо западно-сибирской нефти (фракция 180–350°C) с содержанием серы 0,7–0,9 % (масс.), температурой застывания минус 17÷минус 20°C. После проведения комбинированного процесса гидродепарафинизации и гидроочистки температура застывания снизилась на 5–10°C, а содержание серы – до 0,07 – 0,1% (масс.) [18,19].



Выход продуктов комбинированного процесса с получением дизельного топлива с температурой застывания минус 45°C приведен ниже, % (масс.):

Газ	9,1
Бензин	11,2
Дизельное топливо	79,3
Потери	0,4

Таким образом, каталитическая гидродепарафинизация дизельных фракций – это процесс легкого гидрокрекинга, где наряду с реакциями гидрокрекинга идут реакции изомеризации, крекинга и гидрирования [22, 23].

В процессе каталитической депарафинизации масляных фракций парафиновые углеводороды подвергаются гидрокрекингу и изомеризации, но преобладающим направлением реакций является гидрокрекинг, что регулируется структурой и составом катализатора. В результате доминирует деструкция парафинов и получаются продукты с меньшим индексом вязкости и выходом, причем чем ниже температура застывания продукта, тем ниже его индекс вязкости.

Серьезный недостаток процесса каталитической депарафинизации масляных фракций – снижение индекса вязкости депарафинированных продуктов на 7 – 8 ед. (особенно легких маловязких).

Технологический режим процесса каталитической депарафинизации масляных фракций [18]:

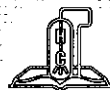
Температура, °C	325–420
Давление, МПа	3,1–8,0
Объемная скорость, ч ⁻¹	0,8–10,5
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³ сырья	800–2000:1
Выход масла, % (масс.)	85–90

Ниже представлены характеристики масла, получаемого каталитической депарафинизацией:

Вязкость, мм ² с	
при 40°C	19,5
при 100°C	4,3
Индекс вязкости	130
Температура, °C	
вспышки (в открытом тигле)	216
потери текучести	- 21
Испаряемость (по NOAK), % (масс.)	12

Обращает на себя внимание высокий индекс вязкости и хорошие низкотемпературные свойства масел после процесса каталитической депарафинизации.

Фирмами «Exxon Mobil» и «British Petroleum» разработан процесс каталитической депарафинизации, который осуществляется при температуре 300–430 °C под давлением 2–10 МПа; объемная скорость по сырью составляет 0,5–2,0 ч⁻¹, циркуляция водородсодержащего газа 1500–1800



м³/м³ сырья. Выход базовых масел (моторных, промышленных, трансформаторных) составляет 80–87%, а их качество близко к качеству масел, получаемых методом низкотемпературной депарафинизации растворителем. В процессе применяют два катализатора: первый на основе цеолитов ZSM-5 имеет однородную пористую структуру, повышенную кислотность, высокую стабильность и обеспечивает каталитическую депарафинизацию нормальных и слабо разветвленных парафинов. Второй является типичным катализатором гидроочистки. Полученные масла при этом имеют более низкую температуру застывания и повышенную стабильность. Технологическая схема процесса близка к схеме процесса гидроочистки дизельных фракций [18].

Процесс каталитической депарафинизации реализован на установке КМ-3 Волгоградского НПЗ, запроектированной и построенной по российской технологии, разработанной во ВНИИ НП. Технология получения основ гидравлических масел включает гидроочистку под давлением 4–5 МПа, каталитическую депарафинизацию при давлении 4,5–5,0 МПа и температуре 340–390°C (слаборазветвленные и н-парафиновые углеводороды расщепляются до бензина и газа, снижается температура застывания продукта), далее при том же давлении и температуре 160–300°C происходит гидрирование ароматических углеводородов до требуемого уровня. Базовые масла характеризуются низкой вязкостью 1,8–3,6 мм²/с (при 50°C), низкой температурой застывания в пределах не выше минус 72–минус 60°C. Содержание сульфидирующих соединений в зависимости от марки масла составляет 4–26% (об.). В результате каталитического расщепления содержащихся в сырье парафиновых углеводородов материальный баланс установки КМ-3 отличается высоким выходом газа [до 20% (масс.)]; выход фракций н.к. – 225°C или н.к. – 265°C составляет 19–29% (масс.). Отбор целевых фракций – основ гидравлических масел АМГ-10 и ВМГЗ составляет 51–61% (масс.).

5.5.3. ГЛУБОКИЙ ГИДРОКРЕКИНГ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

Глубокий гидрокрекинг дистиллятных фракций осуществляется в основном при высоком давлении (выше 10 МПа) и может осуществляться на установках со стационарным, «кипящим» и движущимся слоем катализатора. Для проведения процесса гидрокрекинга вакуумного газойля, как правило, используются установки со стационарным слоем катализатора, технологическая схема которых организована по варианту одноступенчатого или двухступенчатого гидрокрекинга. Наиболее эффективны процессы с рециркуляцией продуктов процесса гидрокрекинга.

Одноступенчатый процесс гидрокрекинга. Одноступенчатые варианты отличаются простотой, экономичностью. Как правило, – это неглубокие формы гидрокрекинга относительно легкого сырья или гидрокрекинг дистиллятных фракций для получения дизельного топлива и авиакеросина.

Одноступенчатая схема предусматривает полное превращение с применением рециркуляции непревращенного продукта и применяется наиболее широко вследствие экономичности варианта, обеспечивающей полное превращение при минимальных затратах. В зависимости от це-



левого продукта может использоваться сочетание катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга или просто аморфный катализатор гидрокрекинга [19].

Вариантом одноступенчатой схемы является однократная схема процесса гидрокрекинга, представляющая собой вариант с частичным превращением и выходом некоторого количества непревращенного продукта. Это продукт не содержит примесей, которые есть в сырье, но по молекулярной массе близок к нему. Если на НПЗ имеется возможность использования такого непревращенного продукта, например в качестве сырья каталитического крекинга, такая схема может оказаться предпочтительнее [19].

Типичная одноступенчатая схема представлена на рисунке 5.9 [18,19].

Сырье смешивается с водородсодержащим газом, подогревается в теплообменнике 2, затем в печи 3 до температуры реакции. Далее газосырьевая смесь поступает в реактор 4, где происходят реакции гидрокрекинга. В сепараторе 5 высокого давления разделяются жидкая и газовая фазы. Жидкие продукты из сепаратора 5 после дросселирования давления поступают в сепаратор 7, где отбирают газы C_1-C_4 , сероводород и аммиак. Жидкие продукты поступают в колонну 8, где освобождаются от остатков легких углеводородов C_3-C_5 , нагреваются в печи 10 и в колонне 9 разделяются на бензин, реактивное и дизельное топливо. С низа колонны отбирают остаточный продукт – тяжелый газойль, который частично возвращается на рециркуляцию.

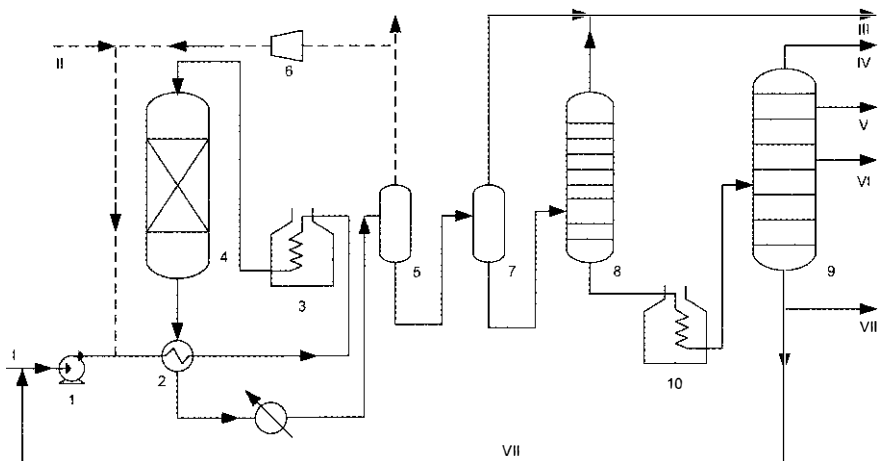


Рис. 5.9. Технологическая схема одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора:

- 1 – сырьевой насос; 2 – теплообменник; 3, 10 – печи; 4 – реактор;
5, 7 – сепараторы высокого и низкого давления соответственно; 6 – компрессор;
8 – колонна стабилизации; 9 – дистилляционная колонна;
I – Сырье; II – Водород; III – Газ; IV – Бензин; V – Реактивное топливо;
VI – Средние дистилляты; VII – Остаток.

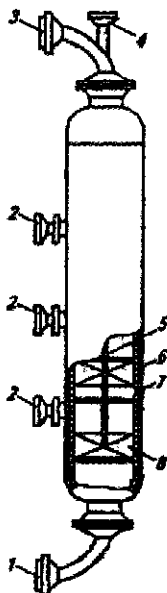
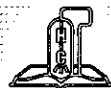


Рис. 5.10. Реактор гидрокрекинга:

1 – штуцер выхода продуктов реакции; 2 – вход холодного водорода между слоями катализатора; 3 – штуцер входа сырья в реактор; 4 – термопара; 5 – полка для слоя катализатора; 6 – корпус реактора; 7 – футеровка реактора; 8 – слой катализатора.

Реактор гидрокрекинга (рис. 5.10) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами и штуцерами для входа сырья (вверху) и выхода продукта [2].

Сырье поступает сверху вместе с водородсодержащим газом через штуцер 3 в реактор, где контактирует с неподвижным слоем катализатора. Газопродуктовая смесь после реакции выходит из реактора через штуцер 1 и направляется в ректификационную колонну. Так как процесс гидрокрекинга экзотермичный, то между слоями катализатора через штуцер 2 вводят хладагент (обычно холодный водород).

Двухступенчатый процесс гидрокрекинга используется при ухудшении качества сырья, для углубления процесса и получения большего количества светлых.

При двухступенчатой схеме на первой ступени в реакторах происходит глубокая гидроочистка сырья. Затем жидкий продукт первой ступени поступает в реактор второй ступени, где и происходит собственно гидрокрекинг. Двухступенчатая схема обладает большей гибкостью, что позволяет перерабатывать дистиллятное сырье любого качества, а также почти без изменения производительности установки переходить от выработки максимального количества

дизельного топлива к максимальному количеству реактивного топлива.

Для получения максимального количества бензина обычно используют двухступенчатую схему гидрокрекинга. Однако значительный выход бензина может быть достигнут и при одноступенчатой схеме с рециркуляцией остатка.

На рис. 5.11 представлена принципиальная схема двухступенчатой установки глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля [18].

Сырье (вакуумный газойль) последовательно нагревается в теплообменнике 2 и печи 3 до температуры реакции гидроочистки (см. раздел «гидроочистка вакуумного газойля»), поступает последовательно в реактора 1 и 9, где происходит очищение сырья от соединений серы и азота, затем гидроочищенное сырье после выхода из реактора 9, нагревается до температуры гидрокрекинга и поступает в реактор 4, где происходят реакции гидрокрекинга при высоком давлении. Сырье сверху вниз проходит через неподвижный слой катализатора, который охлаждается хладагентом, так как реакции гидрокрекинга экзотермичны. По-



сле реактора газопродуктовая смесь охлаждается в холодильнике 5 и разделяется на жидкие и газообразные продукты в сепараторах 6 и 12 высокого и низкого давления. Затем жидкие продукты поступают в ректификационную колонну, где происходит разделение на светлые и темные продукты. Светлые нефтепродукты (бензин, реактивное и дизельное топлива) выводятся через отпарные колонны (на схеме не показано). Газойль в зависимости от цели процесса или возвращается в сырье гидрокрекинга или выводится с установки (в случае последующего каталитического крекинга или на получение базовых масел).

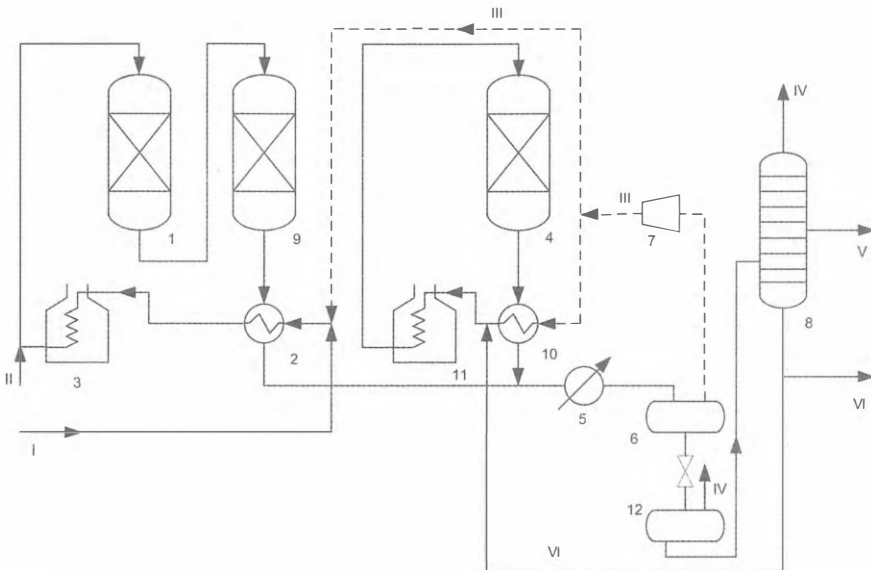


Рис. 5.11. Принципиальная схема установки двухступенчатого процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора:

- 1, 9 – реакторы первой ступени; 2, 10 – теплообменники;
3, 11 – трубчатые печи; 4 – реактор второй ступени; 5 – холодильник;
6, 12 – сепараторы высокого и низкого давления; 7 – циркуляционный компрессор;
8 – ректификационная колонна; 13 – емкость;
I – Сырье; II – Водород; III – Рециркулирующий водородсодержащий газ;
IV – Газ; V – Бензин, реактивное и дизельное топливо; VI – Газойль.

В приведенной схеме гидрокрекинга осуществляется совместное разделение продуктов первой и второй ступеней процесса в общей системе сепарации, стабилизации и ректификации гидрогенизата.

Материальный баланс глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля в зависимости от получения целевого продукта приведен в табл. 5.6 [18].

Процесс глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля проводят при давлении 13 – 17 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,3–1,0 ч⁻¹, кратности циркуляции водородсодержащего газа 1000–2000 нм³/м³ в интервале температур 340–440 °С.



Таблица 5.6

**Материальный баланс глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля
на неподвижном слое катализатора**

Показатели	Целевой продукт процесса		
	Бензин	Реактивное топливо	Дизельное топливо
Взято, % (масс.):			
сырье	100,0	100,0	100,0
водород	3,1	2,5	1,7
Итого:	103,1	102,5	101,7
Получено, % (масс.):			
углеводородные газы	15,6	7,0	7,5
сероводород+аммиак	2,8	1,8	1,8
бензиновая фракция	84,7	15,2	23,4
целевая фракция	-	78,5 (фр. 135–270°C)	69,0 (фр. 160–330°C)
Итого:	103,1	102,5	101,7

ЛИТЕРАТУРА 5

1. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.; КолосС, 2008. – 334 с.: ил. (Учебники и учебные пособия для студентов высш. учеб. заведений).

2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Издательство «Техника». ООО «Тума ГРУПП», 2001. – 384 с.

3. Х.Анчита, Дж.Спейт (ред.). переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ./[Х.Анчита и др.]; под. ред. О.Ф.Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.,ил.

4. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Издательство «Химия», 1971. – 352 с.

5. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ, 1961.

6. Магарил Р.З, Аксенова Е.И . Химическая технология топлив и масел. – 1970. – №7. – с.22.

7. Speight J.G., Moschopedis S.E. Fuel Process. Technol. – 1979.,2:295.

8. Thomas F. Degnan // Topicsin catalysis. – 2000. – № 13. – P.149.

9. Курганов В.М., Папуша Л.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1996. – №10. – С.21.

10. Курганов В.М., Горштейн А.Б. и др.// ХТТМ. – 1986. – №9. – С. 4.

11. Радченко Е.Д., Курганов В.М. и др. // Нефтехимия. – Т. 24. – 1986. – №1. – С. 70.

12. Штейн В.И., Гольбин А.М. и др. // ХТТМ. – 1986. – № 9. – С. 16.

13. Nelson W.A. // Oil and GasJournal. – 1968.66.8. – P. 99.

14. Oil and GasJournal. – 1968.66.7. – P. 122.

15. Курганов В.М. и др. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив. Сб. трудов ВНИИ НП. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1978. – С. 59.

16. Чаговец А.Н., Здобнов В.Н. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 11. – С. 28.



17. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М., 2010. – 389 с.
18. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. – М.: КолосС, 2012. – 502 с.: ил. – (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений)
19. Мейерс Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р.А.Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
20. Радченко Е.Д., Зеленцов Ю.Н., Чернакова Г.Н. Влияние органических азотсодержащих соединений на гидрокрекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. ЦНИИТЭнефтехим, Тематический обзор, М.:1987. – 49 с.
21. Алиев Роман Р., Курганов В.М., Алиев Р.Р., Хавкин В.А. Легкий гидрокрекинг вакуумного дистиллята. // ХТТМ. – 1999. – № 2. – С. 21.
22. В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева и др. Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 1. – С. 15.
23. В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева и др. Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 5. – С. 7.



ГЛАВА 6. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ

Тяжёлая, высокомолекулярная часть, составляющая 20-55% от поступившей в переработку сырой нефти и получившая название нефтяной остаток, или гудрон, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления её переработки [1].

За последние годы наблюдается повышенный интерес к технологиям переработки нефтяных остатков, обусловленный растущей разницей в ценах между лёгкими и тяжёлыми сортами нефти. Это, в свою очередь, вынуждает НПЗ оценивать имеющиеся технологии переработки нефтяных остатков и повышать долю тяжёлых нефтей в перерабатываемом сырье [2].

В настоящее время нефтеперерабатывающие заводы перерабатывают, в основном, следующие нефти [3]:

- Северная Америка
 - Синтетические нефти, нефть «Майя» и другое тяжёлое высокосернистое сырьё;
- Европа
 - Средние и тяжёлые аравийские нефти, российская нефть «Юралс», западно-африканские, ливийские и иранские нефти;
- Россия/страны СНГ
 - Местное сырьё («Юралс», западносибирские нефти, девонская и карбоновая нефть и др.)
- Азия
 - Аравийская тяжёлая нефть, западно-африканские, иранские и российские (сибирские) нефти, нефти из Судана, Венесуэлы и др.

В ближайшее десятилетие прогнозируется дальнейший рост добычи тяжёлых нефтей [3, 4]. Дефицит традиционных нефтей вызвал спрос на новые источники углеводородов – битуминозные пески. В нескольких географических зонах, включая Канаду, Венесуэлу и Россию находятся большие запасы сверхтяжёлой и битуминозной нефти, поэтому в перспективе роль тяжёлого сырья в снабжении нефтепродуктами возрастет [4-6].

В Канаде уже развёрнута промышленная разработка нетрадиционных нефтей – битумов, добываемых из залежей битуминозных песчаников. Прогнозируется также, что добыча нефти в Канаде увеличится, и она займёт место в первой пятёрке нефтедобывающих стран мира. Причём этот дополнительный прирост будет достигнут за счёт битуминозных песков [5].

Нефтеперерабатывающая промышленность должна учитывать эволюцию рынка в сторону улучшения качества топлив для наземного, воздушного и морского топлива и снижения спроса на тяжёлое жидкое топливо в промышленности и производстве электроэнергии [7]. Рост снабжения высокосернистыми тяжёлыми нефтями и ужесточение экологических требований усиливают дисбаланс между наличием остаточных продуктов и рыночным спросом.

Несмотря на то, что прибыльность НПЗ и в дальнейшем будет зависеть от переработки тяжёлых высокосернистых нефтей, крупнейшим потоком становятся отатки, содержание которых с утяжелением нефти возрастает, что создаёт определённые проблемы их использования [8].



Подавляющее большинство действующих нефтеперерабатывающих заводов в мире обладает слабыми возможностями по переработке остатков либо не обладает ими вовсе, производя в больших объемах мазут и бункерное топливо с высоким содержанием серы. Относительно небольшой объем остатков используется при производстве асфальта [2].

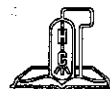
Ввиду продолжающегося увеличения спроса на природный газ ожидается угрожающее падение спроса на котельные топлива, что отрицательно скажется на их ценах в будущем. По-видимому, это положение будет только ухудшаться, поскольку нефтепереработчики испытывают нормативно-правовое давление, начиная с новых спецификаций на бункерные топлива и кончая ограничениями по диоксиду углерода и углеродным выбросам в целом. Поскольку мир движется в сторону более чистых бункерных топлив, овладение альтернативными способами обогащения потоков остаточных продуктов приобретает все большее значение [8].

Параллельно во всем мире существует тенденция к росту спроса на реактивное и дизельное топлива при стабильном или снижающемся потреблении бензина, что требует максимальных объемов производства светлых дистиллятов из перерабатываемой сырой нефти [2,7].

Применение гидрогенизационных процессов является одним из наиболее перспективных направлений переработки атмосферных и вакуумных остатков. Эти процессы предназначаются как для получения мало-сернистого котельного топлива или для подготовки высококачественного сырья вторичных процессов (каталитического крекинга, коксования и др.), так и для непосредственного получения моторных топлив [9]. В Канаде с целью обогащения битумов из песчаников применяют также гидрогенизационные процессы (гидрокрекинг) с получением из них высококачественной синтетической нефти [10].

В перспективе при высоких ценах на сырую нефть, низких ценах на природный газ и сокращающихся рынках сбыта низкосортного нефтяного кокса возрастет потребность в гидрогенизационных процессах переработки нефтяных остатков [2].

Наиболее остро проблема переработки остаточного сырья ощущается в российской нефтеперерабатывающей промышленности, в которой глубина переработки нефти не превышает на сегодняшний день 72%. Хотя за последние годы наблюдается тенденция к снижению доли остатков, но, не смотря на это, она продолжает преобладать в ассортименте нефтепродуктов НПЗ России. К сожалению, отечественные процессы гидропереработки нефтяных остатков, разработанные еще в 80-е годы прошлого века, так и не нашли практического применения в России [1,9,11,12].



6.1. СЫРЬЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТКОВ

6.1.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЕЙ И ОСТАТКОВ

Основными видами нефтяных остатков, используемых в качестве сырья гидрогенизационной переработки, являются прямогонные фракции – остатки атмосферной (мазуты) и вакуумной (гудроны) перегонки нефти. В последние годы в целях гидрооблагораживания в переработку вовлекаются также битумы, добываемые из битуминозных песчаников.

Тяжёлая нефть отличается от обычных нефтей тем, что её гораздо труднее извлекать из подземных пластов. В настоящее время термин «тяжёлая нефть» условно применяется для описания как тяжёлых нефтей, для добычи которых требуется термическое воздействие на пласт, так и битумов, добываемых из битуминозных песков посредством открытой разработки. Подкатегория нефтей, залегающих в состоянии, близком к твёрдому, и неспособных свободно течь в нормальных условиях, определяется термином сверхтяжёлая нефть. Её часто называют битумом [13].

В таблице 6.1 приведена классификация тяжёлых и сверхтяжёлых нефтей и битумов, в таблице 6.2 даны сравнительные характеристики нефтей и битума и в таблицах 6.3 и 6.4 – сравнительные характеристики остаточных нефтепродуктов.

К тяжёлым нефтям, как правило, относят те, плотность которых составляет от 10 до 22 °API (1000-921,8 кг/м³) [15]. Например, тяжёлая нефть месторождения Cold Lake имеет плотность 10,2 °API (998,6 кг/м³), а такие сверхтяжёлые нефти, как Zuata и битум Athabasca – 8,5 и 8,1 °API (1010,7 и 1014,3 кг/м³) соответственно. Для остатков этот показатель зависит от конечной температуры перегонки; плотность вакуумных остатков обычно варьируется от 2 до 8 °API (1059,9 – 1014,3 кг/м³) [13].

Таблица 6.1

Классификация нетрадиционных нефтей [14,15]

Наименование нефти	Плотность (°API/кг/м³)	Реологические характеристики нефти в условиях залегания
Тяжёлая сырая нефть	10-22/1000-921,8*	Подвижная
Сверхтяжёлая нефть	<10/1000	Подвижная
Битумы	7-12/1021,7-986,1	Неподвижная

* Эта классификация условная и в разных источниках верхний предел значения плотности для тяжёлой нефти отличается (ограничивается, например, 15°API /965,9 кг/м³) [13]).

Характерно, что сверхтяжёлые нефти не содержат бензиновые фракции, и невелик выход атмосферных газойлей (порядка 14-16 %), зато доля вакуумного остатка превышает 50%. Сера в значительной степени сконцентрирована в остатках. Чем выше содержание серы в остатках, тем большее количество металлов (Ni и V) находится в них.



Таблица 6.2

Сравнение характеристик различных нефтей и битума [16]

Наименование	Arabian Light	Zuata	Boscan	Maya	Cold Lake	Athabasca Bitumen
Страна	Саудовская Аравия	Венесуэла	Венесуэла	Мексика	Канада	Канада
Плотность, °API кг/м³	33.6 857,1	8.5 1010,7	10.5 996,5	21.5 924,8	10.2 998,6	8.1 1013,6
Выход на нефть, % (масс.)						
Бензин	20.6	0.0	4.0	12.9	1.5	0.0
Атмосферный газойль	36.0	14.1	11.6	21.7	14.9	16.1
Вакуумный газойль	23.2	31.0	20.2	22.2	38.8	31.7
Вакуумный остаток	20.2	54.9	64.2	42.2	44.8	52.2

Таблица 6.3

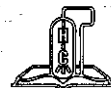
Сравнение физико-химических свойств остатков нефти и битума [16]

Наименование показателя	Arabian Light	Zuata	Boscan	Maya	Cold Lake	Athabasca Bitumen
Температура начала кипения	530°C+	500°C+	350°C+	500°C+	340°C+	300°C+
Плотность, °API кг/м³	8.3 1012,2	2.5 1056,0	7.2 1020,2	1.5 1032,8	7.2 1020,9	7.8 1008,6
Н/С	1.45	1.41	1.47	1.33	1.40	1.43
Содержание серы, % (масс.)	4.0	4.2	6.0	5.2	4.9	4.6
Содержание азота, % (масс.)	0.25	0.97	0.96	0.81	0.70	0.48
Содержание никеля, г/т	30	154	119	132	107	70
Содержание ванадия, г/т	110	697	1473	866	210	186
Содержание асфальтенов, % (масс.)	5.3	19.7	18.2	30.3	12.0	12.4
Коксуемость по Конрадсону, % (масс.)	18.0	22.1	18.3	29.3	20.8	13.6

Так, в атмосферном остатке (мазуте) месторождения Boscan (Венесуэла) сосредоточено порядка 2700 г/т примесей металлов (суммарно никеля и ванадия).

Вакуумные остатки тяжёлых нефтей существенно отличаются по уровню примесей от лёгких нефтей, что затрудняет их гидрогенизационную переработку.

Увеличение выхода вакуумных дистиллятов, составляющих основу сырья для производства масел, процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга, приводит к тому, что в остатках вакуумной перегонки нефти (гудронах) увеличивается концентрация смол, асфальтенов, тяжёлых металлов, механических примесей и гетероатомных соединений, включающих серу, азот и кислород. Увеличивается соответственно плот-



ность, молекулярная масса, вязкость и ухудшаются прочие показатели качества (см. табл. 6.4).

Таблица 6.4
Характеристика остатков западносибирской смеси [9]

Наименование показателя	Западносибирская нефть			
	Мазут >350°C	Гудрон >500°C	Гудрон >540°C	Гудрон >590°C
Выход на нефть, % масс.	48	22-23	17,5	12,6
Плотность: °API кг/м ³	20,3 932	11 993	8,5 1011	6 1029
Коксуемость, % масс.	6,64	13	17,2	23,1
Зольность, % масс.	-	0,04	0,12	0,12
Температура размягчения по КиП, °C	-	30	29	50,5
Содержание, % масс.: углерода водорода серы азота	85,08 11,44 2,05 0,25	85,7 10,86 2,86 0,4	85,65 10,85 2,65 0,62	85,3 10,22 2,8 0,66
Содержание металлов, г/т: ванадия никеля	56 22	140 55	200 70	240±20 98±14
Групповой углеводородный состав, % масс. алканы-циклоалканы лёгкие арены средние арены тяжёлые арены смолы асфальтены	33 18,4 9,3 26,1 13,2 1,7	16,3 15,9 7,6 30,6 25,1 4,5	- - - - - 6,9	4,8 5,6 6,1 40,8 32,7 10

Гидрогенизационная переработка гудронов с высокой глубиной отбора также усложнена из-за повышенного содержания в них примесей, в особенности, таких как металлы (Ni +V), являющиеся ядами для катализаторов этого процесса.

6.1.2. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Нефтяные остатки представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородов (мальтенов), смол и асфальтенов. Наличие в остатках гетеросоединений, содержащих наряду с углеродом серу, азот, кислород и металлы, сильно усложняет технологию их переработки и существенно ухудшает качество выпускаемых продуктов [9].

Нефтяные остатки – это сложная коллоидная нефтяная дисперсная система. Дисперсная фаза остатков в обычных условиях состоит преимущественно из твёрдых частиц двух типов – ассоциатов асфальтенов и высокомолекулярных алканов с различной толщиной сольватной обо-



лочки, состоящей из компонентов жидкой дисперсионной среды, представленной смолами и взаиморастворимыми высокомолекулярными углеводородами различных гомологических рядов [1].

Основные компоненты нефтяных остатков – арены, алканы и циклоалканы сложного смешанного строения. Молекулярная масса данных соединений находится в пределах 250-800. Свойства высокомолекулярных углеводородов зависят от соотношения различных структурных элементов в молекуле и прочности их связей, что предопределяется химической природой исходной нефти и условиями её образования. Мальтены, как известно, содержат значительное количество серы и незначительное – азота, металлов [9].

Особое место в структуре нефтяных остатков занимают асфальто-смолистые вещества, основную массу которых составляют смолы (70-90%) [9]. Это наиболее высокомолекулярные компоненты нефтяных остатков, создающие сложные технологические проблемы при осуществлении каталитического облагораживания остатков и ряда других процессов.

Смолами обычно называют вещества нефти, растворимые в низкипящих алканах, но не десорбируемые этими растворителями (в отличие от аренов) с поверхности силикагеля при хроматографии. Асфальтены – вещества, нерастворимые в алканах и циклоалканах $C_5 - C_7$ [17]. В структуру смол и асфальтенов кроме элементов-органогенов (углерода, водорода, кислорода и азота) входит сера и сконцентрированы практически все содержащиеся в нефти металлы [1].

Смолы представляют собой конденсированные системы, содержащие 5-6 колец аренового, циклоалканового или гетероциклоалканового строения, соединённые алифатическими цепочками. Молекулярная масса смол колеблется в пределах 600-1500, плотность 980-1100 кг/м³, содержание углерода 75-83%, водорода 9-10%. В смолах почти всех нефтей сера и кислород присутствуют в значительных количествах, а также содержится большая часть металлов (ванадия и никеля).

Содержание асфальтенов в нефтяных остатках колеблется от 1 до 30% в зависимости от качества исходной нефти. Асфальтены – наиболее высокомолекулярные соединения нефтяных остатков, близкие по своей структуре к смолам, но отличающиеся большей плотностью (1000-1250 кг/м³), молекулярной массой (от 1000 до 5000-6000). Макромолекула асфальтена состоит из ядра, включающая конденсированные ареновые, тиофеновые, тиазольные циклы и металлопорфирированные комплексы. С ядром связаны непорфирированные комплексы металлов, включающие атомы азота. Периферийная часть молекулы представляет собой конденсированные циклы, соединённые с ядром через алкильные мостики. Алкильные радикалы, содержащие от 2 до 5 атомов углерода, присоединяются как к ядру, так и к периферийной части [18].

Структурный состав молекул асфальтенов, выделенных из западно-сибирской / арланской нефти, представлен ниже в % масс. [19].

Ядро	40/70
Периферийные циклоалканы	15/22
Суммарное количество алкильных цепей	44/6
Порфирированные структуры.....	1/2



Асфальтены и смолы близки по элементному составу, однако первые на 1-2 % беднее водородом и содержат значительную часть гетероатомных соединений. Пример химической формулы асфальтенов: $C_{69}H_{81}S_2NO$ (молекулярная масса 1003) и $C_{74}H_{49}S_2NO$ (молекулярная масса 1031) [9].

Содержание гетероатомов в асфальтенах обычно (но не всегда) больше, чем в смолах из того же гудрона, содержание серы и особенно кислорода в асфальтенах часто ниже, чем в смолах, содержание же азота всегда выше. В асфальтенах содержится основная часть азота нефти. Содержание серы в асфальтенах $S_{асф.}$ (в %) связано с содержанием серы в нефтях $S_{нефть}$ (в %) и приближённо может быть описано соотношением

$$S_{асф.} = 1,6 \times S_{нефть} + 0,8 \quad [17]$$

В среднестатистической молекуле асфальтенов содержание гетероатомов, по-видимому, всегда больше единицы.

Асфальтены обладают высокой парамагнитностью – $10^{18} \div 10^{19}$ спин/г, характерной для структур, содержащих много конденсированных ареновых колец. Исследование асфальтенов с помощью деструктивной хроматографии, ИКС- и ЯМР-спектроскопии позволило установить, что в ароматических кольцах содержится 50-60% атомов углерода средней молекулы асфальтенов, 8-20% атомов углерода содержится в метильных и 20-40% – в метиленовых группах

Алифатический углерод представлен в основном метильными, этильными и пропильными заместителями ареновых ядер, причём содержание этих заместителей уменьшается в ряду $CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7$, алкановые цепи с четырьмя и более атомами углерода практически отсутствуют. Только 5-6 % атомов водорода связано с ареновыми углеродными атомами, что указывает на высокую степень конденсации и замещения водородных атомов ареновых колец.

Из совокупности данных, полученных при исследовании асфальтенов, следует, что ареновые кольца в молекулах асфальтенов представлены в основном едиными конденсированными ядрами, содержащими 10-20 колец; изолированные алифатическими углеродными атомами нафталиновые, фенантроновые и т.д. структуры нехарактерны. Единое ядро углеродных атомов, входящих в циклы, содержит кроме конденсированных ареновых колец конденсированные циклоалкановые кольца. Краевые атомы ядра, образованного конденсированными ареновыми и циклоалкановыми кольцами, в значительной степени замещены метильными, этильными и пропильными группами. Кроме того, среднестатистическая молекула асфальтенов содержит один-три фрагмента, связанных с ядром циклического углеводорода одной связью и содержащих три-четыре конденсированных кольца, одно из которых ареновое или тиюфеновое, а остальные циклоалкановые. Эти фрагменты имеют молекулярную массу 300-500; 9-25% углеродных атомов их содержится в ареновых кольцах, 35-60% – в циклоалкановых и 25-45% – в алкановых цепях C_1-C_3 .

Принципиальное отличие асфальтенов от смол – нерастворимость их в алкановых и циклоалкановых углеводородах C_5-C_7 – не связано с разницей в их строении. Различия в растворимости обусловлены отличиями в содержании углерода в ареновых, циклоалкановых и алкановых структурах в среднестатистической молекуле и средней величине молекулы.



Ясно прослеживается генетическая связь между смолами и асфальтенами данной нефти, так же как между смолами и ареновыми углеводородами [17].

Различие асфальтенов нефтей разных месторождений связано в основном с различием соотношений ареновых, циклоалкановых и алкановых структур в средней молекуле асфальтенов.

Сера. В зависимости от типа перерабатываемой нефти в остатках может быть сконцентрировано 2,0-6,0% серы. В составе би- и трициклических аренов находится 48-55% общей серы, в смолах 25-30%, асфальтенах 15-20% и в полиаренах 4-5%. Часть серусодержащих соединений остатков представлена монофункциональными сульфидами, бензотиофенами и их гомологами. Во фракциях наиболее тяжёлых углеводородов концентрируется наиболее стойкая бензонафтофеновая сера. Многофункциональные структуры, например, с двумя атомами серы на молекулу, преобладают во фракциях с молекулярной массой 800-1500.

Распределение серы в смолах и асфальтенах не обнаруживает значительных изменений, т.е. практически равномерное. Сера в этих компонентах присутствует в виде сульфидов (ароматических, алициклических и алифатических), а также в виде тиофановых, тиациклогексановых, тиациклопентановых и тиофеновых колец. Таким образом, практически все известные серусодержащие структуры могут быть экстраполированы на весь остаток перегонки нефти [1].

Азот. В остатках содержится 0,05-0,96% азота: в масляных фракциях нефтяных остатков – 4-8% (от общего содержания), в смолах – 50-65%, в асфальтенах – 35-40% [20]. Азотсодержащие компоненты, входящие в состав остатков, представлены соединениями основного характера типа пиридин – ариламины производных, а также нейтральными, к которым относятся гомологи пиррола, индола, карбазола, порфирины и полифункциональные соединения с двумя и более гетероатомами (сера, азот, кислород), в том числе нитрилы и амиды кислот. Соотношение содержания основного азота к общему содержанию азота в остатках находится в пределах 0,25-0,35. Чем выше температура кипения фракций, тем меньше доля основных азотсодержащих соединений [1].

Металлы. Металлорганические соединения ванадия, никеля, железа, меди, цинка и других металлов, содержащиеся в нефтях, в основном сосредоточены в нефтяных остатках. Основная часть металлов связана со смолами и асфальтенами. Содержание металлорганических соединений в нефтях с высоким содержанием гетероатомных соединений смол и асфальтенов значительно – на два-три порядка выше, чем в малосернистых нефтях с низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ [17].

Металлы в нефтях, особенно никель и ванадий, содержатся в виде металлопорфиринов, а железо в виде нафтенатов. Например, установлено, что при наличии в нефти ванадия и никеля от 0,0001 до 0,65%, в порфирированных комплексах связано 4-25% этих металлов от общего их количества. Молекулярная масса этих соединений составляет 375-575 [20, 21]. Порфириновые комплексы с ванадием могут быть представлены формулами от $C_{20}H_{12}N_4VO$ до $C_{36}H_{20}N_4VO$. Ванадиевый комплекс имеет октаэдрическую ориентацию, а так как это комплекс с VO_2 (ванадил), то называется он ванадиловым. Кислород, связанный с ванадием, не помещается в плоскости порфирина и связь с ним проходит перпендикуляр-



но плоскости. В отличие от ванадилпорфириновых комплексов никельпорфириновые комплексы рассматриваются как плоскостные и, ввиду полного насыщения валентности в плоскостной структуре, они являются менее полярными соединениями, чем ванадиловые (рис. 6.1).

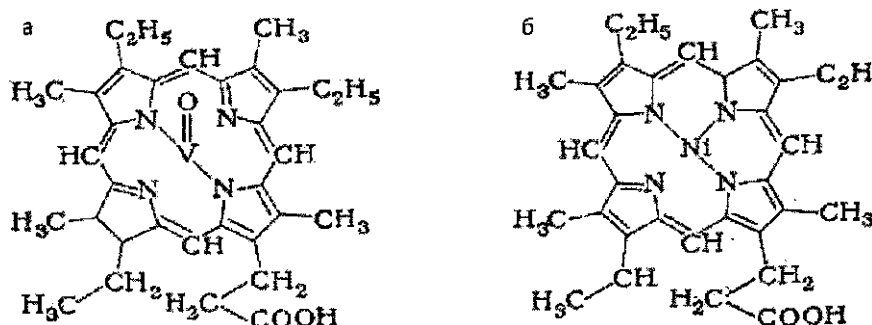


Рисунок 6.1. Металлпорфириновые комплексы:

а) – октаэдрическая пространственная конфигурация ванадилпорфиринового комплекса; б) – плоскостная модель никельпорфиринового комплекса

Концентрация ванадиевых и никелевых порфиринов в нефтях западносибирской и арланской приведена в таблице 6.5 [9].

Таблица 6.5

**Содержание порфириновых комплексов
в западносибирской и арланской нефтях**

Тип порфирина	Содержание металлопорфирина в асфальтенах, г/т		Количество ванадия и никеля, связанного с порфиринами, г/т	
	западно-сибирская нефть	арланская нефть	западно-сибирская нефть	арланская нефть
Ванадий-порфириновый комплекс	139,5	215,7	17,6	27,24
Никель-порфириновый комплекс	47	64	6	9,9

Ванадий и никель в остатках входят также в состав однотипных по природе элементоорганических соединений непорфиринового характера, причём содержание их чаще всего выше, чем порфириновых. Эти соединения могут быть представлены, как комплексы ванадила и никеля с лигандами псевдопорфириновой структуры, содержащие четыре атома азота в координирующем центре. Кроме того, они могут входить в состав комплексов с тетрадентными лигандами, имеющими смешанные донорные атомы, например, β -кетониимины, β -дикетоны, *O*-меркаптоанилы и β -дитиолы (рис. 6.2) [20]. При возрастании молекулярной массы компонентов остатка доля непорфириновых соединений ванадия и никеля возрастает. Для низкомолекулярной части смол и асфальтенов характерно



наибольшее содержание никеля в виде порфириновых комплексов. Указанные металлы также могут входить в состав других элементоорганических соединений, например в виде солей нефтяных кислот.

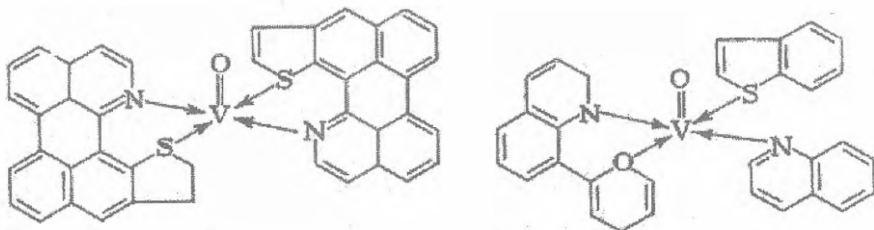
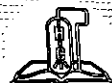


Рисунок 6.2. Непорфириновые структуры ванадилсодержащих комплексов

Общее содержание металлов (Ni и V) в остатках нефти зависит от типа нефти, концентрации смол и асфальтенов и различной глубины отбора и изменяется в широких пределах 10-1600 г/т и (см. табл. 6.2-6.4). Отношение содержания ванадия к никелю также меняется в широком диапазоне от 0,5 до 12,5.

Существует корреляция между характером распределения металлов в смолах и асфальтенах и типом исходной нефти. Например, в близких по химическому составу остатках сернистых нефтей преобладает содержание ванадия и никеля, которые равномерно распределены между асфальтенами и различными фракциями смол, а отношение ванадия и никеля в смолах может достигать 4,0-4,8. В малосернистых нефтях нафтенового основания – это отношение не превышает 0,4. Существует определённая зависимость между содержанием серы и ванадия в нефти. Например, в высокосернистых остатках нефтей Башкирии содержание ванадия в 200-500 раз больше, чем в малосернистых остатках нефтей Азербайджана. Для высокосернистых нефтей содержание ванадия тем выше, чем выше содержание серы. Повышенное содержание никеля коррелируется с высоким содержанием азота [1].

Кислород. В нефтяных остатках кислород в основном концентрируется в смолисто-асфальтеновых компонентах. Содержание его в остатках различных нефтей находится в пределах 0,1-0,6% и входит он в состав ароматических и гетероциклических кетонов (типа хинона и флуорена), а также в карбоновых кислотах и кольцах фурана [21]. Установлено, что в смолисто-асфальтовых соединениях кислород преимущественно входит в состав функциональных групп (карбонильной, карбоксильной, гидроксильной и сложноэфирной). Эти группы в основном определяют поверхностную активность смол и асфальтенов. В асфальтенах, выделенных из гудронов, большая часть кислорода входит в состав гидроксильных и карбонильных групп (около 80%). По относительному содержанию гетероатомов в смолах и асфальтенах наблюдается следующая закономерность: в асфальтенах содержание серы выше, чем кислорода, а кислорода выше, чем азота; в смолах содержится кислорода больше, чем серы, а серы больше, чем азота.



Галогенсодержащие соединения. В составе нефтяных остатков обнаружены и галогенсодержащие соединения, которые представлены в виде неорганических и органических соединений хлора, йода и брома [21]. Неорганические соединения представлены в виде хлоридов солей щелочных металлов, а органические в виде комплексных соединений с серу- и азотсодержащими компонентами, которые сосредоточены в смолисто-асфальтеновых веществах.

Механические примеси. В нефтяных остатках, как известно, концентрируются все твёрдые вещества, попадающие в нефть при её добыче (частицы пород пластов залегания, глинистых растворов, продуктов коррозии, нефтедобывающего оборудования), при транспортировке и хранении (частицы продуктов коррозии нефтепроводов и резервуаров). Эти примеси имеют широкий спектр размеров частиц.

В связи с тем, что частицы примесей склонны к выпадению в слое катализатора при каталитическом гидрооблагораживании нефтяных остатков, их следует удалять из остатков на стадии предварительной подготовки. Обычно это достигается фильтрованием сырья. Применение деасфальтизации также способствует эффективному снижению содержания механических примесей.

6.1.3. СТРУКТУРА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Для подбора условий, обеспечивающих наибольшую эффективность процесса, весьма важны сведения о структуре остатков, о действующих силах межмолекулярного взаимодействия, кинетических и гидродинамических размерах молекул и структурных фрагментов, распределении гетероатомных элементов по основным группам компонентов. В конечном итоге от уровня информации по вышеуказанным факторам зависит правильность формулировки основных направлений поиска наиболее эффективной каталитической системы, сочетающей высокую активность со структурой пор, обеспечивающей доступ гетероатомных соединений сырья к активным центрам во всём объёме зерна катализатора.

В соответствии с общими теоретическими представлениями физико-химической механики нефтяных дисперсных систем нефтяные остатки состоят из сложных структурных единиц [20, 22, 23]. В составе структурной единицы различают внутреннюю область – ядро и сольватную оболочку, окружающую ядро, характеризующуюся различной толщиной, прочностью связей и упорядоченностью. Ядро структурной единицы обладает поверхностью раздела и представляет собой ассоциат высокомолекулярных компонентов остатков. Сольватный слой образуется на границе раздела фаз как результат адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии компонентов дисперсионной среды, представляющей собой сложную смесь углеводородных и гетероатомных соединений. В связи с наличием сольватного слоя резкого перехода от дисперсной среды к ядру (дисперсной фазе) не наблюдается.

Наиболее склонны к формированию ассоциированных комплексов асфальтены и смолы. На склонность их к ассоциированию существенное влияние оказывает содержание в них ароматизованных фрагментов, которое обычно оценивается показателем степени ароматичности. Аро-



матичность смол составляет 20-40%. Число конденсированных ароматических фрагментов у смол достигает 1-4. С увеличением молекулярной массы и перехода к асфальтенам этот показатель возрастает, достигая 7,5 [21]. Наименее ароматизованные смолы преимущественно находятся в диспергированном состоянии в дисперсионной среде, а более ароматизованные, имеющие соответственно более высокие значения молекулярных масс, концентрируются в сольватном слое структурных единиц с ядром, состоящим из ассоциатов асфальтенов. При избыточном содержании асфальтенов и малой растворимости дисперсной среды (масел), они составляют в остатках дисперсную фазу. При низком содержании асфальтенов нефтяные остатки по свойствам приближаются к истинным растворам. Это обычно достигается при содержании асфальтенов 0,006-0,6% [20].

В ряду компонентов, входящих в состав структурной единицы с ядром в виде ассоциатов частиц асфальтенов (рис. 6.3), наблюдается тенденция постепенного обеднения водородом и обогащения углеродом и гетероатомами к центру, возрастает доля ароматических элементов, повышается степень конденсированности. Наибольшая водородная недостаточность характерна для ядра.

Поперечный разрез модели асфальтена показан на рисунке 6.4. По этой модели асфальтены образуют трёхмерную структуру из ряда слоёв полициклических конденсированных аренов.

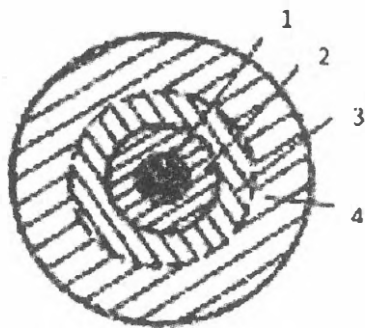


Рисунок 6.3. Схема структурной единицы остатков:

- 1 - ядро (дисперсная фаза);
- 2 - сольватная оболочка;
- 3 - переходная фаза;
- 4 - дисперсионная среда

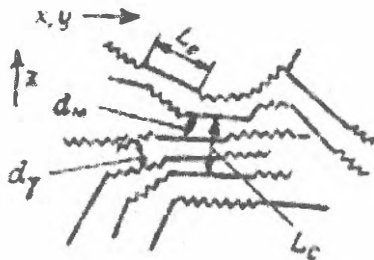


Рисунок 6.4. Поперечный разрез модели структуры асфальтенов:

L_0 - диаметр плоскости полиареновой структуры (0,9-1,5 нм); L_c - толщина пачки ассоциата полиядерных пластин (1,6-2,4 нм); d_m - расстояние между полиядерными пластинами (0,35-0,37 нм); d_y - расстояние между циклоалкановыми кольцами (0,55-0,6 нм)

Монослой (рис. 6.5) имеет молекулярную массу от 800-3500, а образованная этими частицами слоистая структура - 5500÷5900. Ассоциаты, образованные слоистыми частицами, могут иметь молекулярную массу 37000-100000. В настоящее время получило всеобщее признание объяснение высоких значений молекулярной массы асфальтенов склонностью их к ассоциации с образованием коллоидных частиц различных размеров [24, 25].



В соответствии с данными электронографических измерений размеры структурных фрагментов и сформированных из них ассоциатов в зависимости от типа нефти имеют широкие пределы (2-30 нм). Они состоят из частиц со средним диаметром 2-3 нм (см. рис. 6.4), что соответствует размеру полициклической ареновой части. Размеры ассоциатов асфальтенов из высокосернистых нефтей, обогащённых ванадием, могут достигать 15-30 нм.

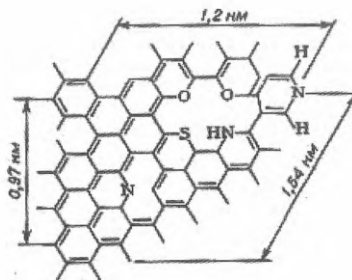


Рисунок 6.5. Модель полядерной структуры монослоя асфальтенов с дефектами центра

В целом сложные структурные единицы (ССЕ) нефтяных остатков находятся в динамическом равновесии со средой, и изменение размера ядер и толщины сольватной оболочки их могут протекать по различным законам. Главными факторами, определяющими возможность существования и геометрические размеры ССЕ в остатках, является наличие в них структурирующихся компонентов и ассоциатов, а также степень теплового воздействия. Размеры основных зон структурной единицы при определённых температурах различны за счёт того, что часть наиболее полярных компонентов сольватного слоя может переходить в дисперсную фазу (ядро), а часть в дисперсионную среду, находящуюся в молекулярном состоянии. Ядро, состоящее из ассоциатов, при достижении максимальных размеров может распадаться на осколки, что ведёт к образованию новых частиц дисперсионной фазы, вокруг которых формируется сольватный слой и по мере изменения температуры для этих частиц характерны аналогичные стадии изменения размеров ядра и толщины сольватной оболочки. При высоких температурах и большой длительности нагрева внутри ядра может зародиться новая дисперсная фаза – кристаллит, представляющий собой надмолекулярную необратимую структуру, обычно характерную для карбенов и карбоидов [22].

Кроме превращений структурной единицы с ядром, состоящим из ассоциатов асфальтенов, в дисперсионной среде, по мере нагревания, могут сформироваться новые центры дисперсной фазы в виде зародышей ассоциатов полициклических аренов с высокомолекулярными углеводородами и гетероатомными соединениями с функциональными группами и гетероатомами. Вокруг каждого зародыша формируется сольватный слой, из которого происходит переход компонентов в ядро, ведущее к увеличению его размеров. При высоких температурах в нефтяном остат-



ке происходит накопление ассоциатов различных размеров, способных к взаимодействию и формированию более сложных структурных единиц, склонных к фазовым превращениям. Фазовые превращения приводят к агрегативной неустойчивости сырья, которое проявляется в виде осадкообразования, выпадения коксовых частиц и формирования коксоподобных отложений на поверхности нагрева на внешней поверхности гранул и внутри пор катализатора. Учитывая, что процесс каталитического гидрооблагораживания нефтяных остатков является жидкофазным, лимитирующей стадией которого, в основном, является стадия перехода надмолекулярных структур на поверхность катализатора, весьма важно подобрать условия, сводящие до минимума отрицательное влияние этой стадии [1]. При изучении структуры нефтяных остатков большое значение имеет выявление закономерностей распределения компонентов остатков по размерам составляющих их молекул, частиц и ассоциатов. От этих показателей во многом зависит правильный подбор поровой структуры гетерогенного катализатора, эффективность диффузионных процессов в порах единичных гранул.

6.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

В настоящее время во всём мире технологии гидрогенизационной переработки нефтяных остатков общепризнанны и в значительной степени освоены промышленностью.

Различные гидрогенизационные процессы переработки нефтяных остатков, применяемые в промышленности, можно классифицировать по типу используемых реакторов со стационарным, движущимся, кипящим, суспензионным слоями (или их комбинации). Выбор типа процесса зависит главным образом от количества металлов и асфальтенов в сырье и требуемой глубины превращения остатка в более лёгкие компоненты. Типичные условия эксплуатации четырёх типов реакторов представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.6

Сравнение процессов гидрогенизационной переработки с различными типами реакторов [26].

Наименование показателя	Стационарный слой	Движущийся слой	Кипящий слой	Суспензионный слой
Максимальное содержание (Ni+V) в сырье, г/т	50 – 250	50 – 400	100 – 600	>300
Максимальная степень превращения до 550°C, % (масс.)	50	50	80	95

Реакторы со стационарным, движущимся или кипящим слоем относятся к трёхфазным системам (газовая фаза – ВСГ, жидкая фаза- сырьё и твёрдая фаза – катализатор). Процессы, использующие реакторы со стационарным слоем, обычно называют системами ТФСС (трёхфазный



стационарный слой), с движущимся слоем катализатора – системами ТФДС (трёхфазный движущийся слой) и с кипящим слоем (псевдоожиженным) – системами ТФКС (трёхфазный кипящий слой). Большинство из известных процессов осуществлено с использованием реакторов со стационарным слоем гранулированных пористых катализаторов [1].

В современные процессы каталитического гидрооблагораживания нефтяных остатков с трёхфазным стационарным слоем (ТФСС) вложены все достижения технологии гидроочистки и гидрокрекинга тяжёлых нефтяных дистиллятов, осуществляемые в аппаратах аналогичного типа, и специальные технологические приёмы, направленные на снижение скорости дезактивации катализатора для обеспечения длительного периода работы до перегрузки катализатора. Другие системы (ТФДС, ТФКС) являются модификациями ТФСС, в идее которых также было стремление обеспечить непрерывность процесса, стабилизировать качество продуктов из-за высокой скорости дезактивации катализатора периодическим выводом части его из реактора в ходе процесса, не перегружая весь катализатор [1].

Гидрогенизационные процессы переработки нефтяных остатков в стационарном слое получили промышленное развитие за рубежом в конце 60-х годов прошлого века. Они были предназначены для расширения выпуска малосернистых топочных мазутов, содержащих 0,1-1,0 % серы. В настоящее время, кроме выработки малосернистого котельного топлива, эти процессы часто используются для получения малосернистого сырья для вторичных процессов (дистиллятного – для каталитического крекинга или гидрокрекинга, остаточного – для коксования или каталитического крекинга) [27]. В процессах гидрооблагораживания нефтяных остатков происходит не только удаление примесей, но и расщепление тяжёлых молекул сырья с образованием более лёгких продуктов. На современных установках гидрооблагораживания нефтяных остатков максимальная глубина крекинга вакуумных остатков (с температурой начала кипения выше 540°C), может достигать 60% [28].

Процессы в стационарном слое катализатора имеют наибольшее промышленное развитие благодаря стабильности и надёжности работы. В этом процессе могут перерабатываться сернистые и высокосернистые сырые нефти. Однако для предотвращения излишне быстрой и экономически невыгодной дезактивации катализаторов гидрогенизационной переработки, содержание металлов в сырье строго ограничивается: (Ni+V) – не более 250 г/т.

Реакторы с движущимся слоем катализатора были созданы для предохранения основных реакторов со стационарным слоем. Такой приём позволяет перерабатывать остаточное сырьё с содержанием металлов (Ni+V) до 400 г/т.

Процессы с трёхфазным кипящим слоем позволяют перерабатывать наиболее тяжёлое углеводородное сырьё (нефтяные остатки, битумы и др.) с содержанием металлов (Ni+V) до 600 г/т и максимальной глубиной превращения 80%.

В процессах с реакторами систем ТФСС, ТФДС, ТФКС используются гетерогенные катализаторы, содержащие, как правило, оксиды Mo, Co, Ni и W на носителе – оксиде алюминия, оксиде кремния или оксиде кремния/оксиде алюминия [1, 26]. Значительное содержание в остаточном



сырье смолисто-асфальтовых веществ и металлоорганических соединений обуславливает специфические требования к катализаторам таких процессов, функцией которых является удаление как тяжёлых металлов, так и сернистых соединений.

Катализаторы гидродеметаллизации и гидрообессеривания при переработке остаточного сырья в стационарном слое сравнительно быстро теряют активность под действием тяжёлых металлов и кокса, отлагающихся на активной поверхности катализатора, блокирующих его поры и в некоторых случаях полностью забивающих слой [27].

Концентрация и состав нежелательных компонентов (сернистых, азотистых, металлоорганических и смолисто-асфальтовых веществ) в разном сырье неодинаково. Поэтому, как правило, в процессах со стационарным слоем используют системы из двух или трёх катализаторов, обладающих различной активностью, селективностью и распределением радиусов пор [26, 27].

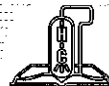
В системах реакторов, как с подвижным, так и кипящим слоем, проблема малой продолжительности цикла работы системы решается путём постоянной замены отработанного на свежий катализатор [2, 26].

Ограничения в глубине превращения остатка связаны с проблемой осаждения асфальтенов, так как насыщенные и ароматические соединения, имеющиеся в сырье и удерживающие их в растворённом состоянии, подвергаются конверсии. Такое явление обусловлено, главным образом, растворимостью асфальтенов, а достижимый уровень превращения зависит от содержания насыщенных и ароматических соединений, смол и асфальтенов в гидроочищенном остатке [2]. Это явление предопределяет максимальную степень превращения на стационарном слое – 50%, в кипящем слое – 80%.

Принципы гидрокрекинга суспензионной фазы, по сути, позволяют преодолеть ограничения, существующие для технологий со стационарным и кипящим слоем, и обеспечивают существенно более высокую степень превращения остатка (95%).

Катализаторы для суспензионного слоя сильно отличаются от каталитических систем с нанесёнными активными элементами. В данном процессе используются наноразмерные частицы катализатора в дисперсной фазе. Первоначально широко использовались гетерогенные твёрдые порошковые катализаторы, такие как багряный (красный) шлам, натуральная руда и др. В последние годы для гидроконверсии предложены гомогенные дисперсные катализаторы с высокой каталитической активностью [14, 26, 29]. Непосредственно в реакционной среде формируется катализатор с диаметром частиц меньшим или соизмеримым с размером ассоциатов асфальтенов. Для этой цели используется добавленный в сырьё прекурсор катализатора, состоящий из солей металлов VI-VIII групп [29]. Применение данных катализаторов при относительно высоких температурах не вызывает проблем, связанных с агломерацией частиц и потерей давления; они также имеют хорошую способность блокировать свободные радикалы, таким образом снижая реакции поликонденсации [30].

Процессы в суспензионной фазе являются новым инновационным направлением. Работы находятся в стадии исследований и укрупнённых пилотных испытаний. В промышленности реализован только один проект, и другой находится в стадии завершения строительства.



В таблице 6.7 приведены основные процессы гидрогенизационной переработки остатков [29-31].

Таблица 6.7

Основные процессы гидрогенизационной переработки остатков

Тип реактора	Катализаторы	Компания (процесс)
Стационарный слой	NiMo-CoMo	Axens (Hyvahl), CLG(RDS/VRDS), UOP(RCD Unionfining), SHELL(RHU) EXXON и др.
Движущийся слой	NiMo- CoMo	SHELL(Hycon) CLG(OCR) AXENS (Hyvahl-M)
Кипящий слой	NiMo – CoMo	AXENS (H-Oil) CLG (LC-Fining)
Суспензионная фаза	MoS ₂ и др.	VEBA(VCC) EXXON (Microcat) ENI (EST) UOP (Uniflex) Headwaters (HCAT) Intever-PDVSA (HDH, HDHPlus) ИНХС РАН – ГрозНИИ (Гидроконверсия нефтяных остатков)

Следует отметить, что в мире из общего количества действующих гидрогенизационных установок переработки нефтяных остатков доля процессов в стационарном слое составляет ~ 82 %, в суспензионной фазе – ~ 1% и остальное – процессы в движущемся и кипящем слоях [26].

6.3. ПРОЦЕССЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Процессы гидропереработки нефтяного остаточного сырья в стационарном слое получили наибольшее распространение. Этому способствует простота технологического и аппаратурного оформления установок.

Основное назначение процесса – это гидроочистка атмосферных или вакуумных остатков с целью снижения коксуетности, уменьшения содержания серы, металлов, азота и асфальтенов. Остаточное сырьё превращается в более лёгкие продукты с одновременным улучшением качества непревращённых остатков для их более экономичной последующей переработки.

6.3.1 КАТАЛИЗАТОРЫ

Успешное развитие процессов гидроочистки остаточного сырья во многом определяется достижениями по синтезу активных, стабильных и прочных катализаторов [32,33]. В настоящее время из всего многообра-



зия изученных систем в конечном итоге предпочтение отдано значительно меньшему числу элементов или их сочетанию – это кобальт, никель, молибден, реже вольфрам. Из носителей наибольшее распространение получил оксид алюминия. Оксид алюминия материал, которому можно придать заданную поровую структуру, поддаётся формовке с получением желательной формы и размеров гранул, достаточно термически устойчив и механически прочен. Он характеризуется способностью к стабилизации высокой дисперсности активного компонента, обеспечивая тем самым высокую активность и стабильность катализаторов [1].

Во всех промышленных процессах гидрообессеривания остатков в стационарном слое применяются катализаторы деметаллизации. В зависимости от содержания металлов в сырье эти катализаторы используются или в качестве верхнего слоя катализатора в реакторе обессеривания для предварительной очистки сырья, или в качестве отдельной ступени деметаллизации в защитном реакторе [9].

Обычно в реакторе этому предшествует ещё слой защитного материала с большой пористостью, который действует как ловушка или фильтр для твёрдых частиц, присутствующих в сырье, соединений железа, NaCl, углеродистых или неорганических частиц различных типов, осадков и др. В таблице 6.8 представлены некоторые свойства типичных каталитических систем для промышленных целей [30].

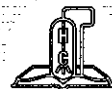
Катализаторы деметаллизации сильно отличаются по распределению размера пор. Обычно применяются катализаторы со средним диаметром пор более 200 Å, чтобы облегчить диффузию асфальтенов внутрь катализатора и обеспечить достаточно большое пространство внутри пор для отложений металлов. Отложения металлов распределяются более равномерно в крупнопористом, чем в мелкопористом катализаторе. Поэтому у него наблюдается более медленная блокировка устья пор и увеличенная металлоёмкость. Хороший катализатор деметаллизации не имеет диффузионных затруднений благодаря высокой активности, а также большого диаметра пор и малого размера частиц [9].

Таблица 6.8

Примеры катализаторов превращения остатков [30]

Наименование показателя	Катализатор (фильтр)	Катализатор	
		деметаллизации	обессеривания
Физическая форма	кольца	экструдаты	экструдаты
Диаметр (мм)	3-10	0,8-3	0,8-1,6
Площадь поверхности (м ² /г)	<1	80-180	160-250
Средний диаметр пор (Å)	10 ⁵ -10 ⁶	200-1000	80-200
Активная каталитическая фаза	нет	NiMo	NiMo-CoMo

В работе [34] установлено, что отложившиеся на поверхности катализатора никель и ванадий, а также натрий проникают на глубину около 0,3 мм. Несмотря на то, что соединения, содержащие тяжёлые металлы – никель и ванадий – представляют собой преимущественно асфальтены с порфириновыми структурами (молекулярная масса 1000-10000,



диаметр молекул больше 25 мкм), они всё же проникают через систему пор внутрь катализатора. Это объясняется тем, что в условиях процесса крупные молекулы распадаются на фрагменты с меньшей молекулярной массой и затем в состоянии проникнуть в узкие каналы катализатора, где происходит их превращение (обессеривание, деметаллизация). Таким образом, масса катализатора используется почти полностью, когда все активные центры в катализаторе удалены максимум на 0,3 мм от наружной поверхности.

Геометрическая форма катализатора также играет важную роль для осуществления реакций деметаллизации нефтяных остатков. Создавая гранулы с продольными канавками и даже с продольным отверстием внутри гранулы, удаётся достигнуть существенного использования массы катализатора без значительного снижения общего диаметра гранулы [1].

Характер зависимости отложений кокса на катализаторе гидродеметаллизации от времени работы такой же, как у катализаторов гидрообессеривания. Процесс снижения активности катализатора деметаллизации можно разделить на два явно выраженных режима: начальный, когда происходит быстрый рост содержания кокса на катализаторе и быстрое падение его активности, и следующий за ним, когда относительная активность и содержание кокса на катализаторе остаются постоянными [9].

В связи с тем, что процесс гидрообессеривания остатков протекает в жидкой фазе, большое влияние на активность и срок службы катализатора гидрообессеривания оказывают характер контакта между сырьем и поверхностью катализатора, а также размер и форма частиц катализатора. Увеличение удельной поверхности катализатора, размера пор вызывает повышение скорости обессеривания. Однако увеличение объёма пор за счёт увеличения пористости катализатора ограничивается его механической прочностью.

Современные катализаторы гидрообессеривания имеют диаметр пор в пределах 80-200 Å [30]. В процессах со стационарным слоем скорость реакции гидрообессеривания растёт с уменьшением размера частиц.

При размерах частиц катализатора гидрообессеривания более 1-2 мм скорость реакции в значительной степени зависит от диффузии в порах катализатора. Скорость диффузии водорода в жидкой фазе сырья выше скорости диффузии серосодержащих молекул сырья. Поэтому скорость диффузии жидкой фазы сырья оказывает тормозящее действие на скорость процесса. В современных промышленных процессах гидрообессеривания остатков для увеличения скорости диффузии диаметр экструдированных катализаторов составляет 0,8-1,6 мм [30].

Дальнейшее уменьшение диаметра экструдированных частиц катализатора лимитировано возрастанием перепада давления в реакторе. Поэтому в последнее время для увеличения коэффициента использования катализатора обессеривания применяют системы с большим отношением удельной поверхности к объёму. Форма частиц также является важным фактором при определении активности и срока службы катализатора обессеривания остаточного сырья. В большинстве случаев катализаторы представляют собой экструдаты цилиндрической и другой сложной формы [9].

Применение нескольких слоёв катализатора (или использование их в отдельных реакторах) даёт возможность оптимизировать процесс с



расчётом на переработку различного сырья, различную глубину обессеривания и различное содержание металлов. Чтобы определить оптимальную загрузку катализаторов для переработки данного типа сырья и получения заданного качества продукта, следует выбрать катализаторы и рассчитать объём каждого из них для обеспечения необходимой активности и требуемой скорости дезактивации. Нежелательно, чтобы один из них загрязнялся быстрее остальных, так как это сократит срок службы всей системы [9, 35].

6.3.2. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Химизм процесса гидрогенизационной переработки нефтяных остатков является очень сложным как по совокупности протекающих химических превращений, так и по многообразию получаемых соединений.

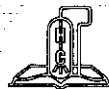
Механизм деструктивного гидрирования основных классов соединений, входящих в состав нефти практически для всех типов каталитических систем одинаков с некоторой разницей в скоростях протекания отдельных стадий и направлений превращений промежуточных продуктов. В конечном итоге облагораживание остатков сводится к удалению серы, азота, кислорода, металлов и к увеличению соотношения водород/углерод в целевом продукте [1, 36, 37].

Основные реакции, протекающие в процессе гидрооблагораживания нефтяных остатков, перечислены ниже [36, 37, 38]:

1. Гидрогенолиз серусодержащих соединений;
2. Гидрогенолиз азотсодержащих;
3. Гидрирование кислородсодержащих соединений;
4. Гидрирование аренов;
5. Гидрокрекинг и термический крекинг;
6. Гидрирование ненасыщенных углеводородов;
7. Реакции коксообразования на катализаторе;
8. Реакция термодеструктивного разложения и гидрирования металлсодержащих комплексов, сопровождающаяся отложением металлов (ванадия, никеля и др.) на поверхности катализатора;
9. Реакция термодеструктивного разложения надмолекулярных структур и ассоциатов асфальтенов и смол, а также других ассоциированных полярных соединений с последующим деструктивным гидрированием структурных фрагментов.

Наряду с вышеуказанными реакциями при каталитическом гидрооблагораживании могут протекать побочные реакции ассоциирования частично гидрированных полярных осколков или структурных фрагментов высокомолекулярных соединений. Это ведёт к формированию новых структурных единиц с меньшими размерами частиц и ассоциатов, чем исходные надмолекулярные структуры.

Гидрообессеривание. Основная реакция – деструктивное гидрирование и гидрогенолиз серусодержащих соединений. Учитывая сложный спектр серусодержащих соединений остатков ряд исследователей условно подразделяют их на легко- и трудноудаляемую часть по реакционной способности в реакциях удаления серы. К легкоудаляемой части отнесены сераорганические соединения, входящие в состав дистиллятной, низко-



молекулярной части остатков, а к трудноудаляемой – сера, входящая в состав асфальтенов и смол. Некоторые серусодержащие соединения термически нестойки и могут распадаться, без участия катализаторов. Это может быть сера, содержащаяся в алифатических цепочках, связывающих структурные блоки смол и асфальтенов [39]. Термодинамические расчёты показывают, что связь C-S ароматического характера в 3–4 раза прочнее подобной связи алифатического характера. Увеличение числа ароматических колец в молекуле серусодержащего соединения уменьшает его реакционную способность и требует значительного расхода водорода. Например, скорость гидрогенолиза тетрафенилтиофена в 3 раза меньше, чем дибензтиофена [40]. Для удаления серы из ароматических структур необходимо гидрировать ароматические кольца. Это подтверждается также термодинамическими расчётами энергии разрыва связей (301,5 Дж/моль) и C-S-Alk (227,3 Дж/моль). Для обеспечения удаления серы необходимо ослабить её связь с ареновым ядром, которое достигается предварительным гидрированием ненасыщенных связей кольца [36].

Главным фактором, оказывающим ингибирующее влияние на скорость обессеривания, как впрочем, и на другие реакции, является присутствие асфальтенов. Это явление может быть результатом блокирования активных центров катализатора, расположенных на наружной поверхности гранул, за счёт адсорбции частиц или ассоциатов асфальтенов и высокомолекулярных смол и накопления их поликонденсированных ядер во входных «окнах» пор, что ведёт к резкому ухудшению диффузии серусодержащих молекул во внутреннюю зону гранул. Для извлечения серы из асфальтеновых ассоциатов или отдельных частиц асфальтенов необходимо разрушать их трёхмерную структуру. На основе представлений о надмолекулярном строении асфальтенов модель структурных изменений, происходящих в них до и после их гидрогенизационной обработки, может быть представлена в виде рисунка 6.1 [1]. В целом глубина удаления серы из нефтяных остатков при различной жёсткости режимных параметров процесса в значительной степени определяется содержанием серы в асфальтенах, смол и полиаренов, так как именно в этих компонентах наиболее трудноудаляемая сера.

Чтобы достичь высокой степени обессеривания, необходимо создать условия для максимального извлечения серы из смолисто-асфальтеновых веществ. По мере удаления серы в остатке происходят структурные изменения, что выявляется при изучении группового состава продуктов.

Содержание смол и асфальтенов снижается с ростом глубины обессеривания. Свидетельством этого является увеличение содержания алканов, циклоалканов и аренов. При очень жёстких условиях процесса интенсифицируются реакции гидрирования аренов, что приводит их в группу насыщенных углеводородов.

Указанные явления имеют два отрицательных последствия. Первое – это резкое возрастание нерационального расходования водорода на побочные реакции гидрирования. Второе – снижение содержания аренов, которые, как известно, лиофильны к асфальтенам и смолам и обладают повышенной склонностью к сольватации с этими компонентами и тем самым способствуют растворению и разложению надмолекулярных структур. Увеличение группы алканов и циклоалканов, которые лиофильны к асфальтенам и смолам, приводит к ухудшению условий для растворе-



ния этих компонентов и способствует осаждению дисперсной фазы на поверхности катализатора. Потери аренов ведут к повышению вязкости асфальтенов и смол. Таким образом, для обеспечения возможности максимально глубокого обессеривания следует создать условия для сохранения отношения арены/асфальтены + циклоалканы на высоком уровне.

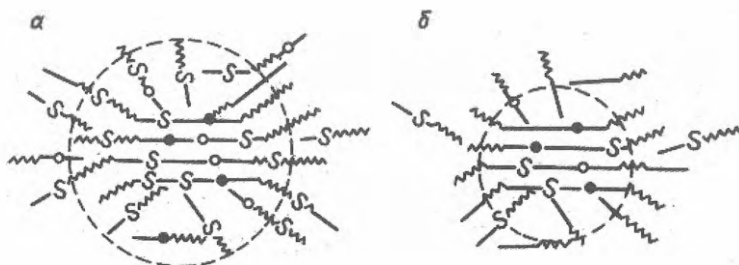


Рисунок 6.1. Изменения, происходящие в асфальтенах при гидрообессеривании (до (а) и после (б) гидрообессеривания)[1]

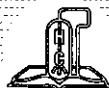
S – атом серы; ● – атом ванадия; ◀ – атом никеля; ———— – ареновые кольца; ~~~~ – циклоалкановые кольца; ~~~~~ – смолы

Эффективность процесса гидрообессеривания во многом определяется структурными особенностями асфальтенов и смол, зависит от соотношения составляющих компонентов и термической стойкости их.

Гидродеазотирование. Прямая деструкция азотсодержащих соединений невозможна из-за высокой термической стабильности. Энергия разрыва связи C-NH₂ составляет 335,2 Дж/моль, т.е. практически равна энергии разрыва C-C. Удаление азота обязательно должно включать стадию насыщения кольца [36, 37]. В результате расход водорода высок – 6÷7 моль водорода на моль аммиака [40]. Для ускорения реакции деазотирования в катализаторе необходимы обе функции – гидрирования и гидрообессеривания [41], но они сильно зависят от типа соединений. Азотсодержащие соединения оказывают ингибирующее влияние на активные центры катализаторов гидрообессеривания, природа которых пока полностью не выяснена. Тип связи азота, так же как и связи серы, играет большую роль и определяет скорость деструктивного гидрирования азотсодержащих соединений. Например, алифатические амины значительно более реакционноспособны, чем ароматические.

Удаление кислорода. В условиях каталитического гидрооблагораживания удаление кислорода происходит из кислородсодержащих соединений за счёт их восстановления до соответствующих углеводородов с образованием воды. Механизм их гидрирования такой же, как и для азотсодержащих соединений. Например, если предположить, что кислород удаляется из фенолов или бензофурана, то вначале потребуется насыщение аренового кольца и расход водорода составит 4-6 моль на моль образующейся воды [1].

Гидродеметаллизация. Происходящее в результате разложения металлсодержащих комплексов удаление металлов сопровождается их



накоплением в порах катализатора. Предположительно, катализатор адсорбирует, например, ванадилпорфирин в неизменном виде, затем кольцо порфирина раскрывается и образуется неванадильное соединение. В результате протекающих превращений на поверхности катализатора металл связывается с активной поверхностью пор.

Многие исследователи отмечают повышенную стойкость никельсодержащих комплексов [42, 43, 44]. Это объясняется характером комплексных связей никеля в молекулах асфальтенов и смол, а также особенностями расположения атома никеля в молекулах в структуре порфирина. Наблюдаемая более высокая глубина удаления ванадия, предположительно, объясняется тем, что выступающий из плоскости ванадилпорфирина гетероатом углерода (см. рис. 6.1) прочно связывается с поверхностью катализатора и облегчает отрыв атома ванадия. Разложение металлсодержащих порфиринов составляет 18-28% от общего их содержания в остатке и зависит от жёсткости процесса [44].

Учитывая, что содержание металлов в остатках большинства нефтей в виде порфириновых комплексов обычно не превышает 25% от общего содержания металлов в них, то можно считать, что вклад в общую глубину удаления металлов за счёт порфиринового металла невелик. Обычно в условиях каталитического гидрооблагораживания наблюдается высокая степень деметаллизации – до 90% и более. Следовательно, наибольшему удалению подвержены непорфириновые формы металлсодержащих комплексов, включённые в поликонденсированные структуры асфальтенов высокомолекулярных смол. Объяснение механизма и высокой скорости реакций деметаллизации, очевидно, следует искать в реакциях электронного обмена металлов с активными центрами катализатора. Не исключена вероятность активного действия в этом механизме устойчивых свободных радикалов, связанных с металлами, в частности, с ванадием.

Гидрирование аренов. О термодинамике гидрирования полициклических аренов и смешанных структур, включающих и насыщенные кольца, можно судить только качественно. Это связано с многочисленностью промежуточных продуктов гидрирования этих углеводородов [36]. Скорость гидрирования аренов с различным числом колец зависит от длины и порядка связей в молекуле. Так для полициклических аренов характерны укороченные тройные связи, которые гидрируются легче, чем сопряжённые и изолированные двойные связи. В связи с этим конденсированные арены должны гидрироваться быстрее моноциклических аренов, но медленнее алкенов.

Конденсированные арены с тремя и более кольцами гидрируются последовательно так, что для осуществления каждой следующей стадии нужны всё более жёсткие условия. Обычно заметное ускорение реакции наблюдается выше 400°C, а для протекания процесса начело необходимы высокие парциальные давления водорода – до 20 МПа. Термодеструктивное расщепление может протекать только через промежуточную стадию гидрирования аренового кольца; наибольшая вероятность разрыва имеет место в зоне насыщенного кольца [36]. Усиление реакций гидрирования аренов – нежелательная реакция. Как уже отмечалось, потери аренов ведут к повышению вязкости асфальтенов и смол и осаждению дисперсной фазы на поверхности катализатора.



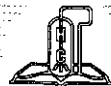
Термический крекинг и гидрокрекинг. Интенсивность протекания этих реакций, с одной стороны, обусловлена термической стабильностью сырья и, с другой стороны, гидрокрекирующими функциями активных центров катализатора. Большинство опубликованных результатов по изучению реакций гидрокрекинга при обессеривании нефтяных остатков показывают, что эти реакции идут лишь в начальной стадии процесса, т.е. на свежем катализаторе. Гидрокрекинг в основном обусловлен кислотными центрами [38], которые ввиду высокой концентрации азотсодержащих соединений, асфальтенов и смол быстро дезактивируются и степень деструктивного разложения сырья на равновесном катализаторе в основном определяется реакциями термического крекинга, протекающего в объёме. Длительность работы катализатора в стационарном слое, в период которого заметны реакции гидрокрекинга, обычно не превышает 100 часов.

В зависимости от концентрации смолисто-асфальтеновых компонентов в исходном сырье, в продуктах их термообработки может идти накопление или распад высокомолекулярных компонентов. Асфальтены при термообработке претерпевают изменения в двух направлениях – дегидроконденсация с образованием более конденсированных полиядерных ареновых структур и расщепление их на ряд осколков. Механизм термического разложения компонентов остатков при введении водорода не изменяется, однако реакции первичного распада исходного нефтяного остатка под давлением водорода значительно замедляются.

Коксообразование. Коксообразование сопутствует не только термическим реакциям, но практически всем реакциям деструктивного гидрирования и гидрогенолиза. Наличие смол и асфальтенов в основном влияет на скорость достижения равновесного уровня содержания кокса на активной поверхности катализатора

С реакциями термодеструкции связано накопление в жидких продуктах ненасыщенных структур и осколков молекул углеводородов, которые склонны к поликонденсации с аренами или полимеризации, что приводит к коксообразованию [1, 9]. Полное их гидрирование термодинамически возможно при давлениях выше 20 МПа и температурах выше 427°C. Вероятность зарождения и накопления указанных структур в продуктах гидрооблагораживания нефтяных остатков возможно не только на стадии предварительного нагрева, но и при прохождении газопродуктового потока через реактор. Они могут зародиться в пространстве между гранулами катализатора, в плёнках жидкости, стекающей по гранулам, в макропорах катализатора, заполненных жидкостью и в застойных зонах реактора.

С точки зрения коллоидно-химических представлений авторами книги [1] приводится следующий механизм превращения сложных структурных единиц (ССЕ) сырья (рис.6.6). На стадии предварительного нагрева сырья с водородом до адсорбции на поверхности катализатора происходят первичные изменения структуры сырья, заключающиеся в том, что ядро ССЕ, состоящее из ассоциатов асфальтенов, диспергируется. Первичная сольвентная оболочка ССЕ распределяется между диссоциированными частицами первичного ядра. Часть компонентов первичной сольвентной оболочки растворяется в дисперсионной среде, находящейся в состоянии истинного молекулярного раствора. В предельном случае ядро ССЕ



может быть представлено единичной частицей асфальтена. Каждая из этих частиц окружена сольвентной оболочкой, толщина которой зависит от содержания смол, полиаренов, высокомолекулярных гетероатомных соединений и прочих полярных компонентов с функциональными группами.

Внутри поры ядро ССЕ, имеющее наибольшую молекулярную массу, осаждается на активной поверхности, на которой протекают реакции каталитического разложения надмолекулярных структур отдельных частиц асфальтенов. Каталитическое разложение асфальтенов ведёт к зарождению отдельных составляющих частиц или осколков, имеющих меньшую молекулярную массу. Осколки, десорбируясь с поверхности, диффундируют в дисперсионной среде и адсорбируются на других активных центрах катализатора, на которых претерпевают химические превращения. В частности, на центрах деме­таллизации из металлсодержащих комплексов удаляются металлы вслед за гидрированием слабых химических связей. Деметаллизованные осколки в дальнейшем не участвуют в формировании новых надмолекулярных структур, хотя вероятность этого не исключена. Некоторые осколки асфальтенов адсорбируются на центрах гидрообессеривания, где происходят реакции гидрогенолиза серы до сероводорода и гидрирование слабых химических связей. Обессеренные осколки асфальтенов могут ассоциировать друг с другом, зарождаются новые ассоциаты с низкой молекулярной массой (обессеренные асфальтены). Параллельно могут протекать реакции деазотирования с выделением аммиака, реакции термодеструкции и гидрокрекинга алканов и деалкилирования аренов, реакции гидрирования ненасыщенных осколков молекул и аренов.

Одновременно с разложением надмолекулярной структуры ядра ССЕ претерпевает изменения и сольватная оболочка ввиду адсорбции её компонентов на активных центрах катализатора. Частицы смол подвергаются деструктивному гидрированию, распадаясь на отдельные фрагменты молекул. Эти фрагменты частично диффундируют в дисперсионную среду и, адсорбируясь на активных центрах, подвергаются гидрированию, деме­таллизации и обессериванию. Часть фрагментов смол после деме­таллизации и обессеривания могут участвовать в формировании сольватных слоёв вокруг новых частиц низкомолекулярных асфальтенов.

Компоненты дисперсионной среды, обладая низкой молекулярной массой, диффундируют вглубь поры и, адсорбируясь на активных центрах, подвергаются соответствующим химическим превращениям (гидрирование слабых связей, гидрогенолиз гетероатомных соединений, термическая деструкция). По мере протекания процессов термодеструктивного гидрирования компонентов сольватной оболочки и ядра ССЕ дисперсионная среда обогащается низкомолекулярными соединениями и осколками асфальтенов и смол с гетероатомами, которые с течением времени подвергаются аналогичным превращениям, как и первичные гетероатомные соединения дисперсионной среды.

Таким образом, процесс каталитического гидрооблагораживания может быть представлен как многостадийный процесс превращения ССЕ, приводящий к накоплению в продуктах реакции низкомолекулярных компонентов с удалёнными гетероатомами. В конечном итоге продукт каталитической гидрогенизационной переработки нефтяных остатков

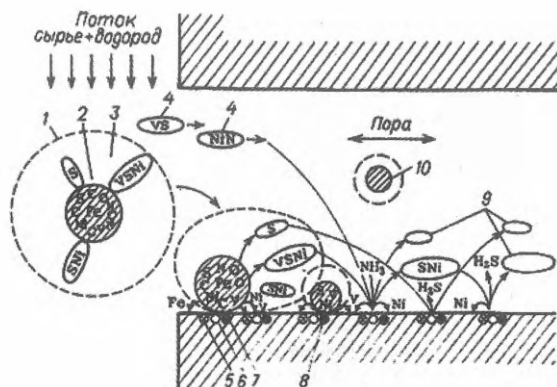


Рисунок 6.6. Механизм превращений сложной структурной единицы (CCE) нефтяных остатков в поре катализатора:

- 1 – CCE сырья; 2 – ядро CCE; 3 – сольвентная оболочка;
- 4 – гетероатомные органические соединения в дисперсионной среде;
- 5, 6, 7 – активные центры катализатора (гидрогенолиза, гидрирования, деме-таллизации); 8 – осколок ядра CCE; 9 – молекулы с удалёнными гетероатомами;
- 10 – вновь зародившиеся CCE с ядром из низкомолекулярных асфальтенов.

представляет собой молекулярный раствор низко- и высокомолекулярных соединений, в котором отсутствуют ассоциаты надмолекулярных структур.

В целом эффективность процесса каталитического гидрооблагораживания зависит от двух основных факторов: диффузии и активности катализатора. Диффузия определяется распределением пор катализатора по размерам проходных сечений и распределением молекул дисперсионной среды, сольватной оболочки и частиц ядра CCE по размерам. Эффективная диффузия обеспечивается размерами пор, а активность поверхности количеством активных центров и промоторами для каждой реакции превращения гетероатомных соединений. Эти факторы учитываются при разработке эффективных катализаторов.

6.3.3. УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА

Эксплуатационными параметрами процесса являются давление, температура, объёмная скорость подачи, кратность циркуляции водородсодержащего газа. Процесс протекает при давлении 15-20 МПа, температуре 350-425°C, объёмной скорости подачи сырья 0,3-1,0 ч⁻¹, кратности подачи ВСГ 800-1500 м³/м³. Объёмное содержание водорода в циркулирующем газе 80-95%.

Скорость конкурирующих реакций гидрогенолиза и гидрокрекинга, протекающих при гидропереработке нефтяных остатков, зависит от условий проведения процесса. Течение реакций гидрогенолиза определяется температурой, активностью катализатора и парциальным давлением водорода. На реакции гидрокрекинга в основном влияют температура



и давление. Подбирая условия гидрогенизационного процесса, можно достичь различной глубины обессеривания нефтяных остатков и в широких пределах менять степень превращения и качество получаемых продуктов.

Реакция гидрогенолиза сернистых и азотистых соединений нефтяных остатков экзотермична, сопутствующие им реакции гидрокрекинга эндотермичны. Как правило, отрицательный тепловой эффект побочных реакций расщепления перекрывается положительным тепловым эффектом гидрогенолиза. Суммарный тепловой эффект деметаллизации и гидрообессеривания мазута западно-сибирской нефти равен 250 кДж/кг, гудрона около 315 кДж/кг [12, 27]. Таким образом, при гидрообессеривании возникает проблема отвода тепла, которая решается по-разному в зависимости от конструктивного оформления процесса.

Температура – один из основных факторов, влияющих на скорость реакций гидрогенолиза серо- и азоторганических соединений и удаления металлоорганических соединений, глубину превращения сырья и качество получаемых продуктов. При температурах ниже 340–360°C степень гидрообессеривания остатков невелика – менее 50%. С повышением температуры до 410°C этот показатель для мазута западносибирской нефти увеличивается до 85%. Выше 420°C усиливается гидрокрекинг сырья, что ведет, с одной стороны, к интенсивному закоксуыванию катализатора и снижению его активности, а с другой – к понижению выхода жидких продуктов и увеличению выхода газа.

Повышение температуры благоприятно влияет на скорость удаления металлоорганических соединений (ванадия и никеля). Объемная скорость подачи сырья зависит от его качества и заданной глубины удаления серы и металлов. Степень удаления никеля от режима процесса зависит значительно меньше, чем ванадия.

Весьма важный фактор – парциальное давление водорода. Его повышение приводит к углублению деметаллизации и обессеривания сырья и снижению коксоемости. С повышением парциального давления степень превращения остатков в легкие фракции изменяется незначительно, но реакции полимеризации и конденсации тормозятся, т.е. снижается образование кокса на катализаторе и увеличивается срок его службы. Так, при увеличении давления с 10 до 15 МПа содержание кокса на катализаторе снижается в 1,5 раза, поэтому процессы гидрообессеривания остатков проводят при парциальном давлении 14–16 МПа.

Относительно быстрая дезактивация катализаторов процессов каталитического гидрооблагораживания – следствие в основном реакций деметаллизации и коксообразования. В начале процесса, при работе на свежем катализаторе, наблюдается резкое ухудшение показателей качества продуктов – снижается глубина удаления серы, асфальтенов и пр. Скорость падения активности в начальной стадии процесса при постоянной температуре пропорциональна количеству пропущенного сырья в единицу времени и зависит также от содержания асфальтенов и смол. Обычно скорость снижения активности катализатора, например, по содержанию серы, несколько стабилизируется после 200–300 ч работы, т.е. «дрейф» активности замедляется, но не устанавливается на определенном уровне. При неизменных первоначальных параметрах процесса и увеличении длительности пробега активность неуклонно снижается.



Для систем со стационарным слоем катализатора используются специальные приемы для поддержания активности катализаторов на заданном уровне. Наиболее распространен постепенный подъем температуры, скорость которого зависит от требуемого уровня серы в продукте и содержания в сырье серы, металлов и асфальтенов. Кроме скорости подъема температуры устанавливается также и первоначальная температура процесса.

Скорость подъема температуры процесса, необходимая для поддержания заданной степени обессеривания, является основным показателем степени дезактивации катализатора, причиной которой в начальный период (0–1,5 м³ сырья/кг катализатора) является образование кокса на свежем катализаторе. В середине цикла (1,5–4,5 м³ сырья/кг катализатора) скорость дезактивации умеренная. В этот период коксообразование в основном завершено, отложение металлов еще незначительно уменьшает доступную поверхность катализатора и повышение температуры для обеспечения заданной степени обессеривания также невелико (25°C). В конце рабочего цикла (4,5–9 м³ сырья/кг катализатора) отложение металлов усиливается, число активных центров катализатора уменьшается. В результате для эффективного проведения процесса необходимо более резкое повышение температуры, что, в свою очередь, ускоряет образование отложений кокса. Взаимосвязь этих факторов требует существенного повышения температуры в конце цикла (\approx на 50°C от первоначальной). Металлы продолжают отлагаться в порах катализатора, полностью закупоривая их, в результате молекулы серосодержащих соединений не могут проходить через устья пор внутри гранул катализатора. Слой с полностью забитыми порами теряет свою активность [9, 12].

Современные промышленные установки гидрооблагораживания нефтяных остатков различаются в основном по схемам реакторных блоков. Можно выделить следующие варианты:

1) гидроочистка в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых металлоёмких катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

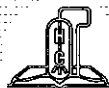
2) гидроочистка в нескольких реакторах со стационарным слоем катализаторов.

Ниже представлены наиболее распространённые процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков.

6.3.4. ГИДРООЧИСТКА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ – RDS/VRDS КОМПАНИИ «CLG» [3, 28, 31, 46–49]

В 1960-е годы компания «Chevron» внедрила в промышленности технологию «RDS» (residuum desulfurization) в стационарном слое для обессеривания высокосернистых мазутов. В середине семидесятых годов компания «Chevron» также разработала технологию «VRDS» (vacuum residuum desulfurization) для переработки вакуумного остатка тяжёлых нефтей с получением малосернистого котельного топлива.

Позднее компанией «Chevron» была разработана технология оперативной замены катализатора («OCR» – Onstream Catalyst Replacement) для переработки сырья с высоким содержанием металлов. Используемая



технология OCR также достигает глубокой степени обессеривания при низком содержании металлов в сырье.

Краткое описание ключевых этапов, связанных с развитием технологии гидропереработки в стационарном слое остаточного сырья компании «Chevron» и «Chevron Lummus Global» (CLG) приведены ниже:

- 1969 – компания «Chevron» внедрила свою первую технологию гидропереработки остатков высокосернистого атмосферного остатка (мазута) в более низкосернистое котельное топливо. Позднее технологию стали применять для предварительной подготовки остаточного сырья каталитического крекинга.

- 1977 – технология VRDS была разработана для улучшения качества вакуумных остатков тяжёлых нефтей для получения из них малосернистых котельных топлив на нефтеперерабатывающем заводе El Segundo недалеко от Лос-Анджелеса (США).

- 1992 – компания «Chevron» внедрила свой процесс OCR – технологию с движущимся слоем катализатора для удаления металлов из сырья, а также достижения высокой степени обессеривания.

Описание процесса. В технологиях «RDS/VRDS» используются стационарные слои катализатора, которые работают обычно при относительно высоких давлениях 15-20 МПа и температурах (350 – 425 °C) в среде богатой водородом (80-95 % об. водорода на входе в реактор).

На рисунке 6.7 представлена упрощённая схема технологии RDS/VRDS («CLG»)

Для большинства доступных видов сырья, т.е. с высоким содержанием металлов, компания «CLG» предлагает технологию, использующую реактор с восходящим потоком («UFR» – Up Flow Reactor) или технологию оперативной замены катализатора (OCR), которые могут быть интегрированы к существующим установкам RDS/VRDS. В отличие от технологий RDS/VRDS, которые ограничивают содержание металлов в сырье не выше 250 мг/кг, технология OCR способна перерабатывать сырьё с содержанием металлов порядка 400 мг/кг. OCR представляет собой технологию с движущимся слоем, в которой катализатор и остаточное сырьё в реакторе движутся встречным потоком. Сырьё непрерывно поступает в низ реактора, катализатор вводится сверху, а отработанный катализатор удаляется снизу реактора. Противоположное течение потока к катализатору обеспечивает максимальный контакт сырья и катализатора. Технология OCR может применяться как для получения с очень низким уровнем содержания серы котельного топлива, так и подготовки остаточного сырья каталитического крекинга (процесса «RFCC») при гидрогенизационной переработке различных тяжёлых атмосферных остатков (из нефтей типа аравийская тяжёлая и Ратави). По-существу, конструкция UFR реактора та же, что у OCR реактора, но при этом отсутствует замена катализатора в потоке.

Выходы продукта и свойства. Технология RDS/VRDS преимущественно удаляет из сырья вредные примеси и частично превращает его в более лёгкие продукты. Количество удаляемых примесей зависит от качества сырья и требуемых спецификаций на применяемый продукт. Степень превращения серы – свыше 95%, металлов (преимущественно никель и ванадий) – свыше 70 %, азота – свыше 70 %, снижение коксусемости – более 70 %, и крекинг вакуумного остатка в жидкие продукты достигает в промышленности до 60 % (об.)

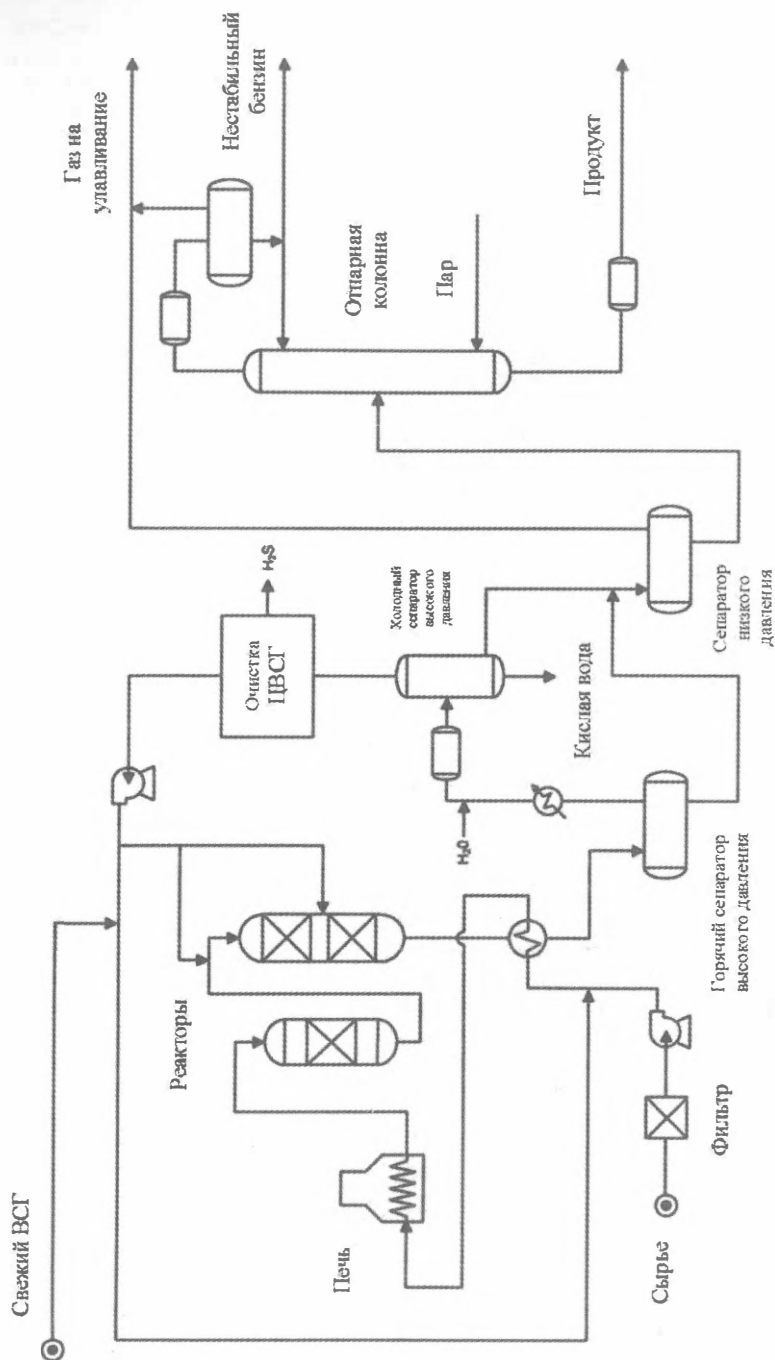


Рисунок 6.7. Упрощенная технологическая схема установки технологии RDS/VRDS



Установка RDS, производящая подготовку остаточного сырья для каталитического крекинга (RFCC), обычно спроектирована на получение продукта, содержащего менее 0,5% серы (для того, чтобы исключить обессеривание дымовых газов), коксуемость – менее 7% (чтобы исключить потребность в охлаждении катализатора RFCC) и содержание металлов – менее 25 мг/кг (чтобы ограничить расход катализатора).

Промышленный опыт эксплуатации установок. Некоторые важные ключевые вехи истории технологии гидропереработки остатков компании «CLG» описаны ниже.

– Нефтеперерабатывающий завод El Segundo, Лос-Анджелес, США.

Первая в мире установка гидропереработки вакуумных остатков была построена на её нефтеперерабатывающем заводе El Segundo в 1977. Проектная мощность установки – 3816 м³/сутки.

– Idemitsu Kosan Co. Ltd. (ИКС.)

Впервые «CLG» внедрила свою технологию OCR на нефтеперерабатывающем заводе Kosan Co. Ltd, Айши (Япония) в 1992 году. Реактор «OCR» был интегрирован в существующую на НПЗ установку «RDS», что дало возможность компании «ИКС» перерабатывать остатки, полученные смешением 50% аравийской тяжелой с 50% аравийской легкой нефтью.

Таблица 6.9

**Установки RDS по технологии компании «CLG»
для подготовки остаточного сырья каталитического крекинга,
введённые в строй после 1990 г. [3].**

Компания (лицензиат)	Вид сырья	Требования по содержанию серы в продукте, % масс.	Год пуска
SK Ulsan (Южная Корея)	Мазут ближневосточной нефти	0,4	2008
Dalian Petrochemical (Китай)	Гудрон российской/арабской легкой нефти	0,35	2008
Formosa Petrochemical Co (Тайвань)	Мазут легкой и тяжелой арабской нефти	0,3	2001
Tohoku Oil Co. Ltd. (Япония)	Мазут + 15% гудрона	0,3	1996
Yukong Ltd. (Южная Корея)	Мазут	0,3	1996
Idemitsu Kosan Co., Ltd. (Япония)	Мазут	0,5	1994
Total Fina Elf S.A. (Бельгия)	Мазут	0,3-0,5	1994
Pertamina (Индонезия)	Мазут нефтей Minas/Duri	- (коксуемость 4%)	1994
NPRC (Япония)	Мазут/Гудрон	0,3	1993
SINOPEC (Qilu, PRC)	Мазут/Гудрон	0,3	1992
Idemitsu Kosan Co., Ltd. (Айши, Япония)	Мазут	0,25	1992 (реконструкция OCR)



Таблица 6.10

Модернизация процесса RDS / VRDS компании «CLG» [3]

Компания (лицензиат)	Страна (местонахождение)	Установка	Мощность, м ³ /сут	Год пуска
Реконструкция UFR				
Sinochem	Китай (Quanzhou)	UFR/RDS	7600	2011
ENI	Италия (ENI Taranto Refinery)	UFR/VRDS	3900	2006
SINOPEC Qilu	Китай (Qilu)	UFR/VRDS	3600	2000
Реконструкция OCR				
KNPC	(MAB Refinery)	OCR/RDS	13400	2004
Mitsubishi Oil Co., Ltd.	Япония (Mizushima)	OCR/RDS	7200	1995
Idemitsu Kosan Co., Ltd.	Япония (Aichi)	OCR/VRDS	8000	1992

6.3.5. ГИДРООЧИСТКА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ – RCD UNIONFINING КОМПАНИИ «УОР» [13, 28, 49]

Общее представление о технологии процесса. Процесс RCD Unionfining компании UOP является гидрогенизационным процессом в стационарном слое катализатора, в котором используются катализаторы на основе металлов, снижающие содержание серы, азота, органометаллических и асфальтеновых загрязняющих веществ, присутствующих в тяжёлых видах сырья, таких как атмосферные и вакуумные остатки и деасфальтизаты. В принципе, процесс «RCD Unionfining» представляет собой сочетание двух коммерчески реализованных технологий обессеривания, независимо разработанных компаниями UOP и Unocal. В процессе используются катализаторы, разработанные и выпускаемые компаниями Albemarle и Nippon Ketjen Co. Ltd (NK).

Начиная с 1967, когда процесс RCD Unionfining был внедрён для получения котельных топлив с умеренным содержанием серы из ближневосточных атмосферных остатков, он постоянно совершенствуется и сейчас способен перерабатывать крайне загрязнённое сырьё. Процесс «RCD Unionfining» обычно используется с целью удаления свыше 90-95% серы и органометаллических компонентов из остаточного сырья. Как результат, процесс RCD Unionfining был применён в таких различных формах, как:

- улучшение качества сырья каталитического крекинга и гидрокрекинга;
- гидропереработка и превращение высоковязких вакуумных остатков;
- улучшение качества битуминозного сырья для производства высококачественного кокса;
- частичное превращение (до 60%) атмосферных и вакуумных остатков в более низкокипящие компоненты.

Описание процесса. Процесс RCD Unionfining обычно состоит из трёх основных действующих секций: реакционной, сепарационной и фракционирующей. На рисунке 6.8 показана упрощённая поточная схема типовой установки RCD Unionfining. Реакторная секция установки «RCD Unionfining» включает серию реакторов, состоящих из одного однопроходного защитного реактора и одного или более основных нисходящих реакторов. Защитный реактор проектируется с возможностью байпаса в

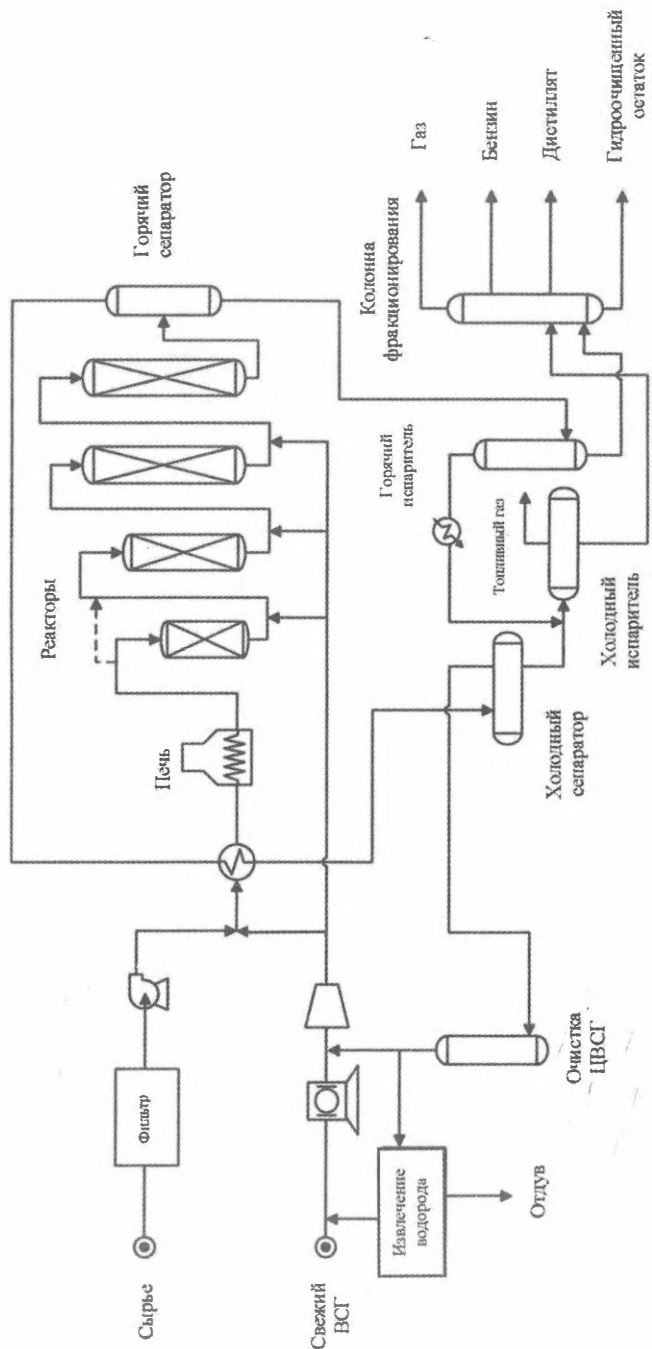


Рисунок 6.8. Упрощённая поточная схема типовой установки РСО Unionfinping



случае возникновения чрезмерного перепада давления в реакционной секции. Каждый реактор оборудован собственными внутренними устройствами компании «UOP», которые оптимизируют распределение потока пар/жидкость. Эти внутренние устройства обеспечивают оптимальное радиальное распространение температуры в реакторе, что сводит к минимуму возможность чрезмерного перепада давления.

Выходы продуктов и свойства. Выходы и качество продуктов процесса RCD Unionfining со степени удаления порядка 93% серы, присутствующей в атмосферном остатке аравийской нефти, представлены в таблицах 6.12 и 6.13.

Эта информация основывается на использовании сырья со свойствами, указанными в таблице 6.11.

Таблица 6.11

Свойства сырья процесса RCD Unionfining

Тип сырья	Атмосферный остаток аравийской лёгкой нефти
1. Плотность, °API /кг/м ³	16,7 / 954,8
2. Содержание серы, % (масс.)	3,05
3. Общее содержание азота, % (масс.)	0,15
4. Коксуемость по Конрадсону, % (масс.)	7,9
5. Содержание металлов Ni+ V, % (масс.)	40

Таблица 6.12

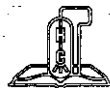
Выходы продуктов процесса RCD Unionfining

Наименование	% (масс.)	% (об.)
Сырьё	100	100
Водород	1.25	
H ₂ S	3.00	
NH ₃	0.12	
C ₃ -	0.64	
C ₄	0.28	
Бензиновая фракция	1.58	1.99
Дизельная фракция	7.88	8.74
Гидроочищенный остаток	87.75	91.18
Всего	101.25	101.91

Таблица 6.13

Качество продуктов процесса RCD Unionfining

Наименование показателя	Бензиновая фракция	Дизельная фракция	Гидроочищенный остаток
Плотность, °API /кг/м ³	54.7 / 755,9	32.0 / 865,4	22.5 / 918,8
Содержание серы, % (масс.)	<50	<500	2500
Содержание азота, мг/кг	<15	<400	<600
Цетановый индекс		43	
Коксуемость по Конрадсону, % (масс.)			2.5
Содержание металлов (Ni+ V), мг/кг			5



Бензиновые и дизельные фракции процесса «RCD Unionfining» образуются в результате термических реакций, данные продукты обычно требуют дальнейшего улучшения качества, отвечающего требованиям спецификаций на конечный продукт.

Промышленный опыт эксплуатации установок. Более 30 установок RCD Unionfining мощностью от 900 м³/сутки до 12000 м³/сутки продано по лицензиям компании «UOP». Эти установки имеют суммарную мощность порядка 160000 м³/сутки. Некоторые ключевые вехи в истории технологии RCD Unionfining компании «UOP» включают:

- 1967 – первая промышленная установка гидропереработки остатков была спроектирована и введена в эксплуатацию в 1967 г. на НПЗ Idemitsu Kosan (Япония);

- 1972 – первая промышленная установка гидропереработки вакуумных остатков сооружена на НПЗ Natref (Южная Африка) для производства дистиллятов и сырья каталитического крекинга из вакуумного остатка тяжёлой аравийской нефти. Эта установка впоследствии была реконструирована для работы на атмосферном остатке в 1992 и 2000 годы.

- 2006 – образование каталитического альянса Albemarle и Nippon Ketjen Co. Ltd. (НК);

- 2010–2011 – две установки построены в Китае по гидропереработке вакуумных остатков смеси нефтей ближневосточной и китайской.

6.3.6. ГИДРООЧИСТКА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ – HYVANTL КОМПАНИИ «AXENS» [13, 26, 50-53]

Из промышленно-освоенных процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидроочистки тяжёлых нефтяных остатков, разработанный «IFP» (Французский институт нефти), ныне лицензируемый компанией «Axens». Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рисунке 6.9.

Реакторный блок установки состоит из поочерёдно работающих защитных реакторов 2 и 3, двух последовательно работающих основных реакторов 4 и 5 глубокой гидродеметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидроочистки 6 и 7. Защитные реакторы 2 и 3 работают в режиме взаимозаменяемости, когда катализатор в реакторе потеряет свою активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Частота переключения защитных реакторов зависит от содержания металлов в сырье и от целей процесса. Регулярная смена катализатора обеспечивает полную защиту их в последующих реакторах. Из сырья в защитных реакторах удаляется около 50% металлов.

После защитных реакторов в основных реакторах гидродеметаллизации завершается очистка от металлов и происходит частичное превращение. Сырьё, очищенное от большей части вредных примесей, поступает в реакторы гидроочистки 6 и 7, в которых содержание серы снижается до нормативных показателей.

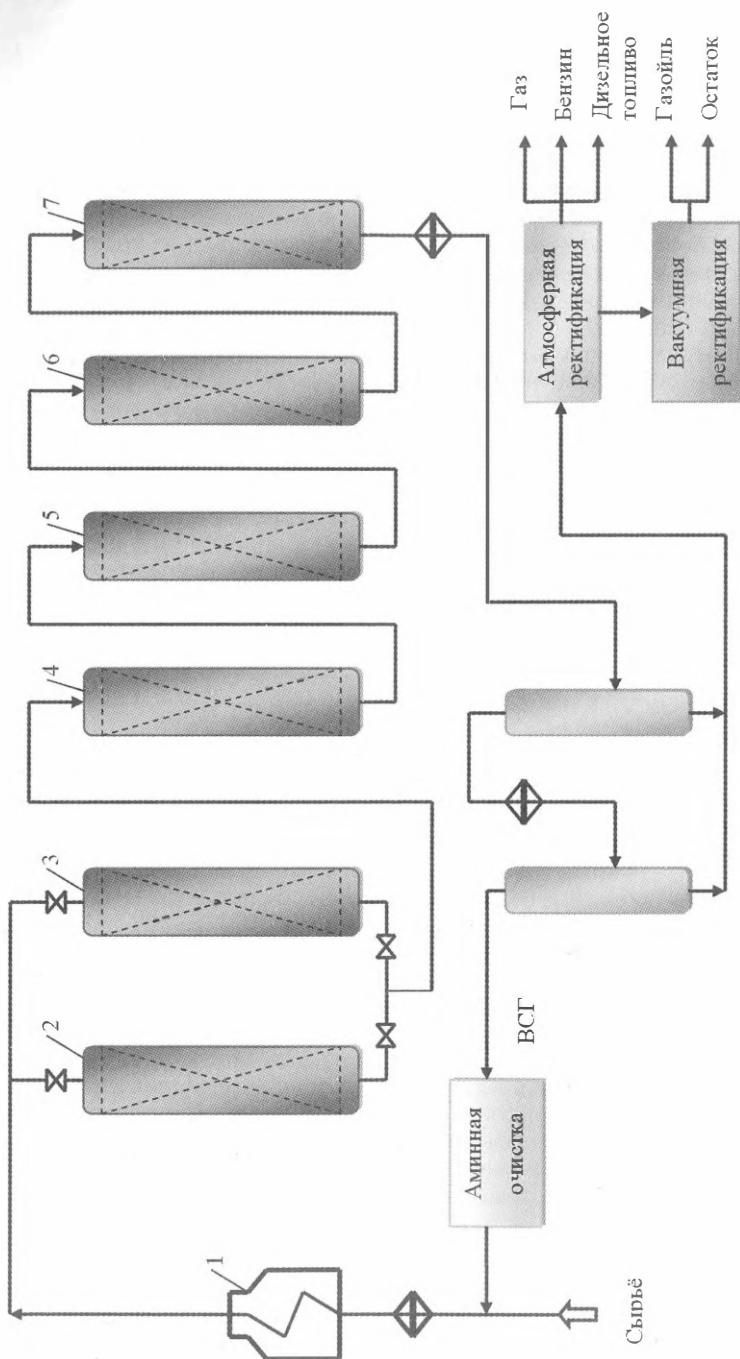
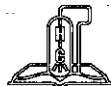


Рисунок 6.9. Принципиальная схема гидроочистки «Нувахи» нефтяных остатков компании «Ахелс»
1 – печь; 2, 3 – защитные реакторы; 4, 5 – реакторы дегидроалкиляции; 6, 7 – реакторы гидроочистки;
8, 9 – горячий и холодный сепараторы соответственно.



Продолжительность непрерывной работы реакторов составляет: защитных – 3÷4 месяца, остальных – один год (даже при переработке вакуумных остатков в котельное топливо с ультранизким содержанием серы).

Предварительно пройдя фильтрацию, исходное сырьё (мазуты, гудроны) смешивается с водородсодержащим газом; реакционная смесь нагревается в печи 1 до требуемой температуры, затем сырьё последовательно проходит защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и реакторы гидроочистки. Продукты гидроочистки подвергаются горячей и холодной сепарации в газосепараторах 8 и 9, далее стабилизации и фракционированию в атмосферных и вакуумных колоннах.

В качестве катализатора в процессе используется модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоёмкостью. Степень очистки от серы и металлов превышает 90%. В результате переработки образуется от 12 до 25% бензиновой и дизельной фракции суммарно.

Сменная реакторная система в сравнении с другими технологиями имеет ряд преимуществ: высокая эффективность катализаторов, отсутствие проблем при эксплуатации, обусловленных истиранием катализатора, и защита реакторов со стационарным слоем.

В настоящее время в эксплуатации находятся три промышленных установки (одна работает на атмосферном газойле, две другие – на вакуумном газойле). Основными продуктами установок является малосернистое топливо (содержание серы от 0,3 до 1,0%), используемое в качестве котельного топлива, и сырьё для процесса каталитического крекинга.

6.4. ПРОЦЕССЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Главным ограничением технологии со стационарным слоем катализатора является то, что переработке подвергают сырьё с содержанием металлов ниже 250 мг/кг [1]. В связи с растущими объёмами переработки тяжёлых нефтей наблюдается изменение свойств остаточного сырья: увеличение содержания асфальтенов, серы, металлов, азота. Из-за необходимости частой замены катализатора переработка дешёвого остаточного сырья с высоким содержанием металлов становится проблематичной в процессах с неподвижным слоем. Для решения проблемы гидропереработки такого сырья разработаны технологии движущегося (подвижного) слоя катализатора, позволяющие удалять металлы из сырья перед его переработкой на установке гидроочистки остатков [13, 26].

В процессе имеются один или более реакторов с движущимся катализатором, и их главная задача удалить вредные примеси для предотвращения от закупоривания и засорения основных реакторов, сохраняя при этом длительность рабочего цикла неподвижного слоя и улучшая свойства продуктов [26, 50, 54].

Катализаторы процессов с движущимся слоем по химическому составу близки к применяемым в неподвижном слое. Однако их механические свойства и форма выбираются так, чтобы они были более стойкими к истиранию и измельчению. Во время процесса катализаторный слой



медленно движется сверху вниз реактора; в равной степени, выводимый из нижней части катализатор восполняется сверху, реагенты движутся через реактор навстречу катализатору либо вместе с ним. Таким образом, в реакторе верхний участок движущегося слоя состоит из свежего катализатора, а отлагающиеся в нём металлы движутся вниз вместе с катализатором и покидают реактор через его основание. В результате постоянного обновления катализатора поддерживается его активность без остановки установки. В системе с подвижным слоем катализатор может заменяться непрерывно или периодически. В целом процессы с движущимся слоем катализатора позволяют перерабатывать сырьё с содержанием металлов до 400 мг/кг и с коксуемостью до 20% (масс.) [13, 26].

В настоящее время во всём мире имеется в эксплуатации семь промышленных установок. Три типичные разновидности процессов с подвижным слоем рассмотрены детально ниже: системы оперативной замены катализатора (**OCR** – onstream catalyst replacement) «Chevron Lummus Global», бункерного типа реакторы (Hycon) «Shell» и системы защитных реакторов Huvahl Axens [26, 50, 54].

6.4.1. ПРОЦЕСС OCR КОМПАНИИ «CHEVRON» [13, 26, 28, 51, 55-58]

В технологии OCR «Chevron» используется противоточный реактор с движущимся катализатором сверху вниз навстречу сырью, подаваемому через основание реактора, в результате чего наиболее загрязнённые (то есть содержащие максимальное количество примесей) порции сырья контактируют вначале с наиболее отработанной частью слоя. Основное назначение процесса – это удаление металлов и других примесей из сырья перед подачей его в реакторы гидроочистки.

Реакторы работают при тех же температурах (порядка 390°C) и давлениях (порядка 14 МПа), что и последующие реакторы гидроочистки, т.е. реакторы **OCR** легко и экономично встраиваются в схему переработки, так как они могут использовать общие с реакторами гидроочистки контуры циркуляции водорода, насосы подачи и подогреватели сырья.

Для процесса OCR используется специальный катализатор с частицами сферической формы, который обладает высокой гидродеметаллизирующей активностью, прочностью и твёрдостью от истирания и измельчения. Однородность форм и размеров частиц облегчает перемещение катализатора и способствует стабильной работе слоя. Катализаторы для обессеривания атмосферных и вакуумных остатков разрабатываются совместным предприятием «Chevron Техасо» и «Grace Davison» – компаний «Advanced Refining Technology».

На рисунке 6.10 представлена упрощённая схема OCR – процесса. Реактор с восходящим потоком служит для защиты, предшествуя реактору со стационарным катализатором. Тяжёлое сырьё смешивается с водородом и поднимается вверх реактора, в то время как катализатор движется вниз. Вследствие этого катализаторные слои в определённой степени разрыхляются и расширяются. При этом улучшается контакт сырья с катализатором, что позволяет избежать его спекания и образования пробок, а также создаётся устойчивый перепад давления в системе, обеспечивающий оптимальную структуру потока в реакторе.

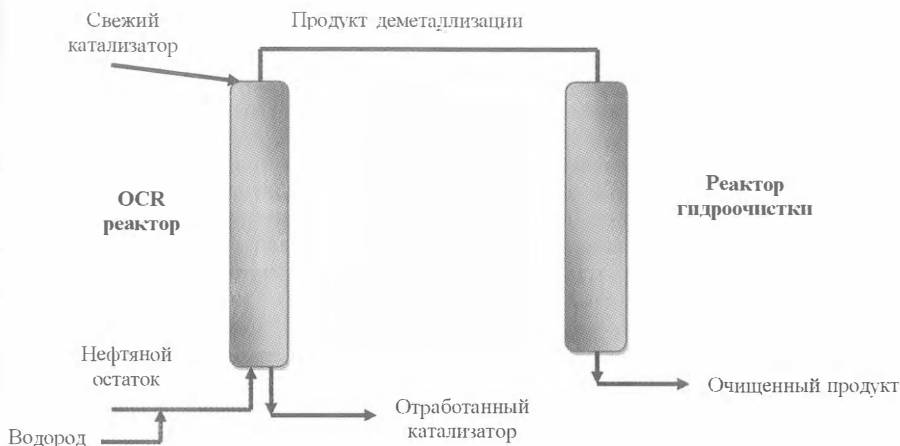


Рисунок 6.10. Упрощённая схема OCR – процесса [51]

Слой катализатора в реакторе, по существу, неподвижен и перемещается вниз лишь периодически. Катализатор заменяется без прерывания работы установки в среднем один раз в неделю в количестве от 2 до 8% от общего объема загруженного катализатора. Количество заменяемого катализатора зависит от содержания никеля и ванадия в сырье, а также концентрации этих металлов в удаляемом катализаторе.

Впервые технология OCR была внедрена в 1992 году на НПЗ в Айши (Япония) компании «Idemitsu Kosan» (ИК). Дооборудование OCR реактором существующей установки гидроочистки остатков позволило компании перейти от переработки 100% аравийской легкой нефти к менее дорогостоящей смеси, состоящей из 50% легкой и 50% тяжелой аравийских нефтей. В настоящее время OCR технология используется на трех промышленных установках Японии.

Со времени промышленного внедрения катализатор продемонстрировал низкий износ, высокую прочность на смятие и исключительную избирательность при демееталлизации остатков. Равновесная степень превращения никеля и вольфрама составляет порядка 50% и выше. При этом глубина гидрообессеривания достигает порядка 50%, а глубина снижения коксуемости – около 30%.

Такая технология имеет некоторые преимущества перед другими процессами – это переработка нефтяных остатков с повышенным содержанием металлов и улучшение показателей работы установки гидроочистки в неподвижном слое катализатора после дооборудования реактором OCR.

6.4.2. ПРОЦЕСС NYCON КОМПАНИИ «SHELL» [1, 11, 13, 26, 59, 60]

Назначение процесса – получение с максимальным выходом дистиллятов и малосернистого котельного топлива или переработка мазута в малосернистое сырье установки каталитического крекинга, отвечающее



жестким требованиям по содержанию серы, металлов (никеля и ванадия) и по коксуемости. Блоки с бункерными реакторами предлагаются как один из вариантов модернизации существующих установок гидрообессеривания остаточного сырья на неподвижном катализаторе.

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов (выше 300 мг/кг) перед реакторами с неподвижным катализатором устанавливают один или несколько бункерных реакторов с движущимся катализатором, назначение которых – защитить неподвижный слой катализатора и обеспечить его пробег не менее одного года. Для защиты катализатора гидрообессеривания в бункерном реакторе используется катализатор с высокой металлоёмкостью.

Бункер-реактор представляет собой аппарат с движущимся сверху вниз слоем катализатора. Реактор оборудован загрузочными и разгрузочными шлюзовыми бункерами, а также переключающимися заслонками. Это позволяет безостановочно заменять (удалять и добавлять порции) катализатор, используя для этого заслонки шлюзовых бункеров.

Катализатор и нефтяной остаток движутся через реактор в одном направлении (прямоточное движение); свежий катализатор поступает вверх реактора, а отработанный отбирается из его основания. Перед выходом из реактора катализатор отделяется от продуктов реакции специальными сетками. Периодическая замена катализатора (вывод отработанного и ввод свежего) осуществляется через шлюзовые системы соответственно в основании и вверху реактора. Для того, чтобы компенсировать старение катализатора, ежедневно вводится в бункерный реактор и выводится из него порядка 0,5-2,0% от его общей загрузки. В это время катализатор движется сверху вниз, остальное время находится в неподвижном слое. Таким образом, верхняя часть слоя представляет собой свежий катализатор. Примеси, которые осаждаются на катализаторе, удаляются из нижней части реактора.

Обычно в процессе HYCON используется пять реакторов. Первые три являются реакторами деметаллизации бункерного типа. Последние два реактора – со стационарным слоем катализатора для гидрообессеривания и конверсии.

Во избежание загрязнения катализатора сырьё проходит предварительную фильтрацию с автоматической обратной промывкой и соединяется со свежим и циркулирующим водородсодержащим газом. Сырьевой поток нагревается до рабочей температуры в теплообменниках, а затем в печи и в жидкофазном состоянии проходит через бункерные реакторы деметаллизации и затем через реакторы в неподвижном слое катализатора секции гидрообессеривания. Процесс протекает при давлении 10-20 МПа и температуре 370-420°C.

Полученные продукты разделяются в системе сепараторов и далее поступают на разгонку. Фракционированием получают дистиллятные фракции, вакуумный газойль и преобразованный вакуумный остаток. Водородсодержащий газ после очистки от сероводорода возвращается в процесс.

Принципиальная схема реакторного блока установки «HYCON» показана на рисунке 6.11.



Возможна установка, на которой все реакторы представлены аппаратами бункерного типа с движущимся катализатором. В этом случае не требуется остановка для замены катализатора. В схему установки можно успешно включить реактор гидрокрекинга, в котором «синтетический» вакуумный газойль превращается в дистилляты.

Фирмой «Shell» первый реактор с движущимся катализатором был успешно применён в 1989 году. В настоящее время в промышленности с использованием вакуумного остатка работает одна установка мощностью 4300 т/сут с реакторами бункерного типа и стационарного слоя.

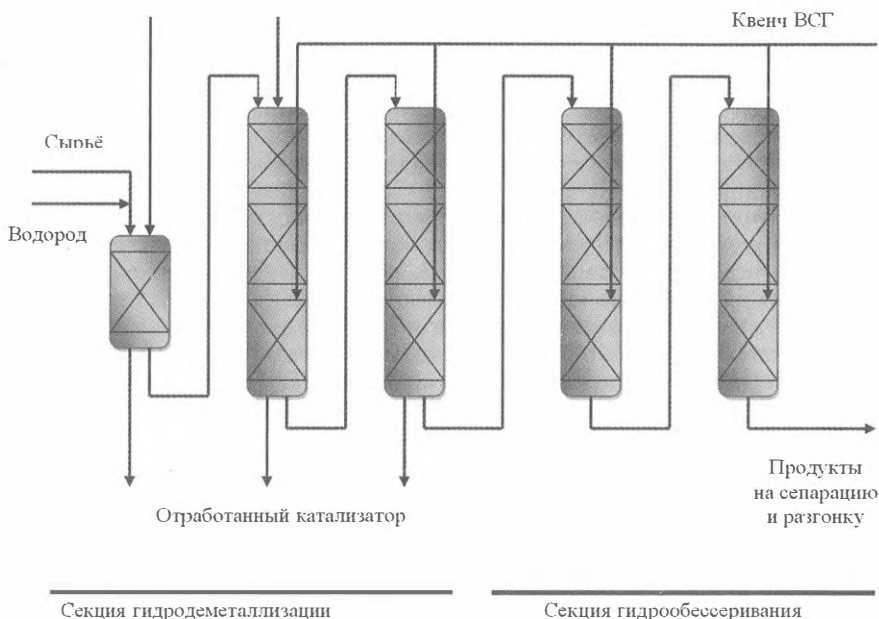


Рисунок 6.11. Схема реакторного блока установки «HYCON» [59]

Типичные выходы продуктов при переработке вакуумного остатка кувейтской нефти (5% выкипает до 520°C) на установке HYCON:

	Без гидрокрекинга	С гидрокрекингом
Продукты, % (масс.)		
Газ	3	5
Бензин (фр. C_5 -165°C)	4	18
Атмосферный газойль (фр. 165-370°C)	20	43
Вакуумный газойль (фр. 370-580°C)	41	4
Остаток выше 580°C	29	29
Расход водорода, % (масс.)	2	3



Усовершенствование катализатора и изменение оперативных условий позволило вовлечь в переработку аравийские и иранские вакуумные остатки. Недавно компания «Shell» сообщила, что ими разработан катализатор с высокой ёмкостью металлов для переработки остаточного сырья с содержанием металлов свыше 500 мг/кг.

С помощью технологии гидрогенизационной переработки остаточного сырья, предложенной фирмой «Shell», можно перерабатывать различные атмосферные или вакуумные остатки и деасфальтизаты, в том числе остаточное сырьё с особо высоким содержанием металлов и асфальтенов.

6.4.3. ПРОЦЕСС НУВАХЛ КОМПАНИИ «AXENS» [13, 26, 50-53]

Процесс Nuvahl был разработан Французским институтом нефти («IFP») и лицензирован компанией «Axens». Известны два типа процессов «Nuvahl», используемые для гидропереработки нефтяных остатков, – Nuvahl-M и Nuvahl-S.

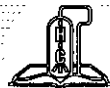
Процесс «Nuvahl-M» использует реактор с подвижным слоем катализатора для переработки нефтяных остатков с высоким содержанием металлов и асфальтенов. Специальное оборудование, применяемое для безопасной и эффективной транспортировки катализатора на установку высокого давления и обратно, аналогично оборудованию реактора OCR. Замена катализатора в реакторе с подвижным катализатором также является периодической операцией, выполняемой обычно один-два раза в неделю. Противоточный режим эксплуатации реактора с подвижным слоем катализатора является наилучшим вариантом, так как отработанный катализатор контактирует в основном со свежим сырьём, а свежий катализатор – вверху реактора с сырьём, которое уже практически прошло гидродеметаллизацию, что снижает расход катализатора.

Процесс Nuvahl-S предусматривает наличие двух переключаемых попеременно работающих реакторов с неподвижным слоем катализатора с простым внутренним оборудованием. Это позволяет быстро переключаться с одного реактора с деактивированным катализатором на другой реактор со свежим катализатором, не прерывая работу установки (описание процесса представлено в разделе 6.3).

6.5. ПРОЦЕССЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ТРЕХФАЗНОМ КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Процессы, осуществляемые в реакторах с кипящим (эбулляционным) слоем катализатора, относят к системам трёхфазного кипящего слоя (ТФКС). Учитывая, что реакция протекает в присутствии значительного количества водородсодержащего газа, составляющего газовую фазу, сырья в жидкой фазе и катализатора в твёрдой фазе, то реакторы этих процессов относят к трёхфазным системам [1].

Процессы в трёхфазном кипящем слое были специально разработаны для гидропереработки наиболее трудного, тяжёлого малоценного угле-



водородного сырья (нефтяных остатков, тяжёлых нефтей из битуминозных пластов, нефтяных сланцев и др.) с максимальной глубиной конверсии 80% [28].

Сравнение процессов переработки тяжёлых остатков на установках со стационарным и кипящим слоями представлено в таблице 6.14, из которой очевидны преимущества процессов с ТФКС [61].

Процесс является гибким и может эксплуатироваться при высокой или низкой глубине конверсии. В зависимости от требуемой глубины превращения и качества целевых продуктов можно получать более лёгкие и ценные продукты, а также высококачественное остаточное котельное топливо с низким содержанием серы и высокой стабильностью или высококачественные синтетические нефти.

Процессы гидрокрекинга в трёхфазном кипящем слое в сочетании с процессами гидроочистки и гидрокрекинга дистиллятных фракций в неподвижном слое дают высококачественные конечные продукты, не производя больших количеств нежелательных побочных продуктов [62].

Достоинствами процесса гидропереработки остатков с трёхфазным кипящим слоем (ТФКС) являются:

- изотермичность, обеспечиваемая заданным соотношением скоростей жидкой и газовой фаз; при этом перепад температуры по высоте слоя не превышает 3-4°C;

- возможность переработки самых неблагоприятных видов сырья, в т.ч. содержащих более 220-300 г/т ванадия и никеля.

Это делает перспективным применение ТФКС для гидропереработки тяжёлых нефтей, битуминозных песков, продуктов гидрогенизации углей и сланцев. Предотвращение дезактивации и обеспечение активности катализатора при переработке тяжёлых видов сырья достигается в ТФКС непрерывной заменой части отработанного дезактивированного на свежий катализатор в ходе процесса.

Постоянная активность катализатора в ТФКС позволяет поддерживать заданный выход и качество продуктов гидробессеривания. От качества исходного остатка, то есть содержания в нём вредных примесей, особенно ванадия, зависят степень обновления катализатора, его расход и соответственно технико-экономические показатели [27].

Контакт газосырьевой смеси с катализатором осуществляется при её прямом движении в реакторе снизу вверх. Частицы катализатора, заполняющие реактор, находятся в беспорядочном движении; «кипящий» слой поддерживается движущимися потоками газа и жидкости, а рециркулирующий насос для жидких продуктов регулирует увеличение объёма слоя. Этот насос может быть размещён внутри или вне реактора [63]. Оптимальная скорость подачи жидкой фазы составляет 14-84 мм/с при соотношении скоростей жидкой и газовой фаз $\leq 0,4$ [11].

Реактор ТФКС – крупногабаритный, достигающий в высоту 30 метров и с диаметром до 5 метров; его объём определяется с учётом расширения каталитического слоя (около 30-50%) [62].



Таблица 6.14
Сравнение процессов переработки тяжёлых остатков на установках со стационарным и кипящим слоями

Параметр	Стационарный слой	Кипящий слой
Диапазон перерабатываемого сырья	Атмосферный остаток – смесь атмосферного/вакуумного остатка	Вакуумный остаток, битум
Максимум содержания Ni+V в сырье, мг/кг	150	600
Коксуемость сырья по Конрадсону, % масс.	10-15	18-22
Асфальтены в сырье, % масс.	3-8	10-18
Рабочее давление, МПа (изб.)	10-20	11-20
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,2-0,3	0,25-1,0
Средневзвешенная температура слоя катализатора, °С	370-410	400-435
Рабочий цикл, месяцы	6-12	24-48*
Количество загружаемых катализаторов	До 5 различных типов	Обычно 1, добавляемый ежедневно
Глубина реакций, % масс. – гидродеметаллизации – гидрообессеривания – гидродеазотирования – гидрирования коксового остатка	80-90 85-95 35-45 55-70	80-90 80-90 35-45 55-65
Основные продукты	Низкосернистый мазут и высококачественное сырьё для каталитического крекинга	Средние дистилляты+вакуумный газойль+вакуумный остаток (компонент котельного топлива)
Основные факторы, ограничивающие продолжительность рабочего цикла	1. Максимально достигнутая средневзвешенная температура слоя катализатора 2. Высокое значение перепада давления в защитном реакторе	Загрязнения последующего оборудования вследствие образования осадка

*[26]



6.5.1. КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА

Катализаторы, используемые в ТФКС, по химическому составу одинаковы с применяемыми в стационарном слое. Катализаторы могут быть в виде гранул или экструдатов, содержащих небольшие количества одного или более активных промотирующих металлов, таких как кобальт, молибден или никель, нанесённых на инертный носитель (оксид алюминия или кремния). Они несколько отличаются от стационарного катализатора физическими свойствами: размером частиц, механической прочностью и формой. Катализаторы ТФКС изготавливаются в виде небольших гранул цилиндрической формы (диаметр 0,8-1,5 мм, длина 3-5 мм) с целью облегчения продвижения жидкой фазы в реакторе. Для обеспечения его работоспособности механическая прочность катализатора должна быть выше, чем в стационарном слое [26, 27].

Конструкция реактора (разрыхление слоя на величину от 30 до 50% посредством рециркуляционного насоса) обеспечивает свободное пространство между частицами катализатора, благодаря чему присутствующие в сырье твёрдые частицы проходят через слой, не скапливаясь и не вызывая его закупорки, а значит роста потерь давления [13]. Это позволяет применять частицы катализатора, имеющие диаметр меньше, чем 1 мм, а результатом является значительное увеличение скорости реакции.

6.5.2. ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Две наиболее важные реакции, имеющие место при гидрокрекинге остатков, т.е. термический крекинг с образованием более лёгких продуктов и каталитическое удаление загрязняющих веществ сырья, обычно требуют температур реакции между 385-450°C, парциального давления водорода от 7,5 до 15 МПа и объёмных скоростей подачи сырья от 0,1 до 1,0 ч⁻¹.

Так как скорость подачи свежего сырья не обеспечивает необходимо-го расширения слоя экструдированного катализатора, применяют циркуляцию жидких продуктов процесса – гидравлический рисайкл, отношение которого к свежему сырью находится в пределах (5-15):1. Подача водородсодержащего газа составляет 800-1400 м³/нм³ сырья. Расход катализатора в зависимости от качества сырья и глубины процесса находится в пределах 0,03-0,56 кг/м³ сырья [27, 28, 62].

Условия процесса, тип используемого катализатора и его активность могут отличаться в зависимости от требований, предъявляемых к процессу по глубине превращения, уровню снижения коксуемости (по Конрадсону), степени обессеривания и деметаллизации остаточного нефтяного сырья.

6.5.3. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Остатки и тяжёлые нефти отличаются от дистиллятов тем, что они содержат асфальтены и другие высокомолекулярные, высокополимерные ароматические структуры и коксообразующие примеси, включая угле-



родный остаток и органические металлические соединения, содержащие никель и ванадий. Асфальтены оказывают определённый эффект на химию гидрокрекинга, образуя отложения предшественников кокса на катализаторе. Такие отложения оказывают существенное влияние на каталитическую активность, соответствующую первоначальным реакциям конденсации и полимеризации в период превращения остатка (в особенности при высоком уровне конверсии).

Гидрокрекинг остатков протекает при относительно высокой температуре и высоком давлении в присутствии водорода и катализатора, чтобы подвергать гидрированию образующиеся продукты и исключить полимеризацию свободных радикалов по мере протекания реакций крекинга.

Химические реакции гидрокрекинга остатков подразделяются на три основных класса: крекинг крупных молекул с последующим насыщением свободных радикалов; удаление гетероатомов (S, N, O); деметаллизация (удаление ванадия, никеля и следов металлов).

Соединения, присутствующие в остатках, как правило, классифицируют как масла, смолы и асфальтены. Асфальтены являются высокомолекулярными соединениями, которые обычно содержат большие концентрации серы, азота, металлов и высококонденсированных полиядерных ароматических углеводородов.

Удаление азота обычно происходит намного труднее, чем серы. Некоторые соединения азота в реакциях крекинга превращаются в более низкокипящие соединения азота предпочтительнее, чем в аммиак.

Наибольшая концентрация металлов (V и Ni) главным образом находится в асфальтеновой фракции и частично во фракции смол. Масляная фракция, как правило, почти свободна от металлов. Металлы удаляются в виде сульфидов металлов. В отличие от серы и азота, которые превращаются и удаляются в виде сероводорода и аммиака, удаляемые ванадий и никель абсорбируются на катализаторе. Известно, что эти металлы закупоривают поры катализатора, и такая блокировка пор приводит к дезактивации катализатора.

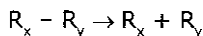
Существует множество факторов, влияющих на скорость образования осадка, и, следовательно, работоспособность реактора и глубину превращения остатка:

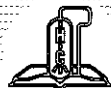
1) содержание асфальтенов; 2) реакционная способность углеродного остатка; 3) жёсткость условий процесса; 4) тип и активность катализатора; 5) парциальное давление водорода; 6) тип и объём разбавителей; 7) содержание смол; 8) температура в реакторе.

Из указанных факторов первые шесть имеют наибольшее влияние. Установлено, что скорость образования осадка прямо пропорциональна содержанию асфальтенов в сырье и обратно пропорциональна реакционной способности углеродного остатка.

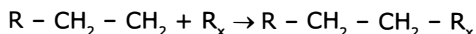
Природа и истоки предшественников коксообразования обычно неизвестны. Однако механизм их образования в процессах, в которых протекает термический крекинг с элементами гидрокрекинга и гидрогенизации в ТФКС, обусловлен следующими химическими реакциями:

– Термический крекинг – образование свободных радикалов:

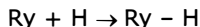




– Реакция свободных радикалов с образованием олефинов или асфальтенов:



– Удаление или восстановление свободных радикалов гидрированием.



При выбранных температурах реакции свободные радикалы образуются благодаря разрыву связей углерод-углерод. Свободные радикалы могут реагировать с водородом в присутствии катализатора, образуя стабильные продукты. Эти реакции преобладают в процессе ТФКС, где всегда поддерживается высокое парциальное давление водорода.

Если не поддерживать необходимые условия, свободные радикалы могут также соединяться между собой, образуя радикалы с большей молекулярной массой. Эта цепная реакция продолжается до тех пор, пока не образуется нерастворимое высокомолекулярное соединение (предшественник кокса). При повышении температуры процесса в целях увеличения глубины конверсии, скорость образования свободных радикалов и, следовательно, предшественников кокса может возрасти, что приведёт к разделению фаз и потенциальной нестабильности в реакторе, если предел растворимости будет превышен.

Контроль предшественников кокса осуществляется тремя способами: 1) свести к минимуму или полностью исключить их образование, применяя высокой активности катализатор или повысив до предела парциальное давление водорода; 2) поддерживать их в растворённом состоянии путём добавления ароматических растворителей; 3) удалять их из системы.

Катализатор и ароматические растворители, используемые в процессе, дают возможность контролировать образование этих предшественников кокса.

Для повышения глубины превращения остаточного сырья, особенно тяжёлого, применяется разбавление сырья. В качестве разбавителя могут использоваться газойлевые и другие нефтяные фракции. Разбавитель способствует обогащению сырья водородом, в результате чего резко снижается коксообразование [28, 63].

Процесс ТФКС позволяет обеспечить высокую степень обессеривания сырья. Однако со снижением остаточного содержания серы в гидрогенизате от 1,0 до 0,3% (масс.) скорость обессеривания при прочих равных условиях уменьшается в 10 раз, так как в гидрогенизате накапливаются трудноудаляемые соединения серы. Снижение скорости реакции ведёт соответственно к необходимости увеличения объёма реактора, что обеспечивается использованием нескольких последовательных аппаратов [27].

Для обеспечения более высокой суммарной скорости процесса гидрообессеривания используют некоторые технологические приёмы, такие как подача свежего водорода в каждый реактор, а также отдув сероводорода, тормозящего гидрогенолиз и др. [27].



Предварительная деметаллизация сырья позволяет существенно снизить расход катализатора. Уровень содержания ванадия на катализаторе гидрообессеривания регулируется степенью обновления катализатора деметаллизации, которая обычно составляет 0,056-0,141 кг/м³ сырья. Срок службы катализатора обессеривания зависит от равновесной активности катализатора деметаллизации. Последняя определяется начальным уровнем активности катализатора деметаллизации, скоростью его обновления и условиями деметаллизации.

Деметаллизацию можно проводить в отдельном реакторе или совмещать с гидрообессериванием в одном аппарате, используя катализаторы разного химического и фракционного состава. Процесс гидропереработки возможно проводить в двух-трёх последовательно работающих аппаратах. В ряде случаев используют отработанный катализатор гидрообессеривания, измельчённый до 0,3-0,6 мм. Катализатор вводится вместе с сырьём в реактор, заполненный стандартным катализатором гидрообессеривания. За счёт подбора скоростей жидкости и газа происходит чёткая сепарация катализаторов различного фракционного состава и образование двух слоёв ТФКС: нижнего – с экструдированным катализатором; верхнего – с измельчённым [27].

Сочетание реакций глубокого гидрокрекинга, обессеривания, гидрирования непредельных связей определяет большой тепловой эффект процесса. Непрореагировавшая часть сырья характеризуется высокой вязкостью и в ней концентрируются зольные элементы.

Однако ТФКС имеет ряд недостатков: 1) использование тяжёлого и сложного оборудования для организации «кипящего» слоя при высоком давлении; 2) сложная система ввода и вывода катализатора во время работы [27].

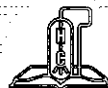
Два наиболее важных процесса с ТФКС – это процессы H-Oil и LC-Fining. Среди всех процессов с ТФКС в промышленной эксплуатации находятся: 7 действующих установок процесса H-Oil и 9 установок процесса LC-Fining. По существу технологии H-OIL и LC-Fining весьма схожи, но различаются в конструктивных деталях [26].

6.5.4. ПРОЦЕСС H-OIL КОМПАНИИ «AXENS»

[1, 11, 13, 26, 27, 31, 32, 61, 63-67]

Общее представление о технологии процесса. В процессе H-Oil используется реактор с кипящим слоем. Этот процесс наиболее подходит для переработки сырья с очень высоким уровнем коксуетости и содержанием металлов, что создаёт трудности для переработки в системах со стационарным слоем.

Процесс H-Oil осуществляется в жёстких условиях (обычно определяемых глубиной конверсии) и использует ежедневную замену катализатора для удаления загрязняющих примесей металлов и сохранения на постоянном уровне активности катализатора. Последнее обеспечивает производство продуктов постоянного качества и селективность их выхода. Обычно, уровень конверсии составляет 65%, но величина конверсии возможна и до 90%. При высокой глубине конверсии могут возникнуть проблемы взаимной совместимости из-за выпадения в осадок асфаль-



тенов, что приводит к образованию отложений (осадков) в котельном топливе и коксованию слоя катализатора в реакторе.

Непревращённый продукт можно использовать для получения стабильного низкосернистого котельного топлива или направить на другую установку переработки тяжёлого продукта, например, такую как установка коксования.

Существуют три современные разновидности процессов H-Oil:

- H-Oil_{НСС}. Это процесс превращения тяжёлых сырых нефтей с получением синтетической нефти. Установка перерабатывает сырую нефть с целью снижения её вязкости и увеличения стабильности.

- H-Oil_{ДС}. Тяжёлые вакуумные газойли, включая деасфальтизаты, перерабатывают на этой установке с умеренной глубиной конверсии.

- H-Oil_{РС}. Усовершенствованная версия процесса H-Oil переработки вакуумных остатков высокой глубины превращения с получением продукта повышенной стабильности и сниженными затратами на производство.

Основными преимуществами процесса H-Oil по отношению к другим технологиям гидрокрекинга остатков (стационарный слой и суспензионные катализаторы) являются:

- Процесс H-Oil обеспечивает глубину превращения 45-90% вакуумного остатка, тогда как технологии со стационарным слоем имеют конверсию ниже, а процессы в суспензионной фазе – наивысшую.

- Для тяжёлого сырья с высоким содержанием металлов, когда требуется глубокая степень превращения, процесс H-Oil имеет более низкие капитальные затраты, чем системы со стационарным слоем катализатора.

Для этих же целей в системе со стационарным слоем катализатора потребуется большее количество реакторов; внутри слоя необходим квенчинг и длительность цикла работы катализатора невелика.

- Условия процесса в реакторе H-Oil могут быть отрегулированы для различного типа сырья при сохранении селективности и качества продукта.

- Имеется несколько типов катализаторов для применения в процессе H-Oil. Различные типы катализаторов могут использоваться для обеспечения высокой степени обессеривания или высокой глубины превращения.

Процесс H-Oil может использоваться как самостоятельная технология переработки. В этом случае, двухстадийная последовательность реакторов типична для процесса H-Oil. Глубина превращения вакуумного остатка может быть очень высокой при гарантии хорошего качества жидких продуктов и стабильно низкого содержания серы в котельном топливе из неконвертируемых остатков.

Процесс H-Oil может применяться также в одном комплексе с установками коксования, сольвентной деасфальтизации или гидроочистки/гидрокрекинга.

Описание процесса. Типичная двухстадийная схема процесса H-Oil_{РС} показана на рисунке 6.12. В представленной схеме между стадиями (двумя реакторами) установлен сепаратор, применена каскадная система утилизации катализатора, а также оптимизирована система использования и воспроизводства водорода.

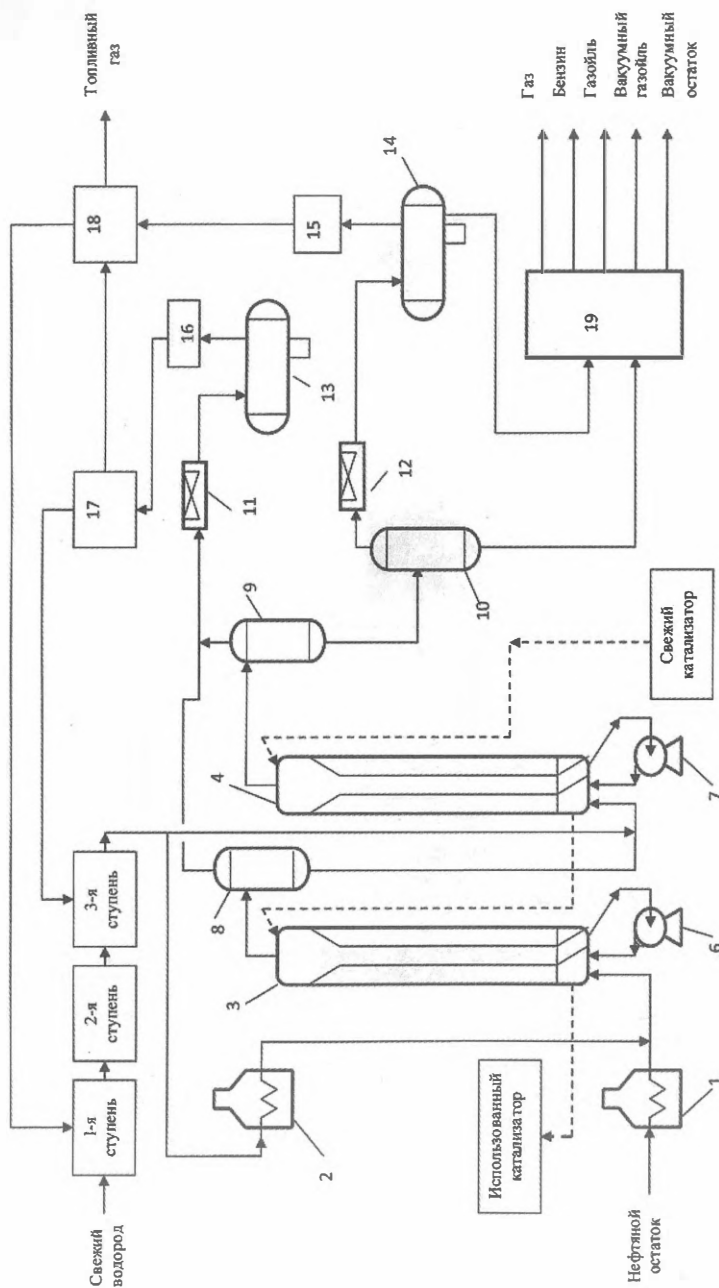


Рисунок 6.12. Типичная двухстадийная схема процесса N-OilRC [62]

1, 2 – печи нагрева сырья и водорода; 3, 4 – реакторы N-Oil; 6, 7 – рециркуляционные насосы; 8 – промежуточный горячий сепаратор высокого давления; 9, 10 – горячие сепараторы высокого и среднего давления; 11, 12 – холодильники воздушного охлаждения; 13, 14 – холодные сепараторы высокого и среднего давления; 15, 16 – абсорберы среднего и высокого давления; 17 – мембранная очистка высокого давления, 18 – PSA, 19 – блок атмосферно-вакуумной перегонки.



Остаточное сырьё и водородсодержащий газ (обогащённый водородом циркулирующий газ и свежий водород) раздельно подогреваются в печах и затем смешиваются. Смесь подаётся в основание первого ректора, восходящий поток которого разрыхляет и перемешивает слой катализатора. Пройдя кипящий слой катализатора, часть потока отбирается насосом и возвращается в основание реактора для обеспечения в нём температуры и поддержания требуемой скорости жидкости. Газожидкостной поток из реактора поступает в сепаратор для разделения фаз. Жидкая фаза, предварительно смешанная с водородсодержащим газом, поступает во второй эбулляционный реактор.

Паровая фаза после охлаждения в воздушном холодильнике проходит холодный сепаратор высокого давления и идёт сначала на абсорбционную, а затем мембранную очистки. Очищенный циркуляционный газ, обогащённый водородом, смешивается со свежим водородом.

Часть потока второго реактора так же, как и в первом реакторе, рециркулирует для обеспечения температуры и поддержания требуемой скорости жидкости. Газопродуктовая смесь из второго реактора проходит через систему сепараторов для разделения её на газообразную и жидкую фазу. Жидкие продукты поступают на разделение в атмосферную и вакуумную колонны.

Углеводородные газы направляются на адсорбционную очистку по технологии PSA (Pressure Swing Adsorption – адсорбция с колебаниями давления) с целью получения водорода высокой чистоты и вновь возвращаются в процесс.

Выделенный водородсодержащий газ проходит очистку (абсорбционную и мембранную) и смешивается со свежим водородом.

Из полученных жидких продуктов в атмосферной колонне выделяют газ, бензин и атмосферный газойль. Остаток из атмосферной колонны направляется на вакуумную перегонку, где отбираются вакуумный газойль и вакуумный остаток гидрокрекинга.

Свежий катализатор подаётся во второй реактор; отбираемый катализатор второго реактора вводится в первый реактор и из него выводится отработанный катализатор. Скорость замены катализатора – $0,3 \div 2,1$ кг/т сырья. Катализатор может использоваться в виде частиц малых размеров, что обеспечивает эффективный контакт газовой, жидкой и твёрдой фаз при удовлетворительных показателях массопереноса и теплопередачи.

Температура в слое удерживается в узком интервале, что обеспечивает изотермическое протекание экзотермического процесса. Вследствие движения частиц катализатора в газожидкостной среде отложения смол и кокса минимальны, а мелкие частицы образующегося осадка увлекаются сырьём и не приводят к закупорке реактора. Добавление и отбор катализатора проходят без нарушения непрерывности процесса.

Типичные параметры работы реакторов H-Oil_{RC}: температура 410–450°C, давление 11–21 МПа, объёмная скорость подачи сырья $0,2\text{--}1,3$ ч⁻¹. При этом уровень конверсии составляет 45–85 % (масс.), глубина гидрообессеривания – 75÷95% (масс.), глубина гидродеазотирования – 30÷50% (масс.) и глубина гидродеметаллизации – 75÷95% (масс.).

На рисунке 6.13 представлена упрощённая схема реактора H-Oil_{RC}.



Смесь вакуумного остатка и водорода при высокой температуре и давлении подаётся снизу в реактор, заполненный катализатором; восходящий поток расширяет и перемешивает слой катализатора. Это сводит к минимуму возможность закупорки системы и роста перепада давления.

Смесь газа (добавочный и циркулирующий водород) и жидкости (сырьё и рециркулят) поступают в смесительную камеру реактора и тщательно перемешиваются, проходя через газожидкостной смеситель специальной конструкции, распределитель и опорную решётку катализатора. В результате образуется однородная среда, направляемая на гидроочистку и гидрокрекинг.

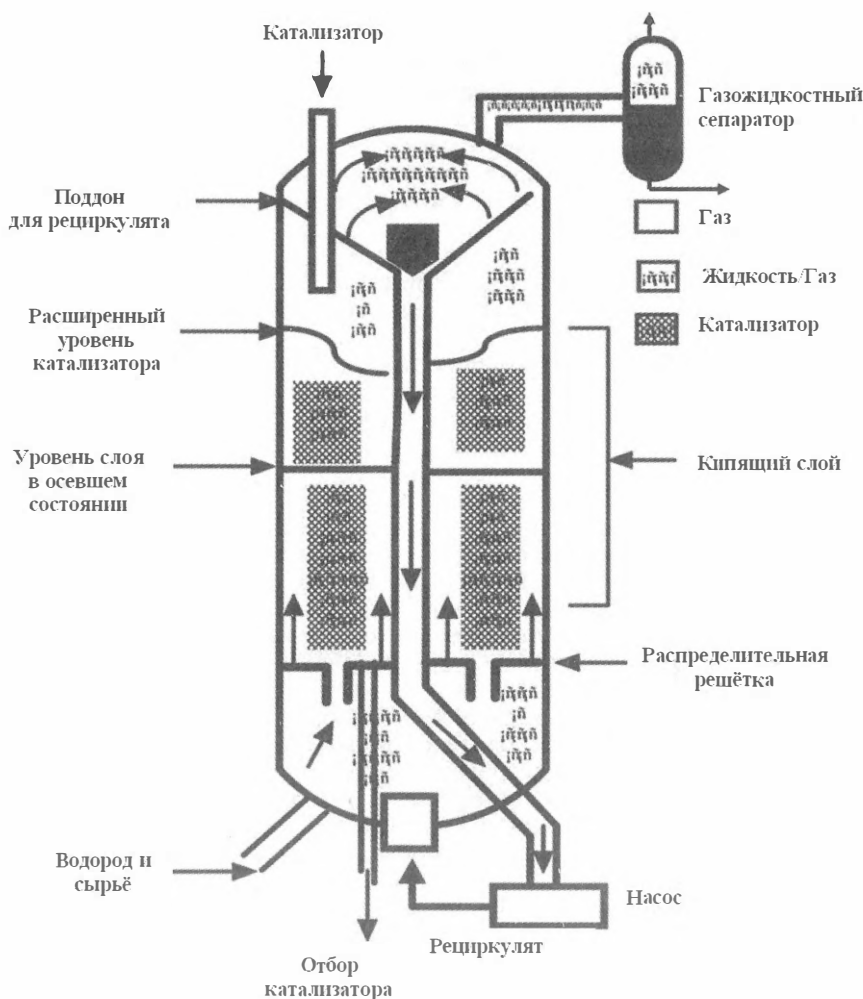


Рисунок 6.13. Схема H-Oil реактора [26]



Вверху жидкая фаза потока отделяется от катализатора и возвращается в основание реактора для смешения со свежим сырьём. Циркуляция жидкости осуществляется с помощью центробежного насоса, расположенного вне реактора. Это движение приводит к образованию стабильной, практически изотермической, хорошо смешивающейся реакционной среды, исключающей необходимость искусственного охлаждения.

Реактор с кипящим слоем является трёхфазной системой с противоточным смешением в реакторе жидкой фазы с частицами катализатора. Преимуществами противоточного хорошо смешанного слоя являются возможность управления температурой в реакторе и низкий постоянный перепад давления, так как при этом исключено закупоривание и уплотнение слоя катализатора.

Скорость циркуляции можно регулировать, изменяя производительность рециркуляционного насоса. Непревращённая тяжёлая часть возвращается в реактор вместе с небольшим количеством разбавляющего лёгкого потока. Это улучшает оживание слоя катализатора и тем самым повышает общую глубину превращения. Результатом оживания твёрдой фазы (катализатора) является и её противоточное смешение, вследствие чего катализатор, отбираемый как отработанный, содержит также частицы свежего. Поэтому такая смесь отбираемого катализатора носит название равновесного отработанного или просто равновесного катализатора.

Катализатор, используемый в кипящем слое, обычно представляет собой экструдаты диаметром 0,8 мм с никель-молибденовыми или кобальт-молибденовыми активными металлами, нанесёнными на носитель. Слой катализатора поддерживается в кипящем состоянии поднимающимся потоком (сырьё плюс рециркулят) и газом (водород свежий и циркулирующий), входящими в заполненное пространство реактора через распределительное устройство и решётчатую тарелку и распространяющимися равномерно в поперечном сечении слоя. Высота кипящего слоя катализатора контролируется объёмом циркулирующей жидкости, подаваемой насосом, что изменяет скорость движения потока жидкости, получаемой во внутреннем сепараторе пар/жидкость реактора. Эксплуатация в таком кипящем состоянии даёт в итоге низкий перепад давления в реакторе, противоточное смешение, почти изотермический режим. Свежий катализатор можно добавлять, а израсходованный катализатор выводить, контролируя уровень активности катализатора в реакторе. Скорость замены катализатора можно регулировать соответственно свойствам сырья, а также номенклатуре продуктов и требованиям к качеству последних.

Постоянство выходов и качества продуктов также достигаются за счёт добавления свежего катализатора и удаления использованного катализатора. Селективность процесса может быть видоизменена путём изменения режима, преимущественно температуры, величины подаваемого рисайкла.

Выходы и свойства продуктов. Существует четыре основных технологических режимов процесса H-Oil. Технологические режимы отличаются качеством получаемого продукта и глубиной превращения остатка и выбранной схемой установки H-Oil.



I технологический режим: низкая глубина превращения, умеренная гидрообессеривающая способность является простым дешёвым вариантом, который обеспечивает несложную конверсию остатков в дистилляты и остаточный продукт со средним содержанием серы. Этот вариант осуществляется, как правило, при высокой температуре и объёмной скорости подачи сырья в одном реакторе, с использованием первого поколения катализаторов H-Oil. Непревращённый остаток может использоваться как компонент смешения для получения котельного топлива со средним содержанием серы или сырья для замедленного коксования. Три наиболее старые промышленные установки работают в этом варианте.

II технологический режим: умеренная глубина превращения, высокая степень гидрообессеривания характеризует работу установки с получением высококачественной продукции (низкое содержание серы, металлов и углеродного остатка). В данной схеме используются два реактора и улучшенное второе поколение катализаторов процесса H-Oil. Режим работы в области высоких глубин превращения и гидрообессеривания остаточного сырья особенно подходит для получения высококачественного, малосернистого котельного топлива и высококачественных дистиллятных продуктов с максимальным выходом. Четыре последних промышленных установок работают в этом режиме.

III технологический режим с рециркуляцией вакуумного остатка и высокой глубиной превращения (85%+) предназначен для производства максимального количества дистиллятов. Технология рециркуляции вакуумного остатка используется с целью минимизации жёсткости процесса за счёт снижения требуемой глубины конверсии за проход. Установка в штате Луизиана (США) является многофункциональной, спроектированной как на высокую конверсию, так и умеренную конверсию и глубокое гидрообессеривание, а также среднее гидрообессеривание с максимальной пропускной способностью.

IV технологический режим использует две стадии реакции, предусматривающий применение запатентованной компанией «Axens» технологии сепарации между реакторами для отделения газообразных и лёгких продуктов перед вторым реактором.

При использовании непревращённого остатка в качестве компонента котельного топлива, повышенная глубина конверсии ухудшает качество продукта из-за возникновения проблем с его стабильностью. Параллельно с конверсией возрастает глубина обессеривания и гидродеазотирования. Чем выше степень превращения этих соединений, тем больше насыщаются ароматические углеводороды, необходимые для стабилизации продукта.

Типичные характеристики процесса, свойства сырья, выходы и качество продуктов установки H-Oil нефтеперерабатывающего завода PKN Orlen (Польша), представлены в таблицах 6.14-6.18. Эта установка работает при среднем (до высокого) уровне превращения и относительно глубокой степени гидрообессеривания с получением высококачественных продуктов (остаток с низким содержанием серы, металлов и углерода). Сырьём процесса служит вакуумный остаток нефти Urals.



Таблица 6.15

Характеристика процесса установки H-Oil PKN Orlen

Выходы на сырьё	52% конверсии (зимний период)	68% конверсия (летний период)
Гидрообессеривание (% масс.)	81	82
Гидродеазотирование азота (% масс.)	44	44
Конверсия углеродного остатка (% масс.)	57	59
Деметаллизация (% масс.)	73	88
Расход водорода, % (масс.)	1,25	1,67

Таблица 6. 16

Типичные свойства сырья

Наименование показателя	Вакуумный остаток	Газойль гидрокрекинга-тяжёлый рецикловый газойль
Суммарная массовая доля, %	94,7	5,3
Плотность, кг/м³	1000	1030
Содержание серы, % масс.	2,6	0,7
Содержание азота, мг/кг	5500	-
Фракционный состав: - начало кипения, °C - 10 % отбора, °C - % (об.) отбора при 538°C	525 -	320 - 87

Таблица 6.17

Выходы продуктов и их назначение

Продукт	Средняя массовая доля, %	Назначение продуктов
Топливный газ	1,0	Внутреннее потребление
Сжиженный нефтяной газ	1,2	Компонент сжиженного нефтяного газа
Бензин	7,3	На производство олефинов
Атмосферный газойль	19,8	Компонент сырья для гидрокрекинга
Вакуумный газойль	24,5	Сырьё для установки каталитического крекинга
Обессеренный остаток	45,6	Котельное топливо

Таблица 6.18

Качество продуктов гидрокрекинга

Наименование показателя	Атмосферный газойль	Вакуумный газойль	Непрореагировавший остаток
Плотность, кг/м³	868	940	995
Содержание серы, % масс.	0,11	0,55	0,8
Содержание азота, мг/кг	1850	3500	4500
Фракционный состав: % отбора при 538°C	-	90	15
Коксуемость, % масс.	-	0,7	20
Цетановый индекс	45,1	-	-
Температура вспышки, °C	95	-	-
Полициклические арены, % масс.	9	-	-



Глубина превращения сырья на этой установке меняется в зависимости от сезонных потребностей в котельном топливе. Установка H-Oil® была спроектирована для высокой селективности процесса по выходу дизельного продукта, который увеличивается с ростом глубины превращения сырья. Поток газойля с установки гидрокрекинга нуждается в последующей обработке для удовлетворения требований спецификаций на сверхмалосернистое дизельное топливо.

Опыт промышленной эксплуатации. Процесс H-Oil был разработан компаниями «HRI» (Hydrocarbon Research Inc.) и «Техасо». В настоящее время права принадлежат компании «Axens».

В середине 1950-х годов Hydrocarbon Research Inc., составная часть «IFP» (Французский институт нефти) – предложила реактор с трёхфазным кипящим слоем. Первым применением этого реактора явилась переработка тяжёлых нефтяных газойлей и остатков, что завершилось коммерциализацией процесса H-Oil в 1963 году на нефтеперерабатывающем заводе Lake Charles компании «Cities Services».

Первая промышленная установка H-Oil_{RC} была освоена в Кувейте в 1968 году и продолжает работать до настоящего времени. В целом, на девять установок H-Oil_{RC} и пять H-Oil_{DC} выданы лицензии, и семь H-Oil_{RC} установок находятся в эксплуатации (таблица 6.19).

Таблица 6.19

Действующие установки H-Oil_{RC}

Лицензиат	Страна	Мощность, м ³ /сут	Сырьё	Конверсия	Дата пуска
KNPC	Кувейт	4600	ВО*	50-60%	1968
PEMEX	Мексика	2950	ВО	40-50%	1972
Motiva	США	5600	ВО	65-85%	1984
Husky	Канада	5200	АО**	60-65%	1992
TONEN	Япония	4000	ВО	65%	1997
PEMEX	Мексика	8000	ВО	50%	1997
PKN	Польша	5400	ВО	50-68%	1999
Всего		35500			

Примечание: * ВО – вакуумный остаток, ** АО – атмосферный остаток

ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА H-OIL С ДРУГИМИ ПРОЦЕССАМИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**H-Oil и коксование**

Процесс H-Oil можно использовать в комплексе с установкой замедленного коксования для увеличения глубины превращения остатка. Непревращённый вакуумный остаток H-Oil отправляют на установку коксования. Объединённые дистилляты от процессов H-Oil и коксования смешивают и затем облагораживают на установке гидроочистки со стационарным слоем для получения синтетической нефти. Эта схема используется на одном из заводов, где перерабатывается смесь тяжёлых нефтей (Lloydminster и Cold Lake).



В этом случае достаточно одностадийной установки H-Oil. Эта схема экономически привлекательна, если есть рынок сбыта кокса. Однако дистилляты коксования должны подвергаться очистке на специальных установках гидроочистки. Установка замедленного коксования превращает часть остатков H-Oil в дистилляты. Полученный кокс составляет только около 10% от сырья (атмосферного остатка) установки H-Oil.

Н-Oil и сольвентная деасфальтизация

Данная технология заключается в сочетании процессов H-Oil и сольвентной деасфальтизации. Неконвертируемый остаток H-Oil отправляют на установку сольвентной деасфальтизации и разделяют на деасфальтизированный поток и остаточный продукт – асфальт. Деасфальтизиат возвращают в реактор H-Oil для дальнейшего превращения и /или смешивают со вторичными дистиллятами для последующей гидроочистки. Выработка асфальта относительно низкая; асфальт может быть продан или подвергнут газификации для производства водорода.

ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С ТЕХНОЛОГИЕЙ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ОСТАТКА

Реактор установки гидрокрекинга в кипящем слое превращает более 75% вакуумного остатка, производя при этом высококачественный дистиллятный вакуумный газойль и непревращённые остатки, которые могут быть включены в состав мало- или среднесернистого

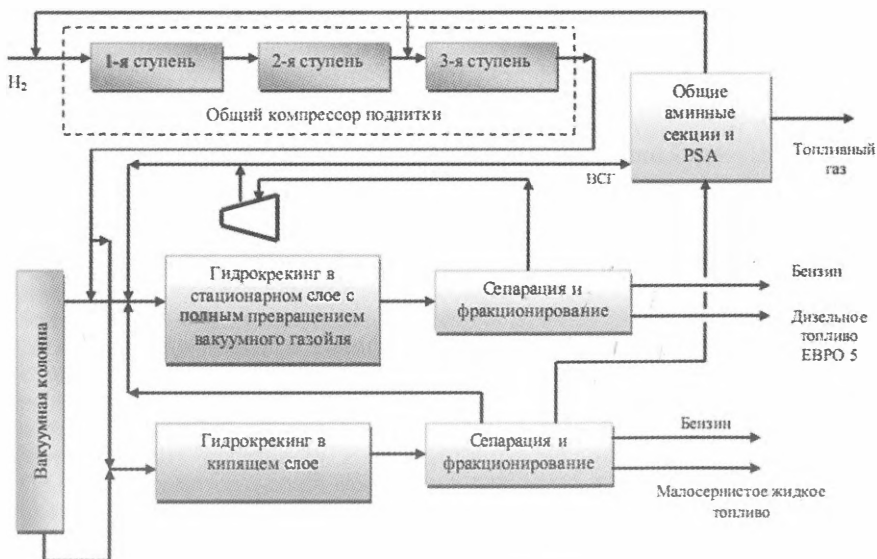


Рисунок 6.14. Упрощенная схема установок гидрокрекинга вакуумных остатка и газойля



жидкого топлива. Необходимы дополнительные установки гидропереработки для облагораживания основных продуктов гидрокрекинга остатка.

Упрощённая схема гидрокрекинга вакуумного остатка в комплексе с установкой гидрокрекинга вакуумных газойлей (прямогогонного и вторичного) с получением дизельного топлива, отвечающего требованиям Евро-5, представлена на рисунке 6.14.

Разработанное решение позволяет снизить капитальные затраты, гарантируя при этом гибкость и независимую работу установок. Обе установки имеют общую систему аминной и адсорбционной очистки газа, а также общую компрессорную. Установки гидрокрекинга вакуумного газойля и вакуумного остатка оснащены отдельными секциями разделения и фракционирования, благодаря чему увеличено производство дизельного топлива. Это обусловлено полным превращением вакуумного газойля, поступающего с установки гидрокрекинга вакуумного остатка, отсутствием аммиака и лёгких углеводородов и исключением уноса асфальтенов с установки гидрокрекинга в кипящем слое в интегрированную установку гидрокрекинга/гидроочистки.

ИНТЕГРАЦИЯ ГИДРООЧИСТКИ С ГИДРОКРЕКИНГОМ H-OIL

Установка гидрокрекинга остаточных продуктов на НПЗ PKN Orlen в Польше перерабатывает вакуумный остаток нефти Urals для производства малосернистого жидкого топлива с содержанием серы менее 1% (масс.) и более лёгких дистиллятных продуктов. Со времени пуска установки в октябре 1999 г. НПЗ сократил производство тяжёлого печного топлива, увеличив выход более ценных лёгких продуктов.

Вакуумный остаток нефти Urals является труднопревращаемым сырьём из-за высокого содержания в нём асфальтенов, плохо поддающихся переработке. Кроме того, содержание азота в нефти находится на уровне 1850-1900 мг/кг, что существенно выше, чем в стандартном сырье (например, в лёгкой аравийской нефти – 900 мг/кг, тяжёлой аравийской нефти – 1500 мг/кг). Соответственно гидрокрекинг остатка приводит к получению атмосферных газойлей с высоким содержанием азота (общий азот – 1850 мг/кг, в том числе основной азот – 975 мг/кг).

С изменением ассортимента продуктов в сторону сокращения объёма тяжёлого печного топлива и получения дополнительного количества средних дистиллятов в 2004 г. «PKN» принял решение о внедрении специальной установки гидроочистки атмосферного газойля с целью производства продукта, содержащего не более 50 мг/кг серы (используется в фонде лёгкого котельного топлива). Базовый проект разработан в январе 2005 г, рабочий проект был завершён в январе 2006 г. Пуск новой установки гидроочистки, интегрированной с установкой гидрокрекинга остаточного сырья, осуществлён в январе 2008 года.

Как показано на рисунке 6.15 в состав установки гидроочистки входят секция высокого давления, включающая один реактор с двумя слоями катализатора, и отпарная секция низкого давления. Производительность гидроочистки составляет 55 т/час; мощность установки гидрокрекинга остаточного сырья – 225 т/ч.

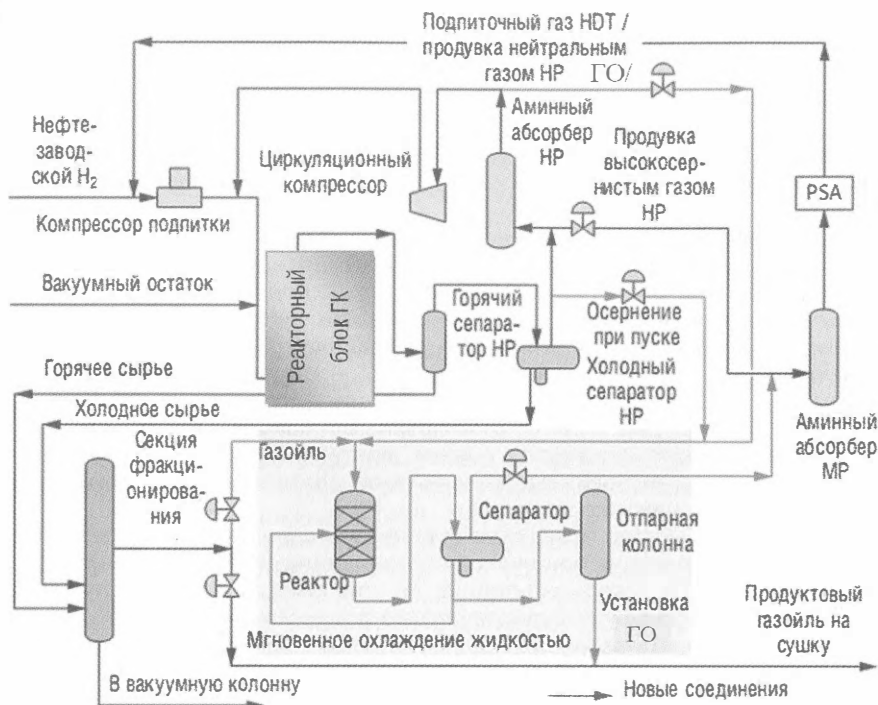


Рисунок 6.15. Технологическая схема интеграции процессов гидроочистки и гидрокрекинга
Условные обозначения: ГК – гидрокрекинг, ГО – гидроочистка, НР – высокое давление, МР – среднее давление

Для гидроочистки используется Ni-Mo катализатор. Ввиду дефицита водорода в реакторе гидроочистки установлена система мгновенного охлаждения жидкостью для снятия теплового эффекта реакции. Давление в реакторе гидроочистки приблизительно на 40% ниже, чем на установке гидрокрекинга остаточного сырья. Интеграция газовых потоков установки гидроочистки с секциями высокого и среднего давления установки гидрокрекинга остаточного сырья и интеграция сырья с секцией фракционирования показаны на рисунке 6.15. Интеграция газовых потоков была достигнута благодаря осуществлению ряда модификаций в реакционной секции установки гидрокрекинга остаточного сырья, позволивших отбирать часть рециркулирующего газа с установки гидрокрекинга (после аминного абсорбера) и направлять его на установку гидроочистки. Подача свежего водорода с водородной установки на установку гидрокрекинга остаточного сырья увеличилась при этом примерно на 10% в связи с потреблением в процессе гидроочистки и растворением газа.

Интеграция установки гидроочистки на НПЗ PKN Orlen в Польше была успешной, и реализация проекта была осуществлена при минимальных капиталовложениях без реконструкции или замены существующего обо-



рудования. Такое решение позволило в настоящее время производить продукт с содержанием серы менее 50 мг/кг из газойля гидрокрекинга остаточного сырья.

6.5.5. ПРОЦЕСС LC-FINING КОМПАНИИ «CHEVRON LUMMUS GLOBAL» (CLG) [1, 3, 11, 13, 26, 27, 28, 31, 44, 45, 68-74]

Общее представление о технологии процесса

Процесс LC-Fining подобен H-Oil процессу, в нём также используется реактор с кипящим слоем катализатора. С помощью этого процесса тяжёлое нефтяное сырьё, – включая газойли, нефтяные атмосферные и вакуумные остатки, каменноугольные жидкости, асфальты, гудроны битуминозных песков и нефтяные сланцы – гидрируют и превращают в широкий спектр более лёгких и ценных продуктов, таких как бензин, лёгкие и средние дистилляты, атмосферные и вакуумные газойли. Продукты используются в качестве топлив, синтетической нефти или сырья для коксования, висбрекинга, сольвентной деасфальтизации или остаточного каталитического крекинга.

Установки LC-Fining могут проектироваться с достижением требуемой глубины обессеривания при низкой степени конверсии с получением высококачественных котельных топлив до практически полной конверсии остатков в низкосернистые дистиллятные продукты.

Тип и активность катализатора, как и рабочие условия, подбираются в соответствии с целевой глубиной превращения, обессеривания, деметаллизации и снижения выхода углеродного остатка.

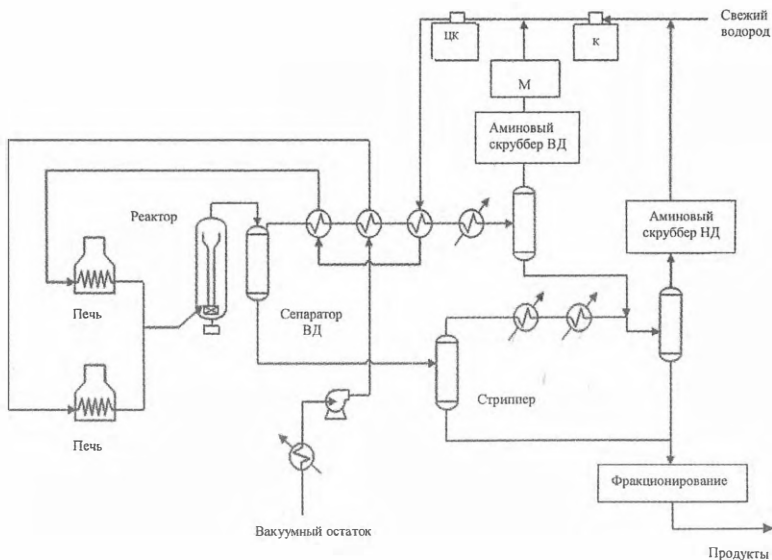
Усовершенствования в технологии LC-FINING гидропревращения остатков существенно снизили капитальные затраты и расширили возможности процесса. Эти улучшения включают: 1) систему очистки водорода; 2) пониженные скорости рециркуляции газа; 3) интегрированный реактор гидроочистки/ гидрокрекинга; 4) межреакторный сепаратор/стриппер; 5) рециркуляцию вакуумных остатков; 6) модифицированный поддон жидкого рециркулята; 7) головной распределитель в днище реактора; 8) улучшенную конструкцию распределителя сырья в реакторе.

Как результат этих усовершенствований, в настоящее время существует три типа процессов LC-Fining. Первый тип – это процесс LC-Fining с одним реактором (наименее затратный вариант). При выборе одного реактора используется высокая скорость подачи сырья, и глубина конверсии остатка обеспечивается от низкого до среднего уровня. Второй тип процесса LC-Fining – несколько реакторов (два или три). Выбор этого типа обеспечивает конверсию от умеренного до высокого уровня и высокую степень удаления гетероатомных соединений. Данный процесс также направлен на получение малосернистого котельного топлива. Третий тип сочетает процесс LC-Fining (реактора два или три) с интегрированной гидрообработкой превращённого сырья. Совмещение с гидроочисткой или гидрокрекингом превращает остатки в продукты высокого качества, производя дизельное топливо с ультранизким содержанием серы. Такой процесс гидропереработки LC-Fining делает эффективным использование в нём схемы высокого давления и обеспечивает конверсию от умеренного до высокого уровня.

Обычно в процессе LC-Fining используется Ni-Mo (или Co-Mo)/Al₂O₃ катализатор со встроенными в поток системами ввода и выгрузки катализатора, что исключает необходимость прекращения работы при замене катализатора.

На рисунке 6.16 приведена принципиальная схема установки LC-Fining гидрокрекинга нефтяных остатков при высоком давлении в трёхфазном кипящем слое.

Свежее сырьё подогревается в печи и поступает в низ реактора с трёхфазным кипящим слоем, предварительно смешиваясь с потоком нагретого водородсодержащего газа. Процесс протекает при температуре 400-450°C и давлении 10-20 МПа (парциальное давление водорода 7,0-17,5 МПа). Использование в схеме одного реактора обеспечивает степень обессеривания 80%, степень деметаллизации 88%, снижение коксуемости на 62%. Разные уровни конверсии могут быть достигнуты в зависимости от времени пребывания сырья в реакторе.



<http://chemistry-chemists.com>



На рисунке 6.17 показана схема реактора LC-Fining. Свежее сырьё и водород поступают в основание реактора, проходят распределитель сырья и движутся вверх через слой катализатора, в котором происходят реакции гидрообессеривания, крекинга и гидрирования. Распределитель сырья обеспечивает лучшее смешение сырья, газа и рециркулирующей жидкости. В реакторе применяется решётчатый распределитель колпачкового типа с переточными патрубками, имеющими щелевидные прорезы, через которые проходит газ и жидкость. Патрубки оборудованы шариковыми клапанами, которые предотвращают поступление жидкости и катализатора в тех случаях, когда жидкость не подаётся в распределитель из-за внезапного прекращения работы установки. Колпачок наверху патрубка направляет поток жидкости вниз к направлению распределительной решётки, где этот поток вновь меняет направление и поступает вверх. Такая конструкция обеспечивает равномерное распределение газа, жидкости и катализатора по поперечному сечению реактора.

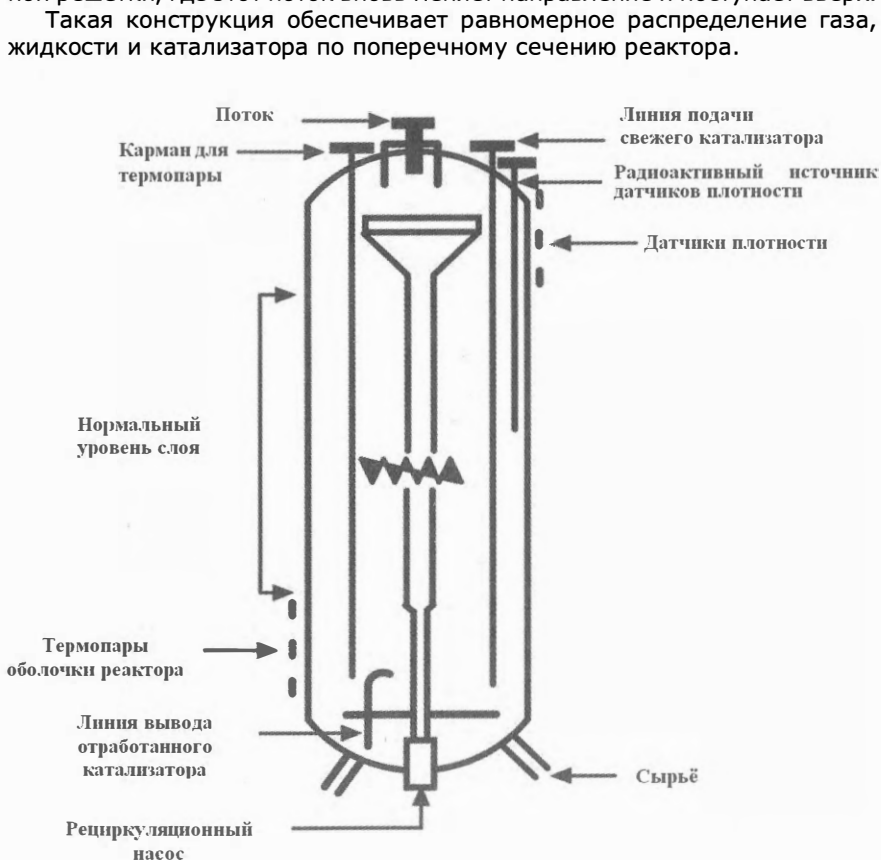


Рисунок 6.17. Реактор процесса LC-Fining [26]

Часть продукта через сборник (поддон) рециркулята возвращается вниз установленным в основании реактора рециркуляционным насосом.



Тем самым создаётся дополнительный поток, поддерживающий частицы катализатора в состоянии кипения.

Уровень катализатора отслеживается плотномерами, источник которых находится внутри реактора, а датчики расположены снаружи. Температура контролируется термопарами, установленными внутри реактора и снаружи на корпусе.

Работа слоя непрерывно контролируется датчиками плотности и температуры, подтверждающими правильное распределение газа и жидкости в слое.

При отклонениях температуры за нормативные пределы, что может свидетельствовать о неправильном распределении, система управления (PCY) включает сигналы тревоги или – при необходимости – инициирует автоматическое отключение подогревателей, подачи водорода и /или секции реактора.

Реактор с кипящим слоем работает в условиях, близких к изотермическим, без необходимости отвода тепла внутри реактора. Катализатор добавляется и отбирается во время работы реактора.

Реакторы могут быть соединены в несколько ступеней, когда продукт первого реактора поступает во второй и, при необходимости, в третий. В недавно предложенных схемах процесса предусмотрено применение межреакторного сепаратора. Уменьшение подачи отогнанного сырья в реактор второй стадии и соответствующее увеличение концентрации остатка позволяют уменьшить объём реактора при данной пропускной способности и глубине превращения, в то время как парциальное давление водорода на последней ступени можно увеличить, чтобы снизить скорость замены катализатора. При данной глубине превращения снижение доли парафинистых бензиновых и лёгких дистиллятных фракций в перерабатываемом потоке третьей ступени уменьшает скорость образования осадка. Благодаря изменению состава жидкости можно увеличить предельную глубину превращения остатков.

Выходящий из последнего реактора продукт проходит через сепараторы, в которых последовательно снижают температуру и давление, и поступает на разделение в блок ректификации.

Водородсодержащий газ проходит очистку, компримируется и смешивается со свежим водородом. Компанией «CLG» запатентована система очистки водорода при низком давлении, которая с 1984 года применяется во всех промышленных установках. При этом достигается высокая чистота водорода, превышающая 97% об.

Углеводородные газы обрабатываются аминовым раствором, и, как правило, направляются на установки адсорбционного (PSA) или мембранного разделения (на схеме не показано) для извлечения водорода высокой степени чистоты. Полученный водород компримируется и возвращается в реактор LC-Fining.

Из полученных жидких продуктов в атмосферной колонне выделяют бензиновую, керосиновую и дизельную фракцию. Остаток из атмосферной колонны направляется в вакуумную колонну, в которой отбираются дизельная фракция, тяжёлый газойль и остаток.

Процесс LC-Fining с высокой глубиной превращения (более 80%) отличается от базового рециркуляцией нижнего продук-



та. Рециркулирующая жидкость после сброса давления проходит через отгонную колонну, где от неё отделяется соответствующая фракция для возврата в реактор. Таким способом контролируется концентрация осадков в реакторе, а значит и номенклатура продуктов реакции.

ПРОЦЕСС LC-FINING С ИНТЕГРИРОВАННЫМ РЕАКТОРОМ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРОКРЕКИНГА В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ

Установки LC-Fining работают под высоким давлением водорода и, следовательно, обеспечивают возможность снижения капитальных затрат, используя интеграцию с процессами гидроочистки (Shell, Канада) или полным гидрокрекингом (компания «Neste», Финляндия – рис. 6.18)

Реактор гидроочистки и гидрокрекинга располагается непосредственно после реакторов LC-Fining. В такой схеме поток из реактора LC-Fining, дистиллят, извлечённый из верхнего продукта колонны отгонки тяжёлого сырья, а также прямогонные атмосферные и вакуумные газойли подаются в реактор гидроочистки и гидрокрекинга широких фракций в неподвижном слое, работающий практически при том же давлении, что и реакторы LC-Fining.

Избыточный водород, содержащийся в потоке реакторов LC-Fining, используется для гидроочистки и гидрокрекинга дистиллятных фракций. Во второй и третий слои в качестве охлаждающего агента подаётся добавочный водород в количестве, равном его химическому расходу в реакторе. При необходимости съёма остаточной теплоты реакции вводится холодная жидкость из сепаратора, расположенного после реактора гидроочистки и гидрокрекинга. Поток из реактора LC-Fining сначала контактирует в промывной колонне с вакуумным газойлем. Это необходимо для удаления частиц сырья и катализатора, которые могли быть унесены из реактора LC-Fining. Для поддержания активности катализатора обессеривания и деазотирования в течение цикла его работы в верхнюю часть первого слоя загружают определённое количество катализатора демееталлизации для удаления из сырья гидроочистки металлов и снижения коксуемости.

Интеграция реактора с неподвижным слоем в реакторную систему LC-Fining снижает количество оборудования высокого давления. Кроме того, исключается необходимость дополнительного компримирования циркулирующего газа, так как для гидроочистки и гидрокрекинга прямогонных дистиллятов и дистиллятных фракций используется избыточный водород потока реактора LC-Fining. В результате капитальные затраты значительно сокращаются по сравнению с вариантом автономной установки гидроочистки или гидрокрекинга.

Выходы и свойства продуктов

Выход продуктов и их качество с установки LC-FINING, перерабатывающей вакуумный остаток тяжёлой аравийской нефти, содержащей 4,7% серы, представлены в таблице 6.20 и таблице 6.21 соответственно.

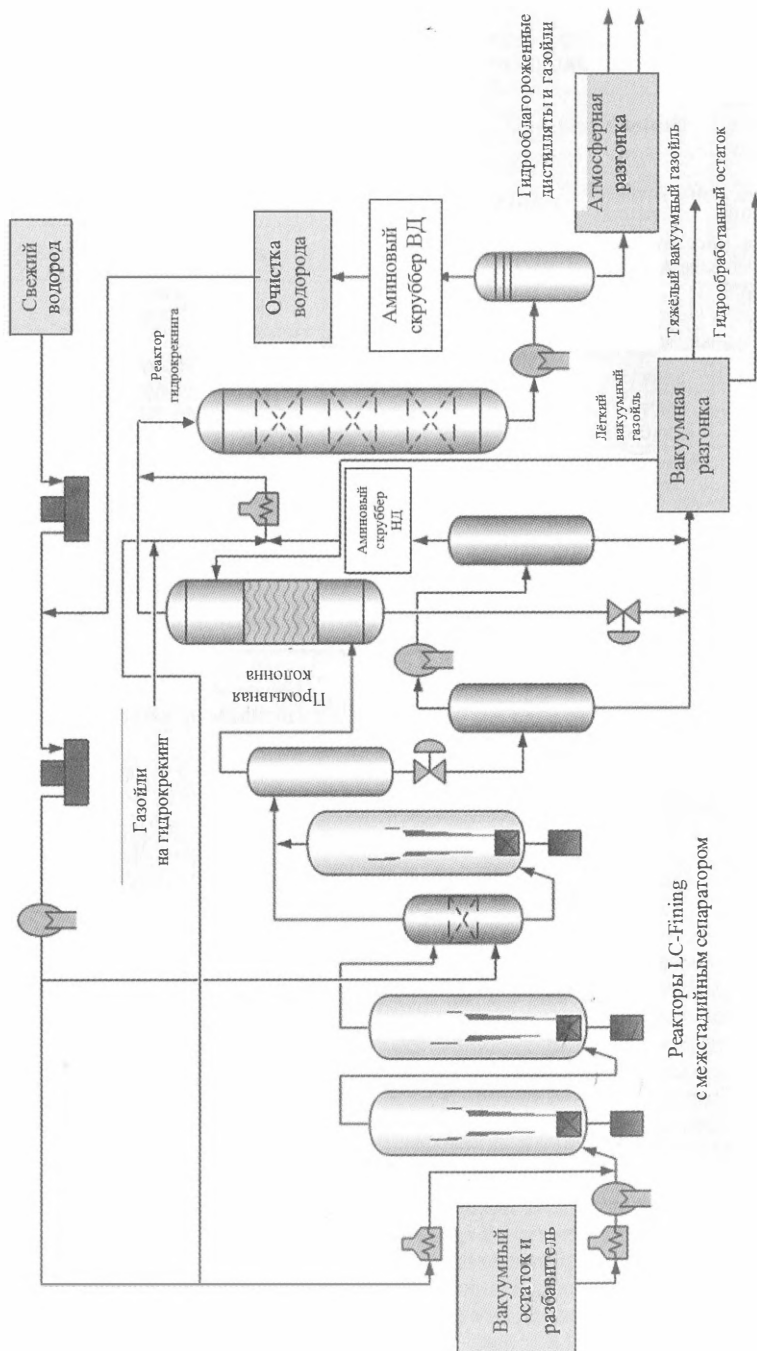


Рисунок 6.18. Процесс LC-Fining с интегрированным реактором гидрокрекинга



Таблица 6.20

Типичные выходы продуктов установки LC-Fining

Наименование	Глубина превращения, %		
	40	65	80
Сырье:	↔ 5,5/1032,8 ↔		
1. Плотность (°API /кг/м³)			
2. Содержание:			
– серы (% масс.)			
– азота (% масс.)			
– Ni+V (г/т)			
3. Коксуемость (масс.%)			
Выход продуктов, % об.			
– C ₄	1,02	1,45	2,21
– C ₅ -165°C	5,20	7,60	12,00
– 165-370°C	19,10	31,50	42,80
– 370-550°C	31,10	36,96	34,41
– 550 °C+	48,00	28,00	16,00
Всего	104,42	105,51	107,42
Содержание серы во фр. >550 °C (% масс.)	1,6	1,6	2,3
Расход водорода, м³/м³ свежего сырья	155	221	283

Таблица 6.21

Качество продуктов установки LC-Fining (сырье: аравийский тяжёлый вакуумный газойль, глубина превращения – 65 %).

Наименование показателя	Бензин	Дистиллят	Вакуумный газойль	Непревращ. остаток
Пределы кипения, °C	C ₅ -165	165-370	370-550	550 +
Плотность, °API / кг/м³	61.2/734,3	31.2/870,2	19.0/940,2	4.6/1039,7
Содержание серы, % масс.	0.01	0.11	0.53	1.6
	Содержание азота 0.02 % масс.	Цетановый индекс: 41	Содержание металлов: 74 г/т	Коксуемость: 26.3% масс.

Опыт промышленной эксплуатации

Процесс LC-Fining, в настоящее время предлагаемый «CLG», основывается на технологии, первоначально разработанной и продемонстрированной в промышленности компанией «Cities Service» и впоследствии усовершенствованной компаниями «ABB Lummus Global», «BP» (ранее «Amoco Oil Company») и «ChevronTexaco Corporation». Первая промышленная установка начала работать в 1985 году. К настоящему времени в эксплуатации 8 установок, как показано в табл.6.

Установка, построенная на НПЗ компании «Neste» (Финляндия), спроектирована для переработки вакуумного остатка сырой нефти Urals и интегрирована с реактором гидрокрекинга для получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы.

В настоящее время унифицированные системы оборудования установки могут проектироваться для переработки свыше 955 м³/сут. вакуумных остатков.



Таблица 6.22

Промышленные установки LC-Fining

Лицензиат	Страна	Проектная мощность, м ³ /сут	Действующая мощность м ³ /сутки	Сырьё	Конверсия	Год пуска
BP	США	9540	12000	Вакуумный остаток	75-80%	1985
Syncrude	Канада	6400	6400	Битум Athabasca	65%	1988
Agip	Италия	3200	4000	Вакуумный остаток	65-80%	1998
Slovnaft	Словакия	3700	3700	Вакуумный остаток	65%	2000
Shell Canada	Канада	12600	12600	Битум Athabasca	77%	2003
Neste Oil	Финляндия	6400	6400	Вакуумный остаток	65%	2007
GS Caltex So.	Корея	9540	9540	Вакуумный остаток		2010
Petro Canada	Канада	7520	7520	Битум Athabasca	77%	2010
	Всего:	58900	62160			

6.6. ГИДРОКРЕКИНГ В СУСПЕНДИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Существует несколько разновидностей гидрокрекинга в суспензированной фазе, причём авторы этих процессов называют их по-разному: Veba Combi Cracker («KBR Technology», США), Eni-slurry technology Snamprogetti («ENI», Италия), Uniflex («UOP», США), Microcat («ExxonMobil», США), HCAT («Headwater»), HDH, HDHPlus («Intever-PDVSA», Венесуэла), гидроконверсия, предложенная специалистами Института нефтехимического синтеза (ИНХС) академии наук Российской Федерации, и другие технологии. В таблице 6.23 из указанных процессов представлены четыре процесса, реализованные в промышленности (процессы Uniflex, Veba Combi Cracker), в стадии завершения строительства (процесс Eni-slurry technology Snamprogetti). Для сравнения приведена отечественная разработка процесса гидрокроконверсии ИНХС РАН, апробированная на укрупнённой пилотной установке, работающей в Иране.

В этих процессах достигается более высокая глубина превращения остаточного сырья в сравнении с процессами, протекающими в стационарном и кипящем слое катализатора. В технологиях гидрокрекинга в суспензированной фазе допускается применение высокого рабочего давления и возможно достижение почти полного превращения остатка. Общим для всех процессов, кроме температуры 350-450°C и давления водорода, является то, что катализатор (или некаталитическая добавка) смешивается с сырьём до реактора и выводится вместе с продуктами



процесса. В качестве катализатора или добавки используются частицы микронного размера, которые смешиваются с исходным сырьём и образуют суспензию. В связи с этим в литературе эти процессы также называются глубокий гидрокрекинг в суспендированной фазе или гидрокрекинг суспензионной фазы [75].

Первые суспензионные процессы были разработаны немецкой компанией «Veba» в 1920-1930-е гг. для ожижения угля с получением дистиллятных продуктов низкого качества. Эти установки работали при весьма высоком давлении. В промышленном масштабе данная технология использовалась на 12 промышленных установках, построенных в 1930 годы в Германии [2].

В дальнейшем эта технология была адаптирована на переработку остатков и доработана посредством интеграции с системами гидроочистки со стационарным слоем, что позволяло производить качественные дистиллятные продукты.

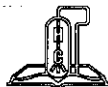
В промышленную эксплуатацию в Германии было введено ещё несколько установок производительностью 1600 м³ в сутки, функционировавших в 1950-1960 гг., а также 600 м³ в сутки, работавших непрерывно с 1980 до начала 2000-х гг.

Таблица 6.23

**Современные процессы гидрокрекинга
с суспендированным слоем катализатора [76]**

Показатели	Veba Combi Cracker	Eni-slurry technology Snamprogetti	Uniflex- UOP	Гидрокон- версия – ИНХС
1. Характеристика сырья:				
- плотность при 15°C, кг/м ³	1016	1312	1030	900-1200
- содержание серы, % масс.	2,7	5.28	5.3	5,0
2. Условия процесса:				
- давление, МПа	21	12-14	10-15	7,0-8,0
- температура, °C	440-460	420-445	440-460	439-450
- катализатор	Нека- талити- ческая добавка	MoS ₂	Соеди- нения Fe	MoS ₂
3. Выход продуктов, % масс.				
- газ	9,5	10,9	10,0	7,4
- бензин	12,3	4,9	14,0	11,6
- дизельное топливо	53,1	30,6	44,0	49,2
- вакуумный газойль	18,8	29,2	20,0	26,8
- вакуумный остаток	5,0	24,5	14,0	5,0

Этот процесс применялся на практике в течение нескольких десятилетий. В условиях низких цен на сырую нефть и высоких цен на природный газ было сложно обеспечить приемлемые экономические показатели его применения. Существовавшие в то время низкие технические требования к котельному топливу и нефтяному коксу



также препятствовали широкому распространению этой технологии. При прогнозируемых высоких ценах на сырую нефть и низких ценах на природный газ гидрокрекинг в суспендированной фазе становится экономически выгодным и наиболее предпочтительным вариантом гидрогенизации остатков нефтепереработки. Недавний всплеск интереса к данному процессу указывает на выход его в рыночное пространство.

Реакция первичного превращения при гидрокрекинге в суспендированной фазе, по сути, аналогична термическому крекингу, который наблюдается в процессе замедленного коксования. В силу высокого парциального давления водорода и благодаря достаточному поглощению водорода реакции конденсации в значительной степени ослаблены, что обеспечивает превращение сырья в более лёгкие продукты. Образование кокса отсутствует или минимально.

Технологии гидрокрекинга в суспензионной фазе практически не чувствительны к качеству остатка в части содержания в нём металлов и асфальтенов, что позволяет нефтеперерабатывающей компании выбирать из широкого спектра добываемых нефтей. Единственным ограничивающим фактором является потребление водорода.

6.6.1. ПРОЦЕСС Veba COMBI CRACKER

Процесс Veba Combi Cracker (сокращённо VCC) [2, 13] предназначен для переработки нефтяных остатков, подготовки сырья на месторождениях и ожигения угля. Помимо простого гудрона, на установках VCC в Боттропе (Германия) были апробированы и другие традиционные виды сырья, такие как остатки деасфальтизации, битуминозные гудроны, гудроны после установок висбрекинга, а также смолы термокрекинга. Кроме того, была успешно осуществлена переработка нетрадиционных видов сырья, таких как отработанные смазочные масла, смазочно-охлаждающие масла, отработанные активированные угли и пластмассовое вторсырьё.

Глубина превращения сырья достигает 95% и выше при переработке всего спектра сырья. На рисунке 6.19 приведена зависимость глубины превращения (за проход) четырёх различных видов сырья, полученных из крекинг-сырья (Visbreaker VR – вакуумный остаток висбрекинга), битумов (Cold Lake VR – вакуумный остаток нефти Cold Lake), традиционной сырой нефти (Arab. VR Light – вакуумный остаток лёгкой аравийской нефти) и остатков деасфальтизации (DAB), что подтверждает гибкость процесса.

Ключом к достижению практически полного превращения нефтяного остатка является способность справиться в процессе VCC с выпадением в осадок асфальтенов и избежать коксообразования.

Данная технология позволяет достичь практически полного превращения нефтяного остатка (свыше 95% масс.) за один проход благодаря использованию патентованной некаталитической добавки. Высокоактивная поверхность добавки сорбирует осаждающиеся молекулы асфальтенов, а гидродинамика возвратно-смешивающегося потока обеспечивает достаточно продолжительное пребывание этих молекул в реакторе для



завершения гидрогенизации сырья. Молекулы остатка, не подвергшиеся превращению, вместе с металлами осаждаются на добавке и выводятся из технологического процесса.

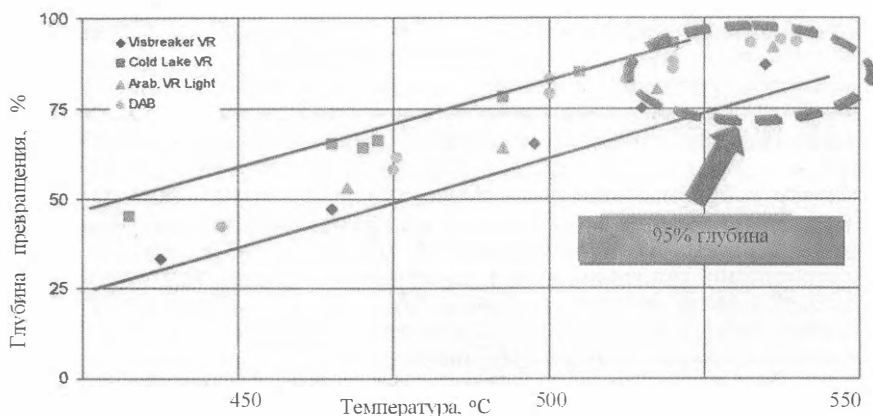


Рисунок 6.19. Зависимость глубины превращения сырья от температуры

Получаемые продукты имеют температуру конца кипения ниже 525°C, не содержат асфальтенов, кокса и металлов и идеально подходят для переработки в каталитическом реакторе со стационарным слоем. Заметным отличием данной технологии является её способность обеспечить практически полную общую глубину превращения сырья и глубину превращения асфальтенов (свыше 90 % масс.) независимо от содержания кокса в сырье. Важнейшую роль в обеспечении стабильной эксплуатации при высокой глубине превращения сырья играют выбранные условия эксплуатации. Для поддержания общей глубины превращения технология VCC не требует рециркуляции продуктов, а также добавления ароматических растворителей, которые нередко требуются для контроля коксования при использовании технологий гидрокрекинга в стационарном или кипящем слое катализатора.

Интеграция с процессом гидроочистки позволяет получать стабильные, готовые товарные продукты, не требующие дальнейшего облагораживания перед реализацией. Как показано в таблице 6.24, при переработке остатка с глубиной превращения его 95% (масс.) за один проход технологический процесс обеспечивает высокую селективность по дизельному топливу и позволяет получать высококачественные продукты. Получаемый бензин может непосредственно подаваться на установку каталитического риформинга, дизельное топливо соответствует требованиям стандарта ЕВРО-5, а вакуумный газойль высокой степени очистки от сернистых и азотистых соединений может служить сырьём для установки каталитического крекинга.



Таблица 6.24

Выход и качество продуктов VCC

Глубина превращения общая		Более 95% масс.	
Глубина превращения асфальтенов		Более 90% масс.	
Продукт	Выход, % масс.	Качество	
H ₂ S	6,2		
NH ₃	0,5		
Углеводородные газы C ₁ -C ₄	10,5		
Бензин (фр. C ₅ -150°C)	12,7	Содержание: серы азота	менее 1 мг/кг менее 1 мг/кг
Дизельное топливо (фр. 150-370°C)	55,5	Содержание серы Цетановый индекс Плотность при 15°C	менее 10 мг/кг выше 46 845кг/м ³
Вакуумный газойль (фр. 370-525°C)	13,2	Содержание: серы металлов Коксуемость (CCR)	менее 300 мг/кг менее 1 мг/кг менее 0,015% масс.
Остаток выше 525°C	5,0		

Используемое оборудование для процесса VCC – традиционное для нефтеперерабатывающих гидрогенизационных установок.

Технология основана на принципах ранее существовавшего процесса Бергиса-Пира для первичного превращения нефтяных остатков и угля в лёгкие дистилляты.

Ниже приведена упрощённая схема технологического процесса (рис. 6.20), которая может быть применена для переработки нефтяных остатков, битума, угля или смеси угля и остатков.

Сырьё переводится в суспензионную фазу с использованием патентованной добавки и направляется на переработку под высоким давлением. Суспензия смешивается с водородом (рецикловым и подпиточным) и доводится до требуемой температуры на входе в реактор.

Рабочие условия (давление, температура, объёмная скорость и содержание добавки) регулируются таким образом, чтобы обеспечить конверсию остатка на уровне свыше 95% за один проход. Реактор суспензионной фазы не имеет внутренних устройств и эксплуатируется в режиме восходящего потока.

Непревращенный остаток и добавка отделяются от парообразных продуктов и рециклового газа в горячем сепараторе. Продукт из нижней части горячего сепаратора подаётся в вакуумную колонну однократного испарения для дополнительного отделения дистиллятов. Отделённые дистилляты направляются непосредственно в систему гидроочистки вместе с продуктом из верхней части горячего сепаратора. Гидроочистка обычно проводится в традиционном реакторе со стационарным каталитическим слоем, функционирующем примерно при том же давлении, что и система первичной конверсии. Данная ступень может быть рассчитана как на гидроочистку, так и на гидрокрекинг.

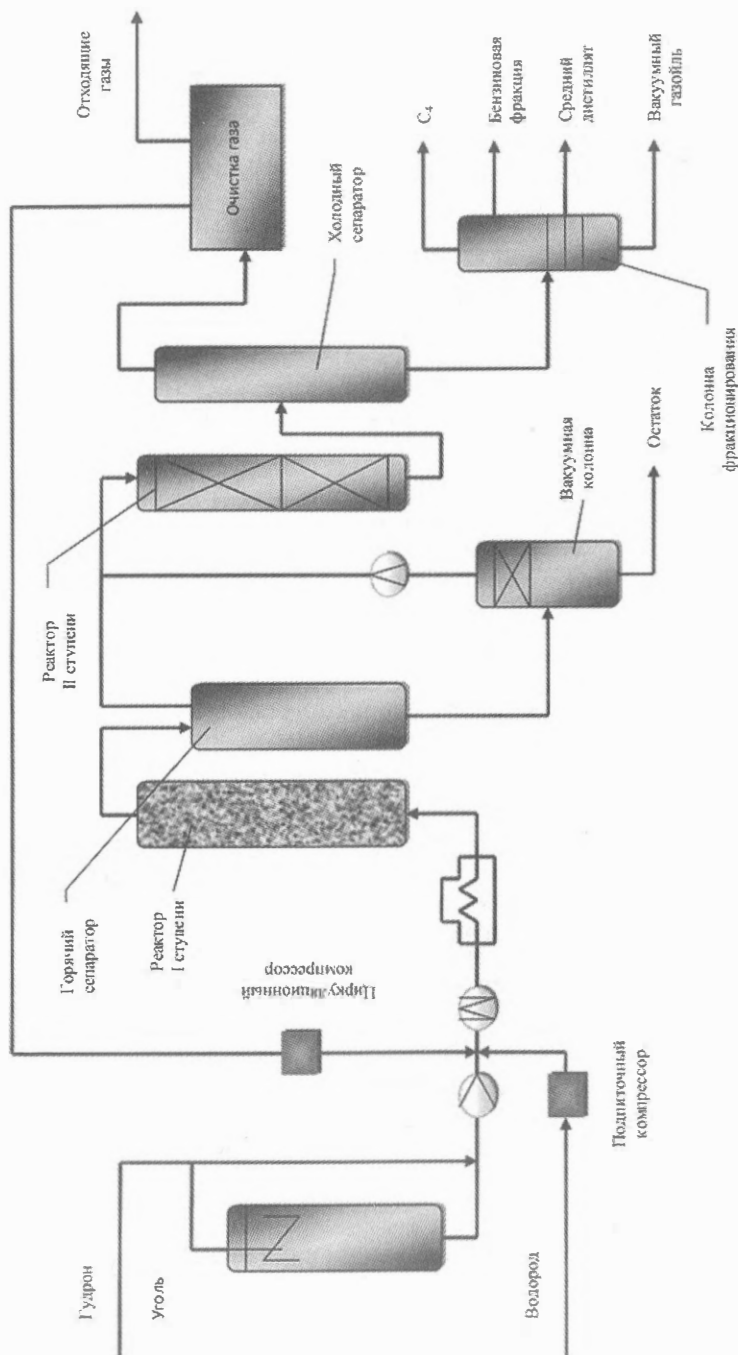
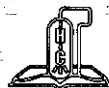


Рисунок 6.20. Упрощённая технологическая схема процесса VSC



Дополнительные малоценные потоки продуктов НПЗ, такие как газойли, деасфальтизаты или рецикловые газойли каталитического крекинга также могут подаваться непосредственно на вторую ступень. Продукты на выходе из второй ступени охлаждаются, и в зависимости от поставленной задачи, полученные жидкие продукты могут пройти отгонку для получения синтетической нефти или фракционирование для получения товарной продукции. Пары обычно проходят очистку, а полученный поток газа, обогащенный водородом, направляется в реактор суспензионной фазы.

Десятилетия эксплуатации и строительство ряда крупных демонстрационных и промышленных установок дают возможность говорить о VCC, как о технологии с опытом применения для переработки различных видов нефтяных остатков. Кроме того, компании «BP» и «KBR» (2010 г.), заключившие соглашение о сотрудничестве в сфере продвижения, маркетинга и оказания услуг по лицензированию и проектированию установок VCC, построили современную двухступенчатую опытную установку с полной рециркуляцией водорода в г. Нэйпервиле, которая может быть использована для испытания сырья, предоставляемого любым потенциальным лицензиаром.

Созданная еще в середине прошлого века, данная технология начала осуществляться в настоящее время двумя нефтеперерабатывающими компаниями Китая.

ОАО «ТАИФ-НК» стала третьей компанией, обратившей внимание на технологию Veba Combi Cracker. В феврале 2012 г. подписан контракт между ОАО «ТАИФ-НК» и американской компанией KBR на покупку технологии «Veba Combi Cracker». Установка включает в себя 4 последовательных реактора гидрокрекинга. Первые три реактора позволяют превращать низкокачественный гудрон или любую битуминозную нефть в чистую «синтетическую» нефть или в чистый вакуумный газойль. Четвертый реактор – классический гидрокрекинг, он способен превращать вакуумный газойль в бензин, керосин и дизельное топливо. При этом качество дизельного топлива получается не ниже требований стандарта ЕВРО 5.

Реализацию работ по строительству установки и запуску линии в ОАО «ТАИФ-НК» планируется осуществить до 2015 года. Планируемая мощность установки составит 3 миллиона тонн в год.

Один из плюсов применения технологии VCC – быстрый срок окупаемости, он составит примерно 3 года.

6.6.2. ENI-SLURRY TECHNOLOGY SNAMPROGETTI [14, 16, 26, 77-82]

В начале 1990 годов компания «Eni Refining and Marketing Division» приступила к разработке новой концепции гидрокрекинга нефтяных остатков. Эти усилия привели к разработке запатентованной технологии, которая позволяет осуществить почти полное превращение в дистилляты самых тяжелых нефтезаводских остатков, а также провести облагораживание посредством удаления гетероатомов или их снижения до приемлемого уровня. Испытания в полупромышленном масштабе на демонстрационной установке наглядно показали надежность нового процесса



гидрокрекинга в суспендированной фазе. Вслед за этим достижением компанией «Eni» было принято решение о строительстве новой полномасштабной установки гидрокрекинга в суспендированной фазе на НПЗ Sannazzaro (Италия), пуск которой запланирован на 4-й квартал 2012 г. Установка Sannazzaro будет также первой промышленной установкой, основанной на технологии гидропереработки в суспендированной фазе. Кроме того, в стадии успешной реализации находится вторая установка мощностью 2230 м³/сут на НПЗ Taranto, где предусмотрена реконструкция существующего заводского оборудования.

С технологической точки зрения, гидрокрекинг в суспендированной фазе – это процесс, основанный на уникальных особенностях нанодиспергированного (суспензионного) катализатора с использованием специального гомогенного изотермического реактора, работающего в инновационной технологической схеме, которая допускает почти полное (>98 %) превращение сырья в дистилляты, а также высокую степень обогащения.

Катализатор

Активной фазой процесса является катализатор – сульфид молибдена (MoS₂) без носителя в форме нанопластин. Наблюдения с помощью электронной микроскопии (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) показали, что большая часть MoS₂ присутствует в виде одиночных изолированных пленок. Явления наложения (частицы из 2–3 пленок) охватывают лишь незначительную часть катализатора. Поскольку металлы осаждаются в виде сульфидов, образующих отдельные фазы без интерференции с обнаженными активными центрами MoS₂, катализатор практически не подвергается изменению в течение всего процесса, таким образом, исключается его старение. При этом не требуется замены катализатора (и соответствующих остановок установки).

В противоположность традиционным катализаторам на носителях, используемым в реакторах со стационарным и кипящим слоем, новый катализатор гидрокрекинга в суспендированной фазе не испытывает проблем с забивкой, обусловленной отложениями металлов и кокса в порах носителей.

Большая площадь поверхности и отсутствие диффузионных сопротивлений массопередаче помогают катализатору быть более активным, чем катализаторы на носителях. Катализатор не подвергается местным перегревам. Применение суспендированных катализаторов без носителей особенно полезно в случае использования сырья, содержащего высокую концентрацию металлов и асфальтенов.

Химизм процесса

Превращение тяжелых продуктов с образованием дистиллятов инициируется термически путём разрыва С-С связей и образованием свободных радикалов. Реакции поглощения водорода быстро завершаются, что позволяет избежать протекания цепной реакции путём β-расщепления свободных радикалов и их рекомбинации, ведущих к образованию кокса. Расстояние между пластинками MoS₂ в суспендированной фазе на несколько порядков ближе к размеру молекулы нефти, чем у любого катализатора на носителе. Это сокращает период времени между обра-



зованием радикала и гидрогенизацией его на катализаторе, ограничивая тем самым образование кокса. Захват водорода, катализированный молибденом, способствует протеканию реакций гидрирования ароматических колец и коксового остатка, гидрообессеривания, гидродеметаллизации и гидродеазотирования.

Реактор

Другой важной особенностью процесса гидрокрекинга является использование реактора специальной конструкции с барботажной колонной. Изотермичность процесса обуславливается высокой степенью обратного перемешивания жидкости, обеспечивая, таким образом, почти горизонтальные профили осевых и радиальных температур. Это защищает реактор от местных перегревов и поддерживает на требуемом уровне температуру процесса.

Синергетическое сочетание катализатора и реактора позволяет новой технологии гидрокрекинга в суспендированной фазе применить схему процесса, основанную на рециркуляции непревращенных тяжелых остаточных фракций для достижения полного превращения сырья и избежать производства тяжелых жидких топлив.

Технологическая схема процесса

На рисунке 6.21 представлена схема реакционной секции процесса гидрокрекинга в суспендированной фазе.

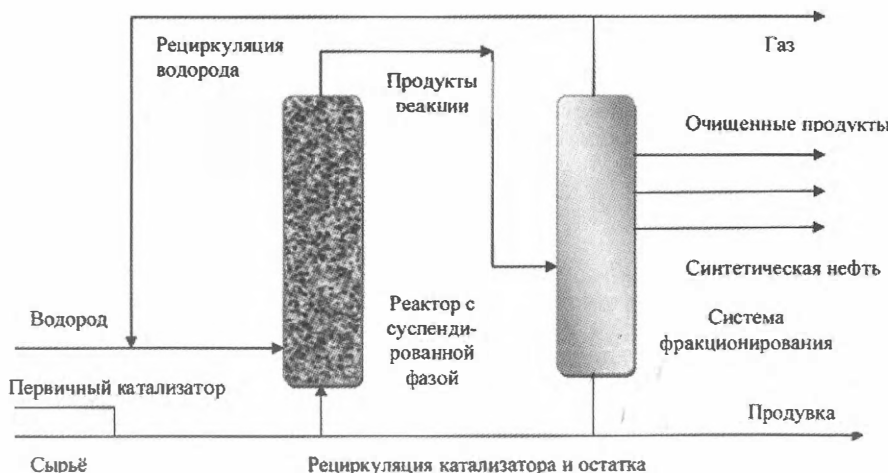


Рисунок 6.21. Схема реакционной секции гидрокрекинга в суспендированной фазе

Процесс проводится в реакторе, где тяжелое сырье превращается с образованием более легких продуктов в присутствии суспензионного катализатора на основе молибдена. Облагороженное сырье направляется из реактора в систему разделения для отделения газа, бензина, дизельного



топлива и вакуумного газойля. Газовая фаза, после отделения более легких продуктов, поступает в секцию промывки амином, и чистый газ, после повторного сжатия и подпитки водородом, возвращается в реакционную секцию. Дистилляты извлекают из жидкой фазы. Непревращенные остатки вместе с диспергированным катализатором возвращают обратно в реактор.

В зависимости от качества сырья оптимизируют жесткость процесса (время реакции и температуру) для получения остатка строго в границах стабильности, избегая осаждения асфальтенов, которые могут образовывать кокс и загрязнять технологическое оборудование. Рециркуляция и смешение частично превращенного остатка со свежим сырьем поддерживают стабильность рециркулирующего потока. Таким образом, он может быть повторно переработан практически до полного превращения. После повторных циклов система достигает стабильного состояния, так что конечным результатом является полное превращение сырья в ценные продукты.

Для ограничения накопления металлов (Ni и V), а также удаления остаточных углеводородов и металлов (включая Mo), необходима частичная продувка [$<3\%$] системы. Таким образом, процесс гидрокрекинга в суспензированной фазе может перерабатывать тяжелое сырье без образования побочных продуктов, таких как кокс и тяжелое жидкое топливо.

Во всех случаях процесс гарантирует полное удаление металлов, снижение коксуемости, серы и азота. Другой своеобразной характеристикой процесса является производство высококачественного дизельного топлива и сырья с низким содержанием серы и аренов для процессов гидрокрекинга или каталитического крекинга в псевдооживленном слое.

В процессе с рециркуляцией непревращенного остатка достигаются следующие результаты:

- Удаление металлов $>99\%$
- Снижение коксуемости (по Конрадсону) $>97\%$.
- Снижение содержания серы $>85\%$.
- Снижение содержания азота $>40\%$.

Важно подчеркнуть, что объемный выход продуктов превышает 110% свежего сырья.

Одной из главных характеристик процесса гидрокрекинга суспензионной фазы является гибкость в отношении качества перерабатываемого сырья. Со всеми видами сырья, использованными на полупромышленной демонстрационной установке, новый процесс гидрокрекинга продемонстрировал возможность достижения полного превращения нефтяного остатка в легкие, средние и тяжелые дистилляты с минимальной продавкой системы.

Установка на НПЗ Sannazzaro

НПЗ Sannazzaro является ключевым предприятием Eni (отделения Refining and Marketing Division), где строится новая установка гидрокрекинга суспензионной фазы. НПЗ поставляет продукты переработки на рынки северо-западной Италии и Швейцарии. Высокая степень гибкости позволяет перерабатывать широкий спектр сырья. Что касается логистики, то этот НПЗ расположен недалеко от Центрального европейского трубопровода, который связывает терминал Генуи со Швейцарией. Сегодня этот НПЗ занимает одно из первых мест по числу установок и мощностям переработки в Европе.



Указанный НПЗ имеет две линии первичной перегонки и соответствующее оборудование, включая три установки обессеривания для достижения спецификации Евро 5 на дизельное топливо (содержание серы не выше 10 мг/кг), и установку каталитического крекинга с доочисткой бензина (содержание серы не выше 10 мг/кг). Глубокую конверсию обеспечивают установка каталитического крекинга, 7200 м³/сутки, и две установки гидрокрекинга общей мощностью 70 000 брл/сут. Одна установка гидрокрекинга, 4,8 м³/сутки является установкой полного превращения при высоком давлении.

Образование остатка сведено к минимуму, поскольку тяжелый остаток висбрекинга (гудрон) используется для производства водорода высокой чистоты и синтез-газа, питающего расположенную поблизости электростанцию.

Комплекс Sannazzaro представляет собой современный высокотехнологичный НПЗ глубокой переработки. Тем не менее, сооружение новой установки гидрокрекинга суспензионной фазы даст этому заводу исключительно выгодные возможности выбора. НПЗ сможет перерабатывать 100% сверхтяжелой сырой нефти с высоким содержанием серы и производить высококачественные средние дистилляты, в частности, дизельное топливо.

Проектная мощность новой установки – 3700 м³/сут вакуумного остатка. На рисунке 6.22 представлена блок-схема указанной установки. Комплекс гидрокрекинга в суспензированной фазе включает:

– установку риформинга с водяным паром – мощность 100000 нм³/ч водорода (H₂);

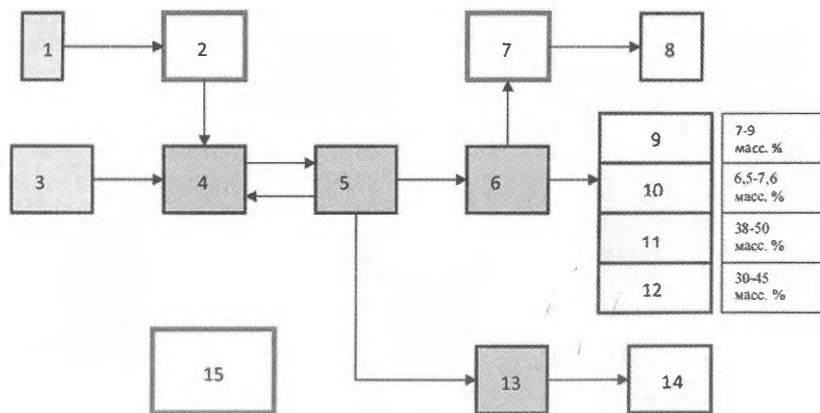


Рисунок 6.22. Блок-схема комплекса гидрокрекинга в суспензированной фазе на НПЗ Sannazzaro

1 – сырьё риформинга; 2 – риформинг с водяным паром; 3 – вакуумный остаток; 4 – реакционная секция; 5 – фракционирование; 6 – секция обогащения; 7 – установка для регенерации серы; 8 – сера; 9 – отходящий газ; 10 – бензин; 11 – реактивное топливо; высококачественное дизельное топливо; 12 – каталитическое сырьё; 13 – установка для очистки и продувки; 14 – металлы на утилизацию; 15 – энерготехнические средства и объекты общезаводского хозяйства



– установку регенерации серы (две линии) – мощность 80 т/сут для каждой линии;

– энерготехнические средства и объекты общезаводской инфраструктуры.

Гидрокрекинг суспензионной фазы предназначен для переработки вакуумного остатка нефти Urals, а также вакуумного остатка нефти, показатели качества которых показаны в таблице 6.25. В табл. 6.26 отражен расход водорода, ассортимент и качество полученных продуктов. Объем жидких продуктов приблизительно на 15% превышает объем переработанного сырья.

Таблица 6.25

Характеристика сырья

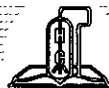
Показатель	Проектное сырьё (гудрон нефти Urals)	Альтернативное сырьё (гудрон нефти Basra)
350-500°C, масс. %	5	5
500°C+, масс. %	95	95
Асфальтены C ₅ , масс. %	15	15,6
Плотность, кг/м³	1004	1039
Вязкость, мм²/с: при 80°C	-	1126
при 100°C	982	436
при 135°C	159	-
Температура потери текучести, °C	51	51
Содержание: серы, масс. %	3	6
азота, масс. %	0,7	0,4
никеля, млн ⁻¹	68	46
ванадия, млн ⁻¹	214	164
Коксуемость по Конрадсону, масс. %	20,2	18,5
Отношение C/H	1,41	1,37

Таблица 6.26

Расход водорода, ассортимент и качество продуктов

Наименование	масс. % на свежее сырьё	Качество продукта		
Расход водорода	4,5-5,0	Содержа- ние серы, млн ⁻¹	Содержа- ние азота, млн ⁻¹	Плот- ность
Продукты:				
H ₂ S+NH ₃	3,2-4,0	-	-	-
C ₁ -C ₄	7-9	-	-	540
Бензин (C ₅ -170°C)	6,5-7,5	менее 10	-	700
Керосин+ атмосферный газойль	38-50	менее 10	-	840
Вакуумный газойль (350-500°C)	30-45	менее 400	менее 700	920

Установка гидрокрекинга суспензионной фазы занимает площадь 220 000 м². Суммарные капиталовложения в проект Sannazzago, включая



вспомогательное оборудование и хозяйственные объекты, составляют приблизительно 1 млрд евро.

Второй промышленный проект установки гидрокрекинга в суспензированной фазе мощностью 14 000 брл/сут на НПЗ Taranto находится в стадии разработки.

6.6.3. ПРОЦЕСС UOP SRC UNIFLEX [75, 83-88]

Компания «UOP LLC», входящая в корпорацию Honeywell, разработала процесс гидрокрекинга в суспензии катализатора на базе технологии Natural Resources Canada (NRCan). Процесс предназначен для гидрогенизационной переработки остаточного сырья (атмосферных и вакуумных остатков, пеков с установки деасфальтизации и битумов, добываемых из битуминозных песков Канады, Венесуэлы и США и др.) в лёгкие дистилляты, которые затем могут быть использованы для производства моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами.

Данный процесс основан на технологии, первоначально разработанной NRCan. Затем он был усовершенствован и внедрён на заводе компании PetroCanada в г. Монреале и успешно эксплуатируется с 1985 г.

Процесс Uniflex разработан компанией «UOP» как процесс глубокого превращения сырья с использованием в качестве катализатора соединений железа нано-размеров, которые смешиваются с исходным гудроном и образуют суспензию.

Технологическая схема процесса Uniflex показана на рисунке 6.23. Как видно из рисунка, она аналогична схеме традиционной установки гидрокрекинга Unicracking, разработанной компанией «UOP». Схема включает реакторный блок, секцию разделения (жидких и газообразных продуктов реакции) и секцию фракционирования для отделения тяжёлых продуктов.

Жидкое сырьё, смешиваясь с требуемым количеством катализатора, образует суспензию и подогревается в печи 1, а далее поступает в реактор 3, куда после предварительного подогрева в печи 2 подаётся водородсодержащий газ. Продукты реакции, выходящие из реактора 3, проходят ряд горячих 4 и 5 и холодных 6 и 7 сепараторов для выделения водородсодержащего газа и поступают в колонну 8 для извлечения бензина и дизельного топлива.

Водородсодержащий газ из холодного сепаратора высокого давления 6 возвращают обратно в реактор после соединения с подпиточным водородом.

С низа колонны 8 выходит фракция, выкипающая выше 350°C, которая подогревается в печи 9 и поступает в вакуумную колонну 10 для разделения вакуумных газойлей от непревращённого остатка.

Непревращённый остаток (пек) можно применять в качестве топлива на установках, в которых используются тяжёлые жидкие остатки или твёрдое топливо, такие как системы газификации угля, цементные печи, котлы с псевдоожиженным слоем, обычные котлы и др.

Пек может производиться как в жидком виде (для применения находящимися рядом потребителями), так и в твёрдом виде (для транспортировки потребителям).

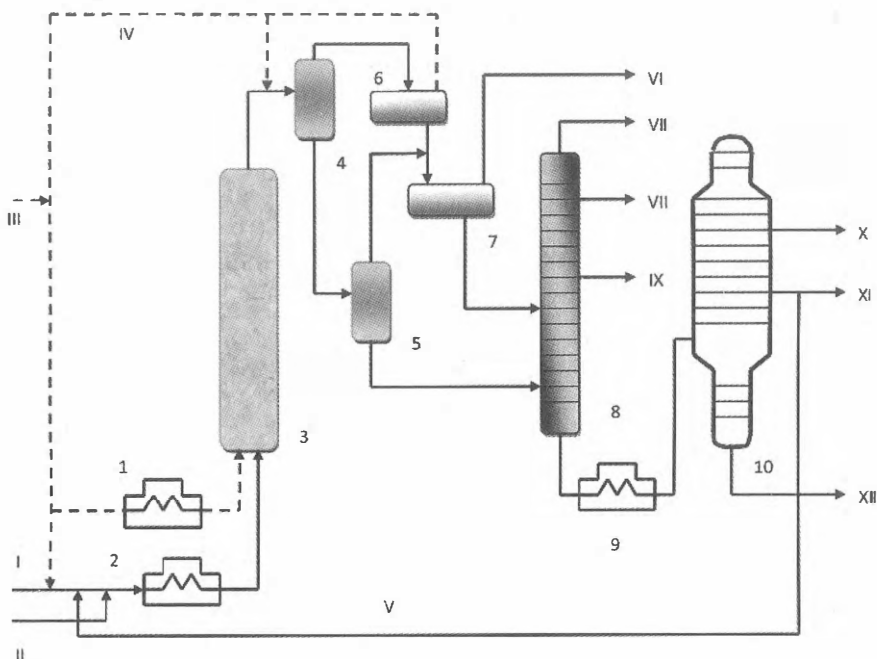
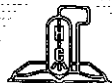


Рисунок 6.23. Технологическая схема гидрокрекинга гудрона Uniflex
1, 2, 9 – печи; 3 – реактор; 4, 5 – горячие сепараторы высокого и низкого давления; 6, 7 – холодные сепараторы высокого и низкого давления;
8 – ректификационная колонна; 10 – вакуумная колонна;
I – сырьё; II – катализатор; III – водород; IV – циркулирующий водородсодержащий газ; V – циркулирующий тяжёлый вакуумный газойль; VI – газ сепарации; VII – углеводородный газ; VIII – бензиновая фракция; IX – дизельная фракция; X – лёгкий вакуумный газойль; XI – тяжёлый вакуумный газойль; XII – пек

Тяжёлый вакуумный газойль частично возвращается в реактор для дальнейшей конверсии. Рециркуляция тяжёлого вакуумного газойля снижает содержание компонентов, образующих кокс, и обеспечивает более высокую глубину превращения сырья в средние дистилляты.

Основным аппаратом процесса Uniflex является реактор с восходящим потоком, работающий при температуре 435–470°C и давлении 12–14 МПа. Установленная в реакторе тарелка распределения сырья способствуют интенсивному обратному перемешиванию. Поскольку такое обратное перемешивание создаёт в реакторе условия, близкие к изотермическим, реактор может работать при более высоких температурах, необходимых для максимального превращения вакуумного остатка. Условия в реакторе позволяют также большей части продуктов испаряться и быстро покидать реактор, увеличивая тем самым максимальное время пребывания в нём более тяжёлых компонентов сырья и сводя к минимуму любые нежелательные реакции вторичного крекинга, в результате которых получались бы малоценные продукты, и увеличивалось бы потребление водорода.



В процессе Uniflex используется твёрдый нано-катализатор, смешиваемый с сырьём с целью максимального увеличения конверсии тяжёлых компонентов и ингибирования образования кокса. Специфические требования к катализатору зависят от качества сырья и жёсткости режима работы. Катализатор имеет двойную функцию: прежде всего, способствует мягкому гидрированию для стабилизации продуктов реакции, и, во-вторых, ограничивает гидрирование ароматических колец.

Катализатор процесса Uniflex также устраняет зависимость глубины превращения от коксуемости сырья. Этот процесс отличается от технологии замедленного коксования, где более высокая коксуемость сырья даёт пропорционально более высокий выход кокса. В результате процесс Uniflex обладает существенно большей гибкостью в отношении сырья, чем процесс замедленного коксования. Большая площадь поверхности катализатора препятствует коагуляции веществ, из которых впоследствии образуется кокс, включая соединения, нерастворимые в толуоле, способствуя их превращению в продукты с меньшей молекулярной массой. Катализатор процесса Uniflex обеспечивает стабильную работу при высоких уровнях превращения сырья.

Материальный баланс процесса представлен ниже:

Поступило, % (масс.)	
Гудрон	100,0
Итого	100,0
Получено, % (масс.)	
Газ	5,0
Бензиновая фракция	20,0-25,0
Дизельная фракция	45,0-55,0
Вакуумный газойль	20,0-30,0
Пек	10,0
Итого	100,0

Достоинства процесса Uniflex – это максимальное увеличение выхода жидких продуктов, сведение к минимуму выхода остаточных побочных продуктов и значительное повышение прибыли НПЗ.

Технология Uniflex в сочетании с такими процессами, как висбрекинг, замедленное коксование, сольвентная деасфальтизация (СДА) обеспечивает высокую общую конверсию, а в сочетании с гидроочисткой или другими гидрогенизационными процессами – высокое качество получаемых продуктов. Ниже приведены различные варианты схем интегрирования технологии Uniflex с другими процессами.

Технологическая схема (6.24), сочетающая процессы висбрекинга и Uniflex, применяется в промышленности на НПЗ в г. Монреале. Проверенная технологическая схема снижает затраты, обеспечивает высокую общую конверсию (94%).

Интегрирование процесса Uniflex с процессом гидроочистки включает несколько вариантов. Наилучшая технологическая схема зависит от требуемого ассортимента продуктов: моторные или судовые топлива (рис. 6.25 и 6.26).

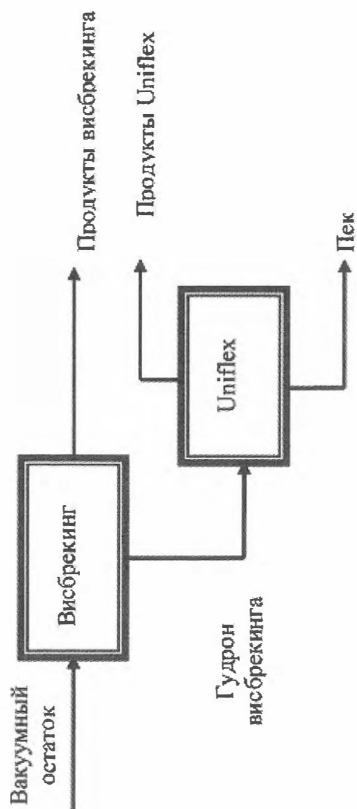


Рисунок 6.24. Схема интеграции процессов висбрекинга и Uniflex

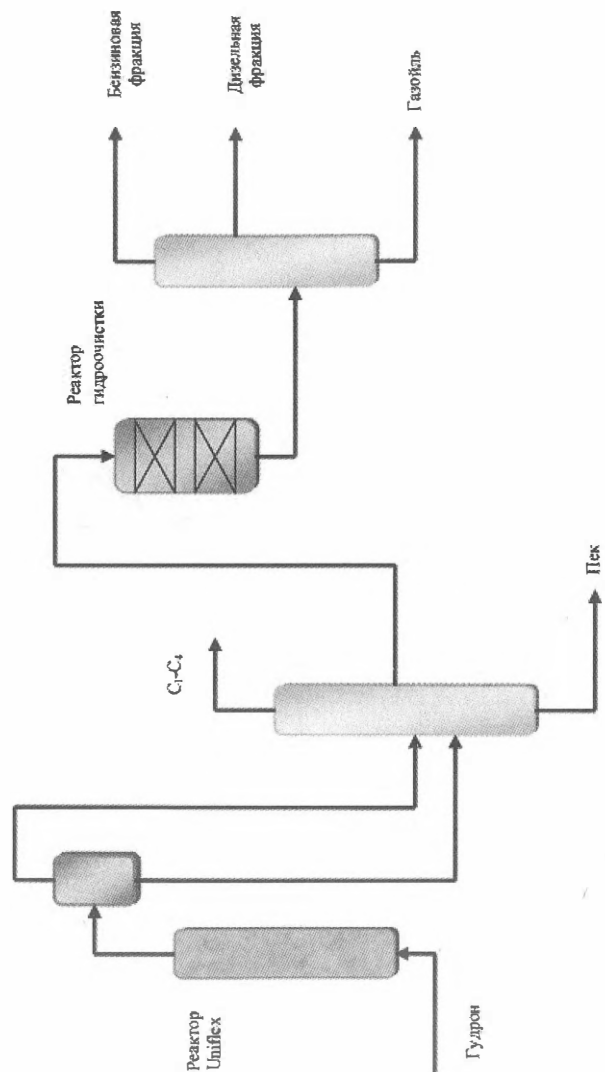


Рисунок 6.25. Схема получения моторных топлив

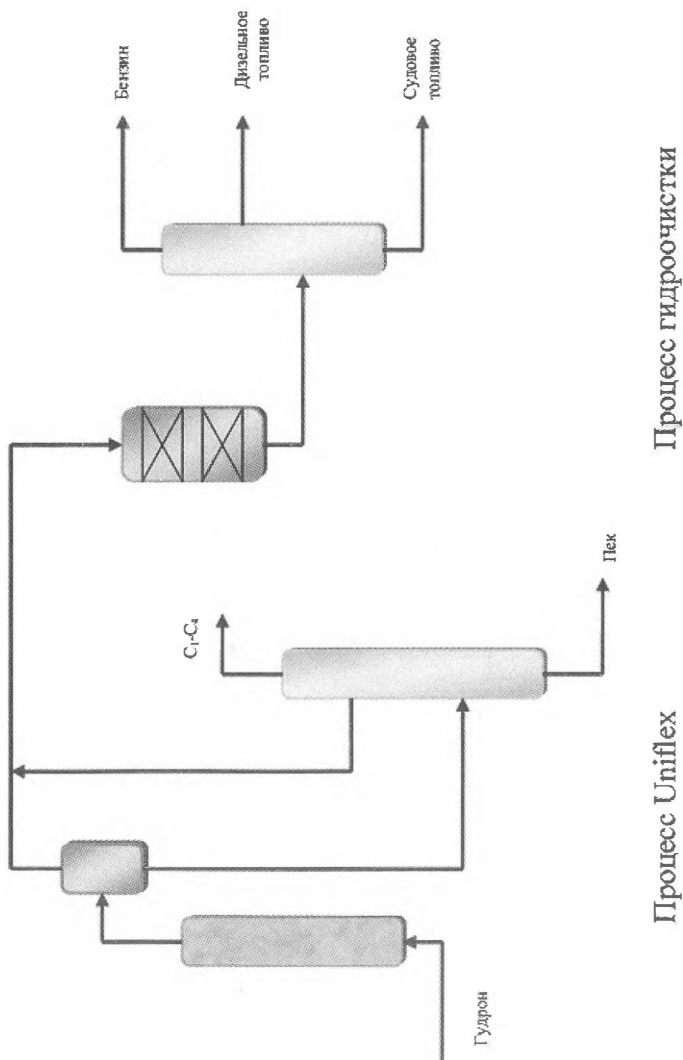


Рисунок 6.26. Схема получения судового топлива

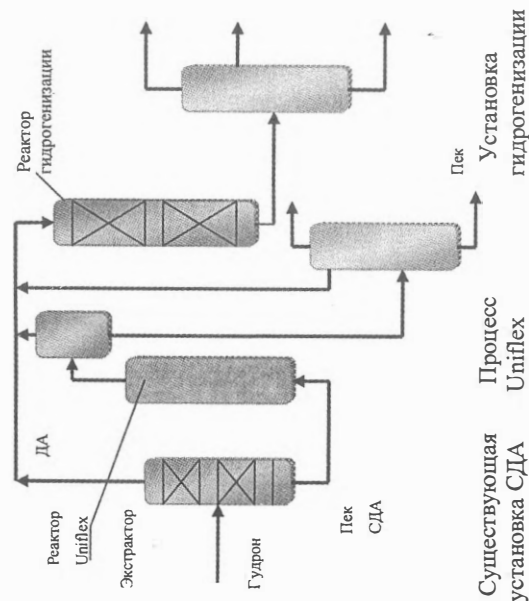
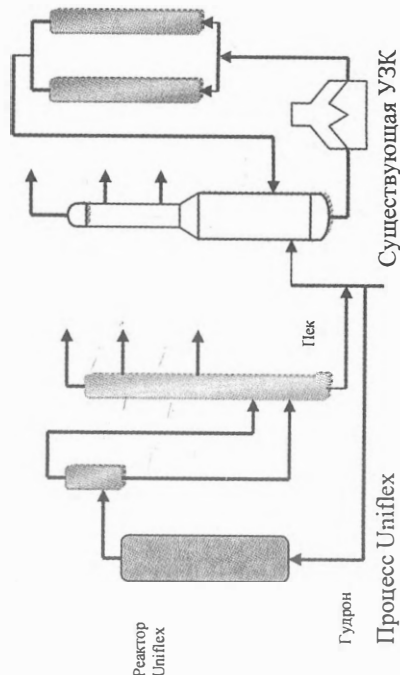
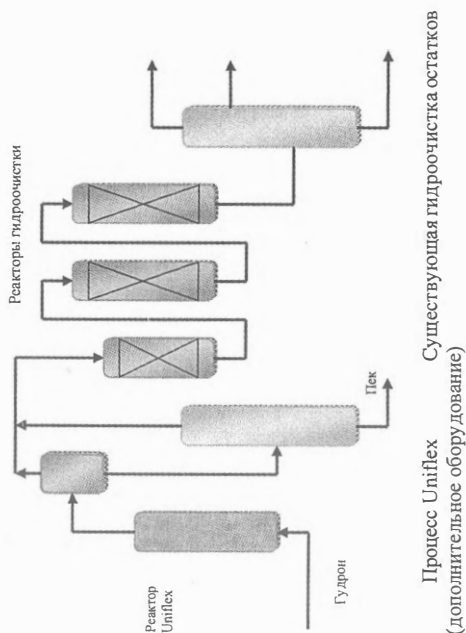


Рисунок 6.27. Интеграция процесса Uniflex

Обозначения:
СДА – сольвентная деасфальтизация
ДА – деасфальтизатор
УЗК – установка замедленного коксования





На рисунке 6.27 представлены упрощённые схемы интегрирования процесса Uniflex с существующими установками переработки остатков – гидроочисткой, сольвентной деасфальтизацией и замедленным коксованием. Такая комбинация процессов повышает эффективность существующих установок переработки нефти.

Процесс Uniflex позволяет получать высокие прибыли на НПЗ благодаря высокой степени превращения в средние дистилляты и бензин.

6.6.4. ГИДРОКОНВЕРСИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ ИНХС РАН – ГрозНИИ [29, 89-102]

Разновидностью глубокого гидрокрекинга в суспендированной фазе является также гидроконверсия нефтяных остатков, разработанная специалистами ИНХС РАН и ГрозНИИ. В основе гидроконверсии лежит принципиально новый вид каталитического процесса, в котором непосредственно в реакционной среде формируется катализатор с диаметром частиц меньшим или соизмеримым с размером ассоциатов асфальтенов. Для этой цели используется добавленный в сырьё прекурсор катализатора, состоящий из солей металлов VI–VIII групп.

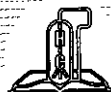
Формирование и применение в реакционной зоне наноразмерных частиц катализатора позволяет существенно снизить давление в процессе гидроконверсии тяжёлых нефтяных остатков в сравнении с существующими процессами гидрокрекинга, уменьшить скорость реакции поликонденсации и полимеризации. Последнее обусловлено возможностью получения активных нанофрагментов катализатора непосредственно в реакционной среде. При этом также упрощается подвод водорода к макромолекулам сырья и продуктам их термической деструкции, участвующим в термокаталитических реакциях.

Технология гидроконверсии тяжёлых нефтяных остатков, содержащих значительные количества серы, азота, ванадия, никеля, асфальто-смолистых веществ, осуществляется в аппаратах под давлением водорода 6-10 МПа при температурах 440-460°C. При сравнительно мягких условиях в процессе гидроконверсии достигается высокая конверсия исходного сырья 90-95% (масс.) и обеспечивается высокий выход дистиллятных фракций. Непревращённый остаток практически весь срабатывается на стадии регенерации катализатора и извлечения ванадия и никеля.

Принципиальная схема установки гидроконверсии приведена на рисунке 6.28.

В качестве сырья могут быть использованы любые нефтяные остатки, тяжёлые нефти и природные битумы независимо от содержания в них серы, азота, металлоорганических и асфальто-смолистых соединений.

Установка гидроконверсии гудрона состоит из блоков приготовления прекурсора катализатора, подготовки сырья, нагрева сырья и водород-содержащего газа, реакторного блока, секций сепарации и ректификации продуктов, очистки газов реакции, регенерации катализатора и выделения металлов из остаточных продуктов процесса.



Исходное сырьё – гудрон – направляется в ёмкость подготовки сырья Е-1, туда же подаются рециркулят (остаток, выкипающий выше 520°C, вакуумной колонны ВТ) и модифицирующие добавки (модификатор), где с помощью смесителя-диспергатора обеспечивается необходимая гомогенизация среды. Рекомендуется в качестве модификатора использовать фракции лёгкого газойля каталитического крекинга или смесь его с тяжёлым газойлем каталитического крекинга (не более 3% масс. на исходное сырьё).

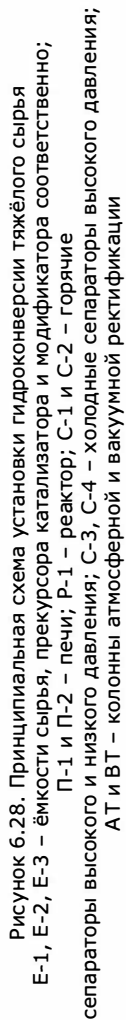
Часть исходного гудрона (~10%) направляется в ёмкость Е-2 для приготовления прекурсора, где смешиваясь с водным раствором катализатора образуется эмульсия.

Прекурсор направляется на смешение с основным сырьевым потоком. Количество прекурсора катализатора в потоке сырья в пересчёте на каталитический компонент составляет 0,03-0,05% масс. Затем сырьевая смесь с катализатором проходит через смесители-диспергаторы, где обеспечивается необходимое распределение катализатора в объёме сырья и далее, смешиваясь с водородсодержащим газом (ВСГ), поступает для нагрева в печь П-1. Нагретая в печи П-1 до требуемой температуры, газосырьевая смесь с катализатором поступает в реактор, который проходит восходящим потоком.

Для снижения температуры и прекращения реакции в поток на выходе из реактора подаётся квенчинг – дизельная фракция 180-350°C. Затем смесь продуктов реакции и квенчинга проходит ряд горячих сепараторов высокого и низкого давления (С-1 и С-2 соответственно) и холодных сепараторов высокого давления (С-3 и С-4) для извлечения ВСГ и углеводородных газов и разделения жидких продуктов на два потока. Более лёгкая часть потока подвергается атмосферной разгонке (АТ) с выделением бензиновой, дизельной и остаточной фракций, а наиболее тяжёлая часть потока – вакуумной разгонке (ВТ) с выделением дизельной фракции, тяжёлого газойля и остатка, выкипающего выше 520°C. Полученные с АТ и ВТ дизельные фракции объединяются и направляются для дальнейшего гидрооблагораживания. Часть дизельной фракции с ВТ используется в качестве квенчинга. Газойли с АТ и ВТ также объединяются и направляются на последующую переработку.

Этот процесс направлен на максимальное получение газойлевых фракций, возможно также изменение параметров с целью увеличения степени гидрообессеривания или выхода дистиллятных фракций. Получаемые при гидроконверсии дистилляты являются хорошим сырьём для процесса риформинга бензинов, гидропереработки дизельных фракций и каталитического крекинга или гидрокрекинга тяжёлых газойлевых фракций, и при необходимости базовых масел.

Одновременно с получением лёгких и средних дистиллятов может быть реализован процесс извлечения металлов (V и Ni), содержащихся в сырье: ванадий и никель практически полностью извлекаются из продуктов процесса. Основное количество тяжёлых металлов вместе с высокомолекулярными фракциями, образующимися в процессе, выводятся из системы в составе непревращённого остатка. Этот приём способствует также удалению из системы предшественников коксообразования (твёрдых частиц и асфальтенов). Количество выводимого





остатка, имеющего значительную концентрацию тяжёлых металлов, в зависимости от дальнейшего его применения может быть большим или меньшим. Оно определяется также допустимым содержанием металлов в дистиллятных продуктах. Выделенные таким образом металлоконцентраты далее подвергаются сжиганию или газификации с получением водорода.

В первом случае обеспечивается вывод из системы металлов и регенерация прекурсора катализатора выщелачиванием из золошлаковых остатков сжигания. Очистка дымовых газов при сжигании производится аммиачным способом. Степень очистки дымовых газов от летучей золы 99%, от оксидов серы – 94%, дымовых газов от оксидов азота – 69%.

Во втором случае наряду с выводом металлов из системы и регенерацией прекурсора катализатора производится необходимый для процесса водород. Причём вывод вакуумного остатка, а следовательно, и конверсия в этом случае лимитируется потребностью в водороде.

Вследствие особенностей используемого катализатора он не отравляется в ходе процесса и легко регенерируется, что позволяет сократить введение свежего катализатора до весьма низких величин (ниже 20 г на 1 т перерабатываемого сырья).

Условия осуществления реакции гидроконверсии подбираются в зависимости от свойств сырья и от желаемых результатов глубины превращения и обессеривания.

Ниже приведено качество исходного сырья, жидких продуктов реакции и материальный баланс (таблицы 6.27 и 6.28).

Высокоэффективный процесс гидроконверсии гудрона в синтетическую нефть в сочетании с процессами вакуумной ректификации, гидроочистки средних дистиллятов, лёгкого гидрокрекинга вакуумного газойля, каталитического крекинга или гидрокрекинга вакуумного дистиллята обеспечивает производство до 90% суммарно газа, бензина, авиационного керосина и дизельного топлива, удовлетворяющих самым высоким экологическим требованиям, из практически любой нефти.

Процесс гидроконверсии опробован на крупной пилотной установке, которая работает в Иране.

Таблица 6.27
Качество исходного сырья и жидких продуктов гидроконверсии

Показатели	Гудрон западно-сибирской нефти	Гудрон бузачинской нефти	Гудрон тяжёлой нефти (Канада)
Исходное сырьё			
Плотность, кг/м ³	1012	998	933
Содержание серы, % (масс.)	2,5	3,2	5,3
Содержание металлов V/ Ni, мг/кг	216/56	522/82	170/52
Жидкие продукты (C ₅ -520°C) – синтетическая нефть			
Плотность, кг/м ³	858	869	878
Содержание серы, % (масс.)	1,2	1,5	2,2
Содержание металлов V/ Ni, мг/кг	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие



Таблица 6.28.

Материальный баланс гидроконверсии гудронов

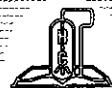
Наименование	Гудрон западно-сибирской нефти	Гудрон бузачинской нефти	Гудрон тяжёлой нефти (Канада)
Взято, % (масс.)			
1. Гудрон	98,1	97,6	97,5
2. Водород	1,9	2,4	2,5
Итого	100,0	100,0	100,0
Получено, % (масс.)			
1. Газ	3,4	6,5	7,8
2. C5-180°C	11,3	12,8	10,4
3. 180-350°C	43,3	39,8	40,1
4. 350-520°C	32,4	28,9	32,4
5. Выше 520°C	9,6	12,0	9,3
Итого	100,0	100,0	100,0

Гидроконверсия гудрона представляет собой весьма перспективное направление переработки нефтяных остатков. Внедрение новой технологии резко изменит эффективность отечественных заводов нефтепереработки и повысит конкурентоспособность экспортируемой продукции на мировом рынке.

6.6.5. ПРОЦЕСС MICROCAT – RC [14, 93, 94]

Технология Microcat-RC (сокращённо) разработана компанией «ExxonMobil» (США) в 1980 – 1990 годы на основе опыта ожижения угля. Процесс MRC – это каталитическое гидрогенизационное превращение нефтяных остатков, протекающее в кипящем слое при температуре 440-465°C и давлении до 20 МПа. Ключевым фактором технологии является использование микрочастиц катализатора. Частицы катализатора, содержащие сульфид металла на углеродной основе, образующейся в ходе процесса, равномерно распределяются в сырье. Крайне малый размер этих частиц (порядка 10^{-4} дюймов в диаметре) определяет тот факт, что их количество в единице объёма сырья на несколько порядков больше, чем в реакторе другого типа, использующем катализатор с частицами обычных размеров. Это означает, что расстояние между частицами меньше, благодаря чему молекулы реагентов и промежуточных продуктов быстрее достигают каталитического центра. Благодаря своей физической структуре микрокатализаторы, в отличие от обычных катализаторов, не подвержены проблемам закупорки. Использование концентратов на крайне низком уровне делает экономически эффективным применение катализатора за один проход.

В реактор гидрогенизационного превращения подаются свежее сырьё, микрокатализатор и водород. Поток из реактора поступает в зону испарительного разделения для извлечения водорода, газов и жидких продуктов, состоящих из бензиновой, дизельной и газойлевых фракций. Остаток из этой зоны направляется в колонну вакуумной перегонки, где разделяется на верхний продукт, выкипающий до 565°C и нижний оста-



точный продукт, содержащий непревращённое сырьё, микрокатализатор и практически все металлы сырья.

Процесс MRC прошёл апробацию на опытном заводе на установках производительностью 0,016; 0,078 и 1,273 м³ в сутки. Технология готова к внедрению в промышленность.

6.6.6. ПРОЦЕСС INTEVER'S HDH/HDHPLUS [14, 26]

Технология HDH была разработана Венесуэльской компанией INTEVER для конверсии тяжелых нефтей.

В качестве каталитической добавки в этом процессе используется дешевая местная руда. Добавка выполняет двойную функцию: промотирует гидрогенизацию и ингибирует образование кокса. Количество используемой добавки составляет 2-5 % масс.

Эксплуатационные параметры процесса: давление 7-14 МПа, температура 420-480 °C.

Была проверена переработка ряда тяжелых нефтей на пилотной установке (при этом достигнута 90%-ная глубина превращения).

Для восстановления отработанных катализаторов необходима сложная система разделения. Компания INTEVER утверждает, что 99 % твердых частиц каталитической добавки могут быть отделены от непревращенного остатка.

Компании INTEVER, IFP и AXENS разработали улучшенный процесс под названием HDHPLUS. Эта технология позволяет перерабатывать труднопревращаемое сырьё с высоким уровнем загрязнения путём удаления всех содержащихся в сырьё металлов.

В сравнении с существующими сегодня на рынке конверсионными технологиями, процесс HDHPLUS обеспечивает более высокий выход целевых продуктов, низкий выход побочных продуктов и загрязняющих веществ.

Пуск установки по процессу HDHPLUS планируется осуществить в Венесуэле в начале 2012 г. в рамках проекта *Puerto La Cruz (Пуэрто-ла-Крус)*.

6.6.7. ПРОЦЕСС ASAHI'S SUPER OIL CRACKING (SOC) [14, 94]

Процесс SOC был разработан альянсом «Asahi Chemical Industries», «Nippon Mining Company» и «Chiyoda Co».

Основные особенности технологии SOC:

- потребность в небольших количествах дисперсного катализатора;
- катализатор обладает сверхвысокой активностью и устойчивостью к закоксовыванию;
- использование трубчатого реактора;
- короткое время пребывания;
- высокие температуры (475-480 °C) и давления (20-22 МПа);
- 90 %-ная степень конверсии сырья.

Необходимо отметить, что в состав катализатора входят два компонента: соединение переходного металла (Mo) и сверхтонкие частицы



сажи. Молибден играет значительную роль в гидрогенизации, сажа – ингибирует коксообразование. При 90%-ной конверсии нефтяного остатка выход кокса не превышает 1% масс.

6.6.8. ПРОЦЕСС HEADWATERS' (HCAT/HC)₃ [14, 26, 95]

Изначально процесс Headwaters' (HCAT/HC)₃ был разработан компанией «Alberta Research Council» и предназначался для облагораживания недорогих тяжелых нефтей и битумов.

В настоящее время этот процесс лицензирован компанией «Headwaters» под названием HCAT.

В данном процессе катализатор представляет собой гомогенную диспергированную коллоидную систему с размерами частиц, аналогичных размерам молекул, при этом достигается высокая степень конверсии асфальтенов.

Катализаторы, используемые в этом процессе, растворимы в нефтепродуктах (пентакарбонил железа или 2-этилгексонат молибдена); они обладают сверхустойчивостью к образованию кокса.

Степень превращения при облагораживании битума из нефти месторождения Cold Lake на пилотной установке составила 60-98%.

Процесс (HCAT/HC)₃ был также предложен для облагораживания тяжелого нефтяного остатка для получения продукта с целью дальнейшей перекачки по трубопроводу без использования разбавителя.

В составе установки гидрокрекинга (HCAT/HC)₃ имеется узел введения в остаточное сырьё запатентованного жидкого предшественника катализатора в количестве нескольких миллиграммов на 1 кг сырья. Из этого предшественника непосредственно в зоне реакции образуется катализатор «молекулярного размера». На установке также имеются печи для подогрева водорода и сырья, один или два газожидкостных реактора полного смешения, работающие при постоянной активности катализатора в жидкой фазе, сепаратор и вакуумная колонна для разделения продуктов и возврата непревращённого остатка, узел гидроочистки дистиллята и очистки циркулирующего газа. Перемешивание жидкости и выравнивание температуры в объёме реактора обеспечивается циркуляционным насосом, установленным рядом с нижней частью реактора. При проведении процесса не отмечено загрязнения или роста перепада давления. Предполагают, что при использовании технологии (HCAT/HC)₃ длительность пробега между ремонтами превысит 5 лет.

Диспергированный катализатор можно также использовать в качестве добавки в реакторы со стационарным или кипящим слоем на действующих установках гидрокрекинга остаточного сырья для того, чтобы значительно уменьшить загрязнение оборудования и увеличить гибкость по сырью и степень его превращения.

Компанией Headwaters подписано соглашение с одним из крупных европейских НПЗ о проведении в промышленных условиях пробега с целью демонстрации работы катализаторов процесса HCAT в промышленных условиях эксплуатации.

Каталитическая технология HCAT проверена в двух отдельных пробегах на промышленной установке гидрокрекинга тяжелой нефти одного из крупнейших североамериканских НПЗ.



ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. – Л.: Химия, 1986.- 192 с.
2. Митра Мотаги, Бьянка Ульрих, Ананд Субраманиан. Гидрокрекинг суспензионной фазы – ответ на колебания прибыльности НПЗ//Oil & Gas Journal/ Russia.- №3[47], март 2011 – С.80-86.
3. Bas van Heeswijk, Chevron Lummus Global. Эффективность капиталовложений, эксплуатационная гибкость и надёжность имеют ключевое значение//Конференция BVTC, М. – 2010.
4. Radler M. Oil, Gas reserves inch up. Production Steady in 2007// Oil & Gas Journal.- 2007. – Dec. 24.- P.22.
5. С.Пател, Petro-Canada. Канадские битуминозные пески: благоприятные возможности, технологии и проблемы // Нефтегазовые технологии.- №6, 2007.- С.87-93.
6. В. Гембицки, Т. Коуэн, Дес Плейнс, Г. Бирли. Модификация технологических процессов для переработки тяжёлого сырья// Нефтегазовые технологии. – №6, июнь 2007 – С.71-82.
7. Eagles L. Medium-Term Oil Market Report. International Energy Agency.- July 2007.- www.oilmarketreport.org
8. М. Motaghi, K. Shree. Новые методы переработки остатков, часть 1//Нефтегазовые технологии.- №9, сентябрь 2010 – С. 57-61.
9. Вайль Ю.К., Пугач И.А., Злотников М.Л. Гидропереработка остаточных видов сырья (химизм, кинетика, катализатор) /Тематический обзор. Серия: Переработка нефти.- М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1984. – 77 с.
10. А. Zhang, A.M. Childs. Новые синергетические методы облагораживания битума // Нефтегазовые технологии.- №4, апрель 2008. – 101-105 с.
11. Вайль Ю.К., Пугач И.А., Курганов В.М., Злотников М.Л. Технология и аппаратное оформление процесса гидрообессеривания остатков /Тематический обзор. Серия: Переработка нефти.- М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1984. – 85 с.
12. Хавкин В.А., Галиев Р.Г., Гуляева Л.А., Пугач И.А. О гидрогенизационной переработке нефтяных остатков // Мир нефтепродуктов. – № 3, 2009 г. – С.15-19.
13. Х. Анчита, Дж. Спейт (ред.). Переработка тяжёлых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ. / [Х. Анчита и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с., ил.
14. Alberto Delbianco, Romolo Montanary // 2.5. Emerging technologies for the conversion of residues // Encyclopaedia of hydrocarbons. Volume III / New developments energy, transport, sustainability. – Italy.- 2006 – P. 137. – 160.
15. Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana. Future Technology in Heavy Oil Processing // Encyclopedia of Life Support Systems.
16. Alberto Delbianco, Salvatore Meli, Nicolletta Panarity and Giacomo Rispoli. Upgrading Uncoventional Oil Resources with the EST Process. – www.worldenergy.org/documents/p001718.doc
17. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие. – М.: КДУ, 2010. – 280 с., табл., ил.



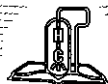
18. Гейтс Б., Кетцир Д., Шуйтс Ф. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981, с. 352.
19. Подабаева Т.П. Автореферат на соискание учён. ст. канд. хим. Наук. – М., 1980.
20. Химия нефти // под. ред. З.И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
21. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений. – Л.: Изд. ЛГУ, 1980. – 160 с.
22. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки. – М.: МИНХ и ГП, 1979. – 94 с.
23. Wen C.S., Chilingarian G.V., Yen T.F. – Bitumens, asphalts and tar sands, Elsevier, development in petroleum sci., 1978. – № 7.- P. 155-190.
24. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А, Талалаев Е.И. Высокомолекулярные соединения нефти.- М.: Наука, 1979.- 270 с.
25. Dikle I. P., Haller M.N., Yen T.F. – J. Colloid. a. Interfase Sci., 1979. – v. 29, №3. – P.475-484.
26. Yuandong Liu, Liang Gao, Langyou Wen and Baoning Zong. Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies // Recent Patents on Chemical Engineering, 2009. – 2. – P. 22-36.
27. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экономический аспекты. – М.: Изд-во «Техника». ООО «ТУМАГРУПП», 2001.- 384 с.
28. Мейерс Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р.А. Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова.- СПб.: ЦОП «Профессия», 2011.- С. 405-425.
29. Хаджиев С. и Кадиев Х. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России // The Chemical Journal. – Сентябрь 2009. – С. 34-37.
30. Carlo Giavarini // 7.2.The hydroconversion of residues// Encyclopaedia of hydrocarbons. Volume II / Refining and petrochemicals.- Italy. – 2006.- P. 309-313.
31. Mohan S. Rana, Vicente Sámano, Jorge Ancheyta, J.A.I. Diaz. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // Fuel 86 (2007) 1216-1231. – www.fuelfirst.com
32. S.Kressmann, D.Guillaume, M.Roy, C.Plain. A new generation of hydroconversion and hydrodesulfurization catalysts // 14th Annual Symposium «Catalysis in Petroleum Refining & Petrochemicals», King Fahd University of Petroleum & Minerals-KFUPM, The Research Institute, Dhahran, Saudi Arabia. – December 5th-6th, 2004.
33. J.Verwoet, K.Fujita, M.Takada Recent developments and experiences in residue desulfurization (RSD) catalysts// Catalysts Courier, Winter 2007, Issue 70, pp.10-13.
34. Becher H.//Chem. Tech.- v.34, No 8. – 1981. – P.420.
35. Вессел Д. Ийльстра, Дэвид Е. Шервуд, Дэвид Макнамара. Установки облагораживания остатков с эбулляциянным слоем и стационарным слоем катализатора. Задачи эксплуатации. // 5-ая конференция России и СНГ по технологиям переработки нефтяных остатков. – Москва. – 22 и 23 апреля 2010 г.
36. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1973.- 336 с.
37. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М: Химия, 1971.- 350 с.



38. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007.- 334 с.
39. Jewell B.M., Ruberto R.C., Albauch E.W. a al.//Ind. Eng. Chem., 1976, v. 15, №3, p. 206-211.
40. Rollman L.D. // J. of Catalyst, 1977. – V.46 – №3. – P. 243-252.
41. Satterfield C.N.// AIChEJ, 1975, v 21, №6, p. 1100-1107.
42. Ozaki H., Satomi Y., Hisamitsi T.// Prepr. Proc. 9WPC, 1975, v. 6, p. 97.
43. Kosugi M. a al. // Bull. Jap. Petr. Inst., 1978, v. 21, №5, p. 302-311.
44. Shah Y.T., Parascos I.A.// Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 1975, v. 14, №4, p. 368-372.
45. G.Polhaar. Chevron hydrocracking technologies to maximize ULSD from tough feeds//10th Middles East Refining Conference, Abu Dhabi, March 24-24, 2009.
46. G.Polhaar. Making clean fuels from heavy crudes by resid upgrading // 11th Middles East Refining Conference, Abu Dhabi, March 2010.
47. Gary M. Sieli, CLG, USA, explores process options designed to address the International Maritime Organisation's fuel oil sulfur limits // Hydrocarbon Engineering, Reprinted February 2011.
48. Гидроочистка – RDS/VRDS/UFR/OCR /Hydrocarbon processing: Процессы нефтепереработки, 2008 // Нефтегазовые технологии. – 2009. – № 3.. – С. 73.
49. Гидроочистка. Справочник процессов переработки нефти, 2004 // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 3. – С. 91.
50. Гидроочистка остаточных фракций. Справочник процессов переработки нефти, 2004 // Нефтегазовые технологии. – 2005. – .№ 4 – С. 61.
51. Biasca FE, Dickenson RL, Chang E, Johnson HE, Bailey RT, Simbeck DR. Upgrading heavy crude oils and residues to transportation fuels: technology, economics and outlook// SFA Pacific Inc 2003: pp. 431-448.
52. Kressmann S, Morel F, Harle ´ V, Kasztelan S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading // Catal Today 1998; 43: 203-215.
53. Ross J, Kressmann S, Harlé V, Tromeur P. Maintaining On-spec products with residue hydroprocessing // NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, March 2000.
54. Гидрогенизационная переработка остатков. Справочник процессов переработки нефти, 2004//Нефтегазовые технологии. – 2005.- № 3 – С. 86.
55. Gibson, K.R., Threlkel, R., Leung, P.C.: US20067074740 (2006).
56. Trimble, H.J., Cash, D.R.: US5879642 (1999).
57. Bachtel, R.W., Yoshitomo. O., Toshio, I., Tsunehiko, H., Krishniah, P., Earls, D.E.: US5603904 (1997).
58. Krantz, W.B., Earls, D.E., Trimble, H.J., Chabot, J., Parimi, K.: US20026387334 (2002).
59. Scheffer B, Van Koten MA, Robschlager KW, De Boks FC. The shell residue hydroconversion process: Development and achievements. Catal Today 1998; 43: 217-224.
60. RoÈbschlaÈger KW, Van Koten MA, Scheffer B. Exploitation of advances in catalysts in main refinery processes, London, Britain September 1997.
61. Sébastien Leplat. Ural Resid Conversion Through H-Oil Ebullated-Bed Technology// 5-я конференция России и стран СНГ по технологиям переработки остатков, 22 и 23 апреля 2010 г.



62. Avinash Gupta, David Brossard. LC-Fining process // 7.2.The hydroconversion of residues // Encyclopaedia of hydrocarbons. Volume II / Refining and petrochemicals.- Italy. - 2006.- P. 314-323.
63. Parkash S. Refining processes handbook, Amsterdam. - 2003. - 688 p.
64. J.J. Colyar, E. Peer, S. Kressmann, F. More. H-Oil Process Based Heavy Crudes Refining Schemes// www.oildrop.org/ - P.1-10.
65. С. Путек и Ф. Грагнани. Получение малосернистых топлив из тяжёлого сырья на установке гидрокрекинга остаточного сырья // Нефтегазовые технологии. - 2006.- № 9. - С. 79-82.
66. F. Morel, J. Bonardot, E. Benazzi. Увеличение производства ULSD из тяжёлых фракций // Нефтегазовые технологии. - 2010. - № 3. - С. 80-88.
67. S.Putek, D.Januszewski. Интеграция гидроочистки - совершенствование гидрокрекинга// Нефтегазовые технологии.- 2009. - № 1.- С. 82-87.
68. A. Dahlberg, U. Mukherjee. Интегрированные методы гидропереработки// Нефтегазовые технологии. - 2008. - № 1. - С. 80-88.
69. Р.Б. Гальбрит, Р.П. Дризен (фирма «Ситиз сервис рисёрч энд деволпмент компани»-США) Гидрокрекинг остаточного нефтяного сырья // Дискуссионный симпозиум. Гидрокрекинг остатков и дистиллятов, включая гидрообессеривание остатков и нефтей.-13-19 июня 1971 г.- Москва.- С. 31-60.
70. V. Rybkin Refining & Petrochemicals in Russia and CIS countries //15th Annual Rountable, 29 November - 2 December 2011, Geneva, Switzerland.
71. G. Polhaar. Production of clean fuels by heavy oil residue hydroprocessing technologies. Chevron Lummus Global. MEDW, May 9-11, 2011, Abu Dhabi.
72. U.Mukherjee, J.Mayer and B.Srinivasan. Hydroprocessing revamp configurations, PTQ catalysis. - 2005.
73. S.Spieler, U.Mukherjee, A.Dahibert. Upgrading residuum to finished products in integrated hydroprocessing platforms: solutions and challenges // Annual Meeting .- March 19-21, 2006, Grand America Hotel, Salt Lake City, UT
74. D.Wadsworth. LC-FINING options for heavy oil upgrading // Annual Meeting March 9-11, 2008, Manchester Grand Hyatt, San Diego, CA.
75. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. - М.:КолосС, 2012. - 502 с.: ил. - (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).
76. Капустин В.М. Основные направления развития нефтепереработки до 2020 г. // Презентация, - М.: РГУ Нефти и газа, 2012 г.
77. G. Rispoli, D. Sanfillippo, A. Amoroso. Облагораживание сверхтяжёлого сырья гидрокрекингом// Нефтегазовые технологии. - 2010. - № 6.- С. 82-89.
78. Butler, G., R. Spencer, B. Cook, Z. Ring, A. Sheiffer and M. Rupp, «Maximize liquid yield from extra heavy oil», Hydrocarbon Processing, September 2009, pp. 51-55.
79. Stratiev, D., and K. Petkov, «Residue upgrading: Challenges and perspectives», Hydrocarbon Processing, September 2009, pp. 93-97.
80. Delbianco, A., A., Faggella, R., Montanari, L., Petti, D., Sanfilippo and A., Amoroso, «Process Selection for Upgrading Extra-Heavy Oils, Venezuela



Perspective», World Heavy Oil Conference, Puerto la Cruz, November 2009, Paper No. 407.

81. Panariti N., A. Delbianco, G. Del Piero and M. Marchionna, «Petroleum Residue Upgrading with Dispersed Catalysts. Part 1. Catalysts activity and selectivity», Applied Catalyst, A, 204, 2000, pp. 203–213.

82. Panariti N., A. Delbianco, G. Del Piero and M. Marchionna and P. Carniti, «Petroleum Residue Upgrading with Dispersed Catalysts. Part 2: Effect of Operating Conditions», Applied Catalyst, A, 204, 2000, pp. 215–222.

83. Процессы нефтепереработки, 2008 // Нефтегазовые технологии. – 2009.- №3. – С. 72.

84. Получение экологичных топлив за счёт облагораживания тяжёлого нефтяного сырья // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 7.- С.38.

85. Дэн Гиллис. Переработка остатков. Решения для производства транспортных топлив в будущем. Требования к качеству котельного топлива // 5-ая Конференция для России и СНГ. Технологии переработки тяжёлых остатков. Москва, Россия, 22-23 апреля, 2010.

86. D.Gillis, M.VanWees, P.Zimmermann //Upgrading residues to maximize distillate yields.-2009 UOP LLC.

87. G.R. Brierley //Residue conversion with the UOP Uniflex™ process.- 2012 UOP Technology Seminar, November 5, 2012, Kuwait.

88. G.R. Brierley, V.A. Gembicki and T.M. Cowan //Chaining refinery configuration for heavy and synthetic crude processing AM-06-16.

89. Кадиев М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Яковенко Т.В. Синтез наноразмерных частиц компонентов катализаторов нефтепереработки в углеводородной среде из обращённых микроэмульсий // Нефтехимия.-2011. – Т. 51. – № 6. – С. 435.

90. Кадиев Х.М., Магомадов Э.Э., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н. Особенности гидроконверсии нефтяных дисперсных систем // Сборник материалов IV Российской конференции. Актуальные проблемы нефтехимии. – М., 2012. – С. 69.

91. Кадиев Х.М. Новые подходы к переработке высокомолекулярного сырья // Сборник материалов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2011. – Том 4. – С. 149.

92. Кадиев Х.М. Новая технология комплексной безотходной переработки тяжёлого углеводородного сырья. ГрозНИИ-ИНХС РАН // 5-ая конференция и выставка России и стран СНГ по технологиям переработки нефтяных остатков. – 22 и 23 апреля 2010, Москва.

93. Переработка нефтяных остатков. ExxonMobil Research & Engineering // Материалы конференции. – М. – 2004.

94. Процессы углублённой переработки нефти // Справочник. – М.: ООО ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2001. – 239 с.

95. Процессы нефтепереработки, 2008 // Нефтегазовые технологии. – 2009. – № 3. – С.78.



ГЛАВА 7. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

7.1. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

При гидроочистке в основном происходит гидрирование серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также радикалов («осколков») частичного расщепления. Поэтому в катализаторах гидроочистки должна преобладать функция гидрирования и в очень малой степени проявляться функция расщепления, которая необходима лишь для разрушения вышеназванных соединений. Этим требованиям соответствуют металлы, оксиды и сульфиды элементов VI и VIII групп периодической системы элементов (никель, кобальт, железо, молибден, вольфрам, хром) [1,2].

Состав катализаторов оказывает существенное влияние на избирательность реакций, поэтому соответствующим подбором соотношений активных компонентов удается осуществлять управление процессом гидроочистки моторных топлив в широких пределах [3].

Сульфидные и оксидные катализаторы, содержащие никель, кобальт, молибден, вольфрам, активны при 250-450°C. Эта их характерная особенность и определяет температурный режим процесса [1,4,13].

Гидроочистку бензиновых фракций осуществляют на алюмокобальт-молибденовом (АКМ) или на алюмоникельмолибденовом (АНМ) катализаторах. Гидрирующими компонентами являются кобальт, никель и молибден, находящиеся в свежем катализаторе в виде оксидов, нанесенных на оксид алюминия. Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор обладает весьма высокой избирательностью. Реакции разрыва связей C-S или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не протекают. Он обладает высокой активностью в реакциях разрыва связей C-S и высокой термической стойкостью, вследствие чего имеет длительный срок службы. Важным преимуществом данного катализатора является стойкость к потенциальным каталитическим ядам. Кроме того, этот катализатор обладает приемлемой активностью в реакциях насыщения непредельных соединений и разрыва связей углерод - азот, углерод - кислород [4].

Алюмоникельмолибденовый катализатор менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений, зато более активен в отношении насыщения ароматических углеводородов (10-50% по сравнению с АКМ) и гидрирования азотистых соединений (на 10-18% выше, чем АКМ). Вместе с тем он быстро теряет высокую первоначальную активность. В алюмоникельмолибденовый катализатор на оксидноалюминиевой основе добавляют для прочности 5-7% диоксида кремния. В качестве носителя катализатора обычно используют активную окись алюминия [1,4,5].

Для поддержания активности катализатора прибегают к постепенному повышению температуры в течение межрегенерационного цикла, а после достижения допустимого максимума (400-410°C) катализатор подвергают окислительно-восстановительной регенерации или заменяют его свежим. Поскольку активность катализатора снижается в основном в результате отложения кокса в порах частиц, регенерацию проводят путем выжига кокса [4,6].



Структура носителя, а именно: удельная поверхность, насыпная плотность, объём и радиус пор, форма и размер частиц – существенно влияют на физико – химические и каталитические свойства катализатора. Например, введение в композицию оксида алюминия соединений фосфора, бора и диоксида кремния в количестве 5-7% приводит к изменению насыпной плотности (снижается), развитию удельной поверхности и повышению активности. Другим способом регулирования пористой структуры АНМ катализатора является введение цеолитного комплекса. Модифицирование АНМ катализатора композицией цеолита обеспечивает достаточно высокую концентрацию сильных протонодонорных и электроакцепторных центров, способных активировать сероорганические соединения. В результате активность образцов в реакции гидрогенолиза тиофена при введении цеолитов типа эрионита, морденита и типа Y повышается. Максимальная степень превращения тиофена при низких температурах достигается на катализаторах, содержащих цеолит типа Y [1,4,7,11].

Мольное отношение оксидов кобальта и молибдена в АКМ катализаторе в общем может меняться в пределах (0,2-5,0):1, однако наиболее часто оно равно 1:1, к тому же, для обеспечения хорошей обессеривающей активности содержание CoO в катализаторе должно быть не ниже 1,3% мас. В АНМ катализаторах мольные соотношения NiO : MoO₃ составляют от 0,5:1 до 1,15:1. Оптимальное содержание активных гидрирующих компонентов в АКМ и АНМ колеблется в пределах 8-20% масс., дальнейшее увеличение их суммарной концентрации лишь незначительно повышает активность катализатора [4,8,9].

Атомы кобальта или никеля несут структурно-вспомогательную функцию, а сульфиды молибдена являются ключевыми в составе активных центров гидрогенолиза или гидрирования.

Катализаторы гидроочистки устойчивы в окислительных и восстановительных средах при температурах до 550-560°C, однако длительное пребывание в тех же условиях в атмосфере водяного пара может привести к снижению активности и прочности катализатора. Изменения в свойствах катализатора в присутствии водяного пара происходят вследствие старения и сокращения активной поверхности оксида алюминия, а отчасти и повышения летучести и потери окиси молибдена [10].

Причины потери активности могут быть следующие:

- *Повышенная температура.* Стремление увеличить скорость реакции повышением температуры может привести к нежелательным реакциям, протекание которых трудно контролировать, в результате чего катализатор дезактивируется, при этом снижается выход целевого продукта за счет образования газа и кокса; начальная температура в реакторе (начало цикла) гидроочистки дизельных фракций обычно составляет 350–360°C;

- *Изменение состава катализатора.* Например, при 760°C активный оксид никеля на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, катализатор спекается – уменьшается его активная поверхность;

- *Потеря активного компонента катализатора:* при $\approx 600^\circ\text{C}$ испаряется трёхоксид молибдена;

- Недостаточная скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при недостаточном парциальном давлении водорода [10].



На активность катализатора влияет присутствие окиси углерода, которая может поступать в реактор со «свежим» водородсодержащим газом. В условиях гидроочистки под воздействием водорода окись углерода гидрируется до метана, что увеличивает расход водорода на реакцию.

Для достижения максимальной эффективности работы катализатора не рекомендуется допускать содержание СО в водородсодержащем газе выше 0,1% об.

СУЛЬФИДИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Оптимальную активность алюмоникель- и алюмокобальтмолибденовому катализаторам обеспечивает полное их сульфидирование. Недостаточная степень сульфидирования приводит к снижению активности и селективности катализатора, сокращению срока его службы, увеличению начальной температуры процесса и, следовательно, к уменьшению межрегенерационного цикла.

Установлено, что наивысшей активностью обладают дисульфид молибдена и смешанный сульфид никеля $\text{NiS-Ni}_2\text{S}$. Показано, что гидрообессеривающая активность пропорциональна содержанию серы, связанной с кобальтом или никелем в составе активной поверхностной фазы Co-Mo-S и Ni-Mo-S , локализуемой на торцевых гранях кристаллов MoS_2 . Катализатор АНМ нуждается в предварительном осернении, а для катализатора АКМ это требование не обязательно [1,4,11].

Сульфидирование можно осуществлять сульфидирующими агентами:

- Газовой смесью сероводорода и водорода;
- Высокосернистым сырьём;
- Высокосернистым сырьём в смеси с осерняющим агентом;
- Элементарной серой;
- Дисульфидами и полисульфидами.

Наиболее исследовано сульфидирование сероводородом. При использовании этого осерняющего агента исключается закоксовывание катализатора. Однако длительная обработка в среде водорода ведёт к перевосстановлению его активных компонентов и к снижению гидрообессеривающей активности. Газофазное сульфидирование происходит со значительно большей скоростью, чем жидкофазное, но сопровождается местными перегревами из-за низкой теплоёмкости газа и высокой экзотермичности реакции. Местный перегрев может вызвать повреждение катализатора. Кроме того, сероводород высокотоксичен, обладает резким неприятным запахом. В промышленной практике этот метод использовали в основном в США. Жидкофазное сульфидирование сырьём было распространено в Японии, смесью сырья с осерняющими агентами – в странах Западной Европы и США. Достичь полного сульфидирования неочищенными нефтяными дистиллятами не удаётся, при этом на катализаторе откладывается кокс. Процесс сульфидирования сырьём можно применять только при низких температурах. Катализаторы, сульфидируемые сырьём с добавлением осерняющего агента, более активны, чем сульфидированные сырьём или смесью сероводорода и водорода. В первом случае сульфидирование осуществляется в основном серой осерняющего агента, добавляемого в количестве около 1% масс. на сы-



рьё. В качестве осерняющего агента выбирают недорогие органические соединения, разлагающиеся при низких температурах [4,7,8,9].

Ранее для предсульфидирования применяли сероуглерод. Однако он слишком опасен для окружающей среды, поэтому его применение, несмотря на высокое содержание серы в молекуле, весьма ограничено. Хорошими осерняющими агентами являются меркаптаны, но их резкий неприятный запах заставил искать другие варианты. В настоящее время в качестве осерняющих агентов успешно применяются диметилсульфид и диметилдисульфид. Однако диметилдисульфид сложно транспортировать и перекачивать из-за высокой летучести, воспламеняемости и неприятного запаха. Преимущества диметилдисульфида: более низкое ДНП, что сокращает его концентрацию в атмосфере и уменьшает опасность отравления обслуживающего персонала; более низкая температура разложения.

На НПЗ России нашел широкое применение процесс сульфидирования катализаторов гидроочистки элементарной серой. Этот процесс не имеет недостатков, присущих сульфидированию сероводородом и сырьём с применением осерняющих агентов. Он менее пожароопасен и токсичен, отличается меньшей продолжительностью процесса осернения и стоимостью.

Сульфидирование осуществляют либо вне технологической установки за счет предварительной подпитки сероорганическими соединениями (предсульфидирование), либо непосредственно в реакторе установок гидрогенизационных процессов [4].

7.2. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

История развития катализаторов гидрокрекинга связана с переработкой угольного сырья (деструктивная гидрогенизация) и гидроблагораживанием нефтяных дистиллятных фракций.

Процесс гидрокрекинга углеводородов представляет собой совокупность ряда параллельных и последовательно протекающих реакций: расщепления высокомолекулярных углеводородов, гидрирования продуктов расщепления, гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов, поэтому катализаторы гидрокрекинга должны обладать гидрирующей и кислотной функциями. Процесс гидрокрекинга нефтяных дистиллятов проводят на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующе-расщепляющими свойствами [10].

Материальный баланс и качество продуктов в значительной степени зависят от свойств катализатора. В зависимости от целевого назначения процесса применяют катализаторы с преобладанием или гидрирующей, или крекирующей функции. При этом образуются продукты легкого или глубокого гидрокрекинга.

К промышленным гидрогенизационным катализаторам предъявляют следующие основные требования: стабильность активности, селективность действия, термическая стабильность, устойчивость к действию контактных ядов, способность к регенерации без заметного снижения активности. Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга



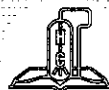
весьма широк. Обычно эти катализаторы состоят из следующих трех компонентов: кислотного, дегидрогидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру. В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галогены. Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами: они активны как в реакциях гидрирования-дегидрирования (гемолитических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероатомных соединений нефтяного сырья. Однако каталитическая активность молибдена и вольфрама недостаточна для разрыва углерод-углеродных связей. Поэтому для осуществления реакций крекинга углеводородов необходимо наличие кислотного компонента. Следовательно, катализаторы процессов гидрокрекинга являются по существу трифункциональными, а селективного гидрокрекинга – тетрафункциональными, если учесть их молекулярно-ситовые свойства. Если же кислотный компонент в катализаторах гидрокрекинга представлен цеолитсодержащим алюмосиликатом, следует учитывать и специфические крекирующие свойства составляющих кислотного компонента. Так, на алюмосиликате – крупнопористом носителе – в основном проходят реакции первичного неглубокого крекинга высокомолекулярных углеводородов сырья, в то время как на цеолите – реакции последующего более глубокого превращения с изомеризацией среднемолекулярных углеводородов. Таким образом, катализаторы гидрокрекинга можно отнести к полифункциональным [1,4,11,12].

Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняют кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, как правило, состоят из следующих основных компонентов [4]:

1) **Кислотного компонента:** аморфного (оксидно-сульфидного или металлосиликатного – алюмосиликаты, оксид алюминия) или кристаллического алюмосиликата (цеолитсодержащего), обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функции катализатора. В качестве кислотного компонента используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Содержание цеолита в катализаторе изменяется от 10 до 90%. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галогены;

2) **Металла или сочетания металлов** в восстановленной, оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляющую функции – $\text{Ni}(\text{Co})$ и $\text{Mo}(\text{W})$. В качестве гидрирующих компонентов катализаторов гидрокрекинга используют металлы платиновой группы в количестве 0,1-6,0 %, сочетание 2,0-10,0% никеля или 2,5-5% никеля (кобальта) и 5-15% молибдена (вольфрама) в сульфидной форме. Для активирования гидрирующей функции катализатора гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др.



3) **Связующего**, обеспечивающего механическую прочность и оказывающего влияние на формирование пористой структуры катализатора. Функции связующего часто выполняют кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Указанным требованиям отвечают катализаторы, содержащие оксиды и сульфиды элементов VI группы Периодической системы – хрома, молибдена, вольфрама. Их применяют на носителях и без них (например, сернистый вольфрам). Кроме того, широко используют более сложные композиции, включающие элементы VI и VIII групп Периодической системы, – хроматы и хромиты никеля, кобальта, железа; молибдаты кобальта, никеля и железа; вольфраматы никеля, кобальта, железа или же их соответствующие сульфопроизводные [6, 10, 11].

Сложные катализаторы, такие как алюмокобальтмолибденовые, обладают большей активностью, чем отдельные их составляющие (кобальтовый и молибденовый катализаторы). Одной из причин этого является их взаимное промотирование.

Наиболее эффективными в настоящее время считаются катализаторы на цеолитной основе, обладающие высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Именно применение цеолитсодержащих катализаторов способствовало быстрому развитию гидрокрекинга. Компонентами катализаторов этого типа служат цеолиты типа X, Y, L, морденит и др. Наибольшее значение приобрел цеолит типа Y как самый широкопористый из группы высококремнеземных цеолитов. Наиболее эффективны катализаторы на основе поливалентных форм (кадмий, кобальт, никель, цинк, РЗЭ) цеолита Y и смешанных катион-декатнированных форм.

Кроме того, цеолитсодержащие катализаторы в ряде случаев позволяют проводить процесс без предварительной очистки сырья от азотсодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,1% масс. азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов обуславливается более высокой концентрацией активных кислотных центров (бренstedовских) в кристаллической структуре, по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами.

Полифункциональные катализаторы гидрокрекинга с оптимальной гидрирующей функцией и высокой кислотной активностью обеспечивают [10]:

- 1) Небольшой выход легких парафинов $C_1 - C_3$;
- 2) Высокое содержание $i-C_4$ (до 70-80%) в бутановой фракции;
- 3) Высокое содержание изомеров (до 95%) во фракциях $C_5 - C_6$, что обеспечивает ИОЧ легкого бензина на уровне 86-87;
- 4) Содержание во фракции C_7+ до 50 % нафтеновых углеводородов (прекрасное сырье для риформинга);
- 5) Высокое содержание изопарафинов и низкое – бициклических ароматических углеводородов в керосиновых фракциях, что делает их высококачественным топливом для реактивных двигателей;
- 6) Низкое содержание ароматических углеводородов в дизельных фракциях, которые преимущественно состоят из производных циклопентана и имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания.



В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены, и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие как никель и ванадий:

– **Азотистые основания** – особенно вредны для аморфного алюмосиликатного носителя катализаторов;

– **Асфальтены**, полициклические ароматические углеводороды – увеличивают коксообразование и дезактивацию катализатора;

– **Металлы:** Ni, V, Fe – отлагаются безвозвратно на катализаторе, снижают его активность, способствуют коксообразованию.

Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлорганических соединений, как правило, проводят в две и более ступени. На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также деметаллизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностями.

Для получения бензина из тяжелых видов нефтяного сырья (прямогонные тяжелые газойли, вакуумные газойли, тяжелые газойли каталитического крекинга) используют катализаторы с высокой расщепляющей активностью, достаточной гидрирующей активностью по отношению к ароматическим углеводородам и стойкостью к отравлению сернистыми и азотистыми соединениями. Высокая расщепляющая активность достигается введением в состав катализаторов цеолитов типа фожазита, в частности поливалентных катионных форм цеолита Y, например P3ЭУ со степенью катионного замещения Na^+ 30-80%, или катион-декатионированных форм, например HMGY со степенью катионного обмена Na^+ на H^+ 45-60% и на Mg^{2+} 40-45%. Для усиления расщепляющей функции катализаторов в них вводят галогены, дополнительные оксидные добавки или проводят предварительное деалюминирование.

Катализаторы гидрокрекинга для производства средних дистиллятов должны обладать умеренными расщепляющими свойствами и высокой гидрирующей активностью, чтобы обеспечить получение качественных реактивных и дизельных топлив. Исследованиями ВНИИ НП [4,12] показано, что высокоэффективные и селективные катализаторы гидрокрекинга среднедистиллятного направления можно получить на основе гидросиликатов никеля, кобальта, магния и других металлов. Гидросиликаты металлов имеют сложную высокопористую структуру с высокой удельной поверхностью, обладающую люисовскими кислотными центрами. В настоящее время трудно отдать предпочтение тому или иному типу катализатора гидрокрекинга, выбор катализатора следует проводить с учетом технологии процесса, качества исходного сырья и требуемого ассортимента целевых продуктов. Сравнение каталитических свойств катализаторов гидрокрекинга вакуумных дистиллятов западно-сибирской нефти свидетельствует о том, что катализаторы с аморфными носителями несколько менее активны, но более селективны, чем катализаторы на основе цеолитов (табл. 7.1). Последние обеспечивают получение более высокого выхода среднедистиллятных фракций.



Таблица 7.1

**Активность (А) цеолитсодержащих и аморфных катализаторов
в процессе гидрокрекинга среднестиллятного направления
при давлении 15 МПа (числитель) и 5 МПа (знаменатель)**

Марка	Температура процесса Т, °С	Активность ката- лизаторов А, %	Выход фракции, % масс.	
			160-360°С	160-270°С
Цеолитсодержащие катализаторы				
ГК-8	380/420	86/80	55/61	32/29
ГКО-1	380/420	82/79	55/60	34/26
Зарубежные	380	82-90	50-56	17-37
Аморфные катализаторы				
ЛГК-29	380/420	53/59	48/55	12/13
ЛГК-23	380/420	58/68	52/62	14/15
Зарубежные	380	46-55	45-51	7-14
	420/420	65-90	59-62	20-39
		70-78	62-71	24-28

Основными промышленными катализаторами гидрокрекинга ваку-
умного газойля среднестиллятного направления являются никель-
(кобальт)-молибденовые (вольфрамовые) композиции. При выборе
состава и способа синтеза катализаторов гидрокрекинга этого типа исхо-
дят из базовых катализаторов гидроочистки тяжелого нефтяного сырья,
увеличивая их расщепляющие свойства по отношению к парафиновым
и нафтеновым углеводородам и сохраняя их эффективность в реакциях
гидроочистки и гидрирования. Эту задачу решают подбором типа, коли-
чества и способов введения модификаторов. В качестве последних ис-
пользуют добавки оксида кремния, аморфных алюмосиликатов, синтетических
цеолитов в декатионированной или поливалентной катионной
форме и галогенов.

Оптимальное содержание добавки SiO_2 в катализаторе определяется
видом сырья для процесса гидрокрекинга и изменяется в пределах от
25 до 60-70%. Введение в катализатор SiO_2 при гидрокрекинге тяжело-
го нефтяного сырья увеличивает в основном выход среднестиллятных
нефтепродуктов [4,11,12].

Содержание цеолита в носителе определяется назначением процесса
гидрокрекинга и составляет 30-60% при переработке тяжелых нефтяных
фракций с получением преимущественно бензина и 5-20% масс. для по-
лучения среднестиллятных фракций.

Содержание активных компонентов в цеолитсодержащих катализато-
рах гидрокрекинга составляет 20-25% для никельмолибденовых компо-
зиций или 20-40% масс. для никельвольфрамовых композиций.

Аморфные катализаторы обеспечивают большую селективность по
выходу среднестиллятных фракций и более высокую стабильность по
выходу и качеству продуктов в течение всего цикла работы, чем цео-
литсодержащие. В то же время на цеолитсодержащих катализаторах, по
сравнению с аморфными, одна и та же глубина конверсии достигается
при более низких температурах (на 20-50°С) или почти в два раза мень-
шем объеме катализатора.



Практически все перспективные процессы гидрокрекинга разработаны с использованием цеолитсодержащих катализаторов: DHC-8, HC-33, DHC-32, HC-26, DHC-20 (процесс «Unicracking»), S-753, S-703 («Shell»); HУС-642 («IFP»); ICR-126, ICR-136, ICR-139, ICR-142, ICR-147, ICR-150, ICR-210, ICR-220 («Shevron»), ГКО-1, АНМЦ-1 (ВНИИ НП) [4].

С целью предотвращения дезактивации цеолита в катализаторах гидрокрекинга сырье предварительно подвергают гидроочистке от сернистых, азотистых, смолистых и частично полициклических ароматических соединений в отдельном реакторе или части реактора гидрокрекинга на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторах, содержание оксидов гидрирующих металлов в которых составляет порядка 20% масс.: HC-K, HC-T, HC-P, HC-R («Unicracking»), S-424, S-434, S-444 («Shell»); ICR-132, ICR-134, ICR-154 («Shevron»); HR-343, HR-348 (ФИН); серии ТК-500, 600 (*Хальдор Топсе*); серии ГК (ВНИИ НП).

В процессе гидрокрекинга, направленном на получение реактивного топлива или сырья для производства масел, где требуется глубокое гидрирование ароматических углеводородов, на предварительной стадии предлагаются к использованию полифункциональные катализаторы гидроочистки-гидрирования: S-424 («Shell»), ТК-561 («Хальдор Топсе») или система катализаторов гидроочистки и гидрирования: ГП + НМГ (ВНИИ НП). Катализаторы гидрирования серии НМГ отличаются повышенным (до 70% масс.) содержанием гидрирующих металлов. Катализаторы, содержащие оксиды металлов VI и VIII групп, перед эксплуатацией подвергают сульфидированию [4].

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной деметаллизации и гидрообессериванию на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностями. Для этой цели в наибольшей степени подходят широкопористые катализаторы на основе модифицированного оксида алюминия, содержащего в ряде случаев добавки оксида кремния [10].

7.3. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКОНВЕРСИИ

Суспендированные наноразмерные катализаторы предлагается использовать в процессе гидрооблагораживания тяжелых фракций нефти, разработанном в Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева (ИНХС) РАН совместно с кафедрой технологии переработки нефти Российского государственного университета (РГУ) нефти и газа им. И.М. Губкина.

В предлагаемой технологии реализован принципиально новый подход к гидроконверсии тяжелых остатков различных нефтей на оригинальном катализаторе при низком давлении, позволяющий превращать тяжелый нефтяной остаток в синтетическую нефть, содержащую фракцию, выкипающую выше 520°C не более 5-10% масс., в которой концентрируются все металлы (V, Ni, Ca, Mg, и т.д.). Это позволяет создать совершенно новый тип нефтеперерабатывающего завода.

Суть процесса в том, что используется сформированный в реакционной среде катализатор с диаметром частиц существенно меньшим, чем



диаметр асфальтена. Для этой цели используется мелко диспергированная в исходном сырье эмульсия каталитического комплекса, содержащая водорастворимые соли металлов VI-VIII групп.

При вводе смеси сырья с прекурсором катализатора и водородом в зону высокой температуры в результате микровзрывов капель мелко-дисперсной эмульсии осуществляется дальнейшее измельчение и распределение катализатора в объеме сырья. Образуются микрочастицы меньше среднего размера асфальтенов, содержащихся в нефтяных остатках. Среднестатистический размер микрочастиц 40-50 Å, что соизмеримо со средним размером молекул сырья [50-70 Å]. Следовательно, на каждую молекулу сырья приходится 1,5-2,0 микрочастиц катализатора. Это обстоятельство приводит к разработке совершенно нового типа катализа, так как каталитическая система образуется непосредственно в реакционном объеме и обеспечивает подвод водорода практически к каждому осколку молекул. Последнее способствует существенному снижению давления в зоне реакции, необходимого для подвода водорода [13].

В качестве сырья процесса могут быть использованы практически любые нефтяные остатки, независимо от содержания в них серы, металлогорганических и асфальто-смолистых соединений. В зависимости от решаемой задачи в процессе может быть достигнута высокая конверсия исходного сырья (80-95 %) при давлении 7,0 МПа и температуре до 450 °C и соотношении водород/сырье 500-1500 нм³/м³, или невысокая, до 30% с получением в качестве основного продукта малосернистого компонента котельного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М: Химия, 1971. – 352 с.
2. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
3. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – 3-изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 344 с., ил.
4. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Издательство «Техника», 2001. – 384 с.
5. Ткачев С.М., Корж А.Ф. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций. Часть 1.
6. Мейерс Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р.А. Мейерс и др.]; под.ред. О.Ф. Глазевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
7. Ахметов С.А. Технологии глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
8. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа. Часть 2. Учебное пособие. – Уфа: УГНТУ, 1997. – 304 с.
9. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов – 4-е изд., стереотип-М.: ИД Альянс, 2011. – 328 с.



10. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. – 334 с

11. Х. Анчита, Дж. Спейт (ред.). переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ./[Х. Анчита и др.]; под. ред. О.Ф.Глаголевой. – СПб.:ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с., ил.

12. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М.: – 2010. – 389 с.

13. Кадиева М.Х. «Формирование и свойства системы «наночастицы катализатора-углеводородная среда» для гидроконверсии высокомолекулярных компонентов нефтей». Диссертация на соиск. ученой степени к.х.н. (на правах рукописи). – М., 2011. – 176 с.



ГЛАВА 8. ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ВАРИАНТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РОССИИ

Ниже приведен ряд примеров реализации гидрогенизационных процессов на НПЗ России, свидетельствующий о высоком достигнутом уровне используемых технологий.

8.1. ГЛУБОКАЯ ГИДРООЧИСТКА СМЕСИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И ДИСТИЛЛЯТА КОКСОВАНИЯ [1]

В ОАО «Комсомольский НПЗ» (г. Комсомольск-на-Амуре), НК «Роснефть» освоена установка гидроочистки-деароматизации смесового сырья, позволяющая получать содержание серы в очищенном продукте менее 10 ppm (Евро-5). Тендер на разработку рабочего проекта и строительство установки «под ключ» выиграла ОАО «НПК Кедр-89». Разработка технологии выполнена компанией «ABB Lummus Global».

Компания «ABB Lummus Global» использовала в базовом проекте установки глубокой гидроочистки дизельного топлива технологию «SynSat», оптимальную для глубокого обессеривания, деароматизации и снижения температуры застывания топлива. Достижение поставленных целей обеспечивается трехступенчатой реакторной схемой, с различными в каждом реакторе катализаторами фирмы «Criterion Catalyst».

В прямоточном реакторе первой ступени происходят глубокое обессеривание, удаление азотсодержащих соединений из сырья и насыщение олефинов водородом. По высоте реактора расположены четыре слоя катализатора. Давление водорода – не менее 4,5 МПа, температура на входе 336-354°C, длительность цикла – 24 мес. (табл.8.1).

Реакторы второй и третьей ступеней – противоточного типа. В реакторе второй ступени обеспечивается гидродеароматизация углеводородов дизельного топлива при давлении водорода не менее 5,0 МПа, температуре 235-256°C. В реакторе третьей ступени достигается снижение температуры застывания дизельного топлива за счет каталитической депарафинизации при парциальном давлении водорода 6,2 МПа и температуре в начале цикла 305°C. Этот реактор эксплуатируется в зимнее время, летом он байпасируется.

При разработке проектной документации установки была поставлена задача минимизации ее габаритов, чтобы обеспечить размещение последующих технологических объектов.

Таблица 8.1

**Технологические параметры процесса
гидроочистки-деароматизации дизельного дистилята**

Параметры	Реактор	
	Первой ступени	Второй ступени
Давление на входе, МПа	4,5-5,7	5,0
Температура, °C		
На входе	336-354	235-238
На выходе	311-332	256



Перепад давления в реакторе, МПа	0,15-0,16	0,04
Концентрация водорода в ВСГ на входе в реактор, % (об.)	89-90	89-90
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³	300-320	-

Примечание. Реактор третьей ступени в период получения летнего дизельного топлива не используется.

Принципиальная схема установки гидроочистки приведена на рис. 8.1. Сырьем установки является смесь прямогонной фракции дизельного топлива, легкого газойля коксования и нефти коксования. Прямогонная фракция дизельного топлива из промпарка подается насосами в сырьевую емкость 1. В нагнетательный трубопровод подаются также нефтя и легкий газойль коксования. Из емкости сырье направляется насосами в тройник смешения с циркулирующим ВСГ, подаваемым компрессором 12, а затем – в теплообменник 2, где нагревается теплом газопродуктовой смеси, выходящей из реактора 4 первой ступени гидроочистки.

После теплообменников газосырьевая смесь направляется в печь 3, а затем в реактор 4, в котором на четырех слоях катализатора (типа SC-17/SC-37/SC-11/SC-37) происходят экзотермические реакции гидрообессеривания и гидроденитрогенизации.

После реактора 4 охлажденная в теплообменниках газопродуктовая смесь поступает в колонну 5 для отпарки растворенных сероводорода и аммиака, являющихся ядами для катализатора второй ступени. Для более полного удаления сероводорода и аммиака вниз колонны 5 подается циркулирующий ВСГ. Снизу этой колонны гидрогенизат подается насосом через теплообменник 2, где нагревается теплом газопродуктовой смеси, в реактор 6 второй ступени гидроочистки.

Этот реактор – с одним слоем катализатора. Он предназначен для гидродеароматизации – снижения содержания ароматических углеводородов в дизельном топливе. Жидкий гидрогенизат из реактора второй ступени в зимний период направляется через теплообменник 2 в реактор 7 третьей ступени, в летний период – через теплообменник 2 в горячий сепаратор 14 высокого давления.

Реактор 7 третьей ступени гидроочистки предназначен для процесса гидродепарафинизации – снижения температуры застывания дизельного топлива. Гидроочищенное дизельное топливо из теплообменника 2 поступает в горячий сепаратор 14 высокого давления для отделения жидкости от газов и паров. Выделившиеся пары и газы объединяются с отдувочными газами колонны 5, реакторов 6 и 7 и подаются на разделение в холодный сепаратор 15 высокого давления.

Жидкие углеводороды из сепаратора 14 перетекают в горячий сепаратор 16 низкого давления. Пары углеводородов из холодного сепаратора 15 поступают в аминовый абсорбер 13 высокого давления для очистки от сероводорода.

Очищенный от сероводорода циркулирующий ВСГ сверху абсорбера 13 через сепаратор 8 поступает в циркуляционный компрессор 12. Жидкие углеводороды из сепаратора 16 подогреваются в теплообменнике и поступают во фракционирующую колонну 18 для отгонки легких угле-

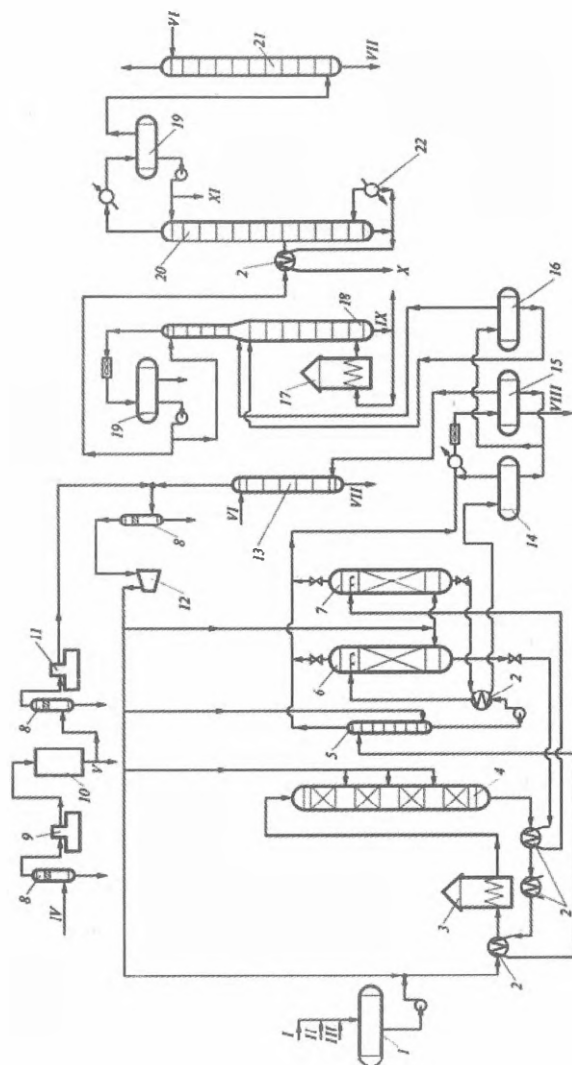


Рис. 8.1. Принципиальная схема установки глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива:

- 1 – сырьевая емкость; 2 – теплообменник; 3 – печь нагрева сырья; 4, 6, 7 – реакторы соответственно первой, второй и третьей ступеней; 5 – колонна отдувки сероводорода; 8 – сепаратор; 9, 11 – дожимные компрессоры соответственно первой и второй ступеней; 10 – блок концентрирования водорода; 12 – циркуляционный компрессор ВСГ; 13, 21 – абсорберы аммиака соответственно высокого и низкого давления; 14, 16 – горячие сепараторы соответственно высокого и низкого давления; 15 – холодный сепаратор высокого давления; 17 – нагревательная печь горячей струи колонны фракционирования; 18 – колонна фракционирования; 19 – рефлюксная емкость; 20 – стабилизатор; 22 – ребойлер стабилизатора;
- I, II – соответственно нефтя и легкий газойль с блока замедленного коксования;
- III – фракция дизельного топлива с установки АВТ; IV – ВСГ с установки риформинга; V – сдувка ВСГ в топливную сеть;
- VI, VII – соответственно регенерированный и насыщенный раствор МДЭА (монодиэтиламина);
- VIII – кислая вода; IX – гидроочищенное дизельное топливо; X – стабильная нефть; XI – сжиженный газ.



водородов. Пары нестабильной нефти, отводимые сверху колонны 18, охлаждаются, частично конденсируются в воздушных конденсаторах-холодильниках, а затем поступают в рефлюксную емкость 19.

Балансовое количество нефти из емкости 19 насосом через подогреватель 2 подается в стабилизатор 20, пары из которого поступают на очистку от сероводорода в аминовый абсорбер 21 низкого давления.

Для подвода тепла в куб фракционирующей колонны 18 часть кубового продукта нагревается в печи 17. Балансовое количество дизельного топлива из куба колонны 18 через ребойлер 22, теплообменник 2, парогенератор и концевой воздушный холодильник с температурой 50°C откачивается в парк.

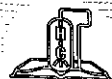
Пары верхнего продукта стабилизатора 20 – сжиженный углеводородный газ – охлаждаются, конденсируются и поступают в рефлюксную емкость 19, откуда несконденсировавшиеся газы сбрасываются на очистку в аминовый абсорбер 21 низкого давления. Стабильная нефть из стабилизатора 20 через теплообменник 2 и воздушный холодильник выводится в товарный парк.

Подпиточный ВСГ с установки риформинга через сепаратор 8 поступает в компрессор 9. Сжатый ВСГ после первой ступени компрессора поступает в блок 10 концентрирования водорода. Очищенный водород (99,2% об.) из блока 10 поступает в компрессор второй ступени и далее – в реакторы второй и третьей ступеней.

Фактическое качество гидроочищенного дизельного топлива приведено ниже. Представленные данные свидетельствуют о глубокой степени облагораживания исходного сырья.

Содержание серы, ppm	5-7,5
Температура, °C	
вспышки (в закрытом тигле)	66-78
Застывания	-15
Выкипания 95%	358-360
Содержание ароматических углеводородов	
Общее, % (об.)	2,7-8,0
полициклических, % (масс.)	0,36-0,49
Цетановое число	56-62
Плотность при 15°C, кг/м³	840-845
Температура застывания, °C	
для летнего вида	-10
для зимнего вида	-45

Таким образом, введенная в эксплуатацию современная установка глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива обеспечивает требуемое его качество с широкой перспективой дальнейшего улучшения.



8.2. СОВМЕСТНАЯ ГИДРООЧИСТКА БЕНЗИНА ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КОКСОВАНИЯ В СМЕСИ С ПРЯМОГОНЫМ ДИЗЕЛЬНЫМ ДИСТИЛЛЯТОМ [2]

В ОАО «Ангарская НХК» проверена технология гидроочистки смеси бензина коксования – содержание серы – 0,55% масс., йодное число – 82 г йода/100 г – и прямогонной дизельной фракции типичной западносибирской нефти (содержание серы 0,9% масс., йодное число – 5 г йода/100 г). Гидроочистке подвергали смесь указанных продуктов в соотношении 1:30; 1:9; 1:5; 1:3 на установке Л-24-6. Качество исходных смесей охарактеризовано в таблице 9.2. Очевидно, что с уменьшением содержания в смеси дизельной фракции закономерно снижается плотность продукта, содержание серы и возрастает йодное число.

Гидроочистка смесей осуществлялась при следующих условиях: температура 360°C; давление 4 МПа; объемная скорость подачи сырья 3 ч⁻¹; соотношение водородсодержащий газ/сырье 300 нм³/м³.

Качество бензина после гидроочистки и отделения его от дизельного топлива свидетельствует о глубоком протекании реакций гидрогенолиза – содержание серы в бензине снизилось от 0,55% масс. до 0,02-0,03% масс. йодное число уменьшилось от 82 до 2-3 г йода/100 г, октановое число – от 61 до 42-45 м.м.

Таблица 8.2

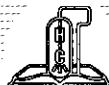
**Качество исходного сырья и облагороженных продуктов
после первой стадии процесса гидроочистки**

Наименование	Бензин термического крекинга	Дизельное топливо прямогонное	Смесь бензина термического крекинга и прямогонного дизельного топлива в соотношении, % масс.				Гидроочищенный бензин после отгона из смеси с дизельным топливом, % масс.			
			1:30	1:9	1:5	1:3	1:30	1:9	1:5	1:3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	752	838	836	829	823	816	741	739	740	741
Фракционный состав, «С»:										
н.к.	55	191	168	110	88	76	38	36	38	37
10%	67	—	—	—	—	—	62	61	60	63
50%	118	232	229	214	210	198	117	118	116	116
90%	152	—	—	—	—	—	152	152	150	149
к.к.	174	349	350	348	349	347	177	178	176	176
Йодное число, г йода на 100 г топлива	82	До 5	7,9	14,5	19,0	25,7	2,0	2,0	3,0	3,0
Октановое число, м.м.	61		—	—	—	—	42	45	44	45
Содержание серы, % масс.	0,55	0,90	0,89	0,85	0,83	0,81	0,03	0,03	0,02	0,02



Таблица 8.3
Качество сырья и обогороженных продуктов после второй стадии процесса гидроочистки.

Наименование	Бензин после первой стадии гидроочистки	Бензин прямой перегонки	Смесь бензина первой стадии гидроочистки с бензином прямой перегонки в соотношении, % масс.				Бензин после второй стадии гидроочистки, % масс.			
			1:18	1:5	1:2,5	1:1,5	1:18	1:5	1:2,5	1:1,5
Плотность при 20°C, кг/м³	740	764	764	760	757	754	761	752	745	739
Фракционный состав, °C: н.к. 10% 90% к. к.	38	95	90	87	50	44	38	40	39	38
	62	105	102	96	88	72	95	86	81	65
	152	160	158	156	155	156	156	155	154	152
	177	178	177	177	178	178	175	177	177	176
Иодное число, г иода на 100 г топлива	3,0	1,0	1	1,3	1,6	1,8	Отсутствие			
Октановое число, м.м.	42	40	40	41	41	41	41	40	41	40
Содержание серы, % масс	0,03	0,04	0,040	0,038	0,035	0,034	Менее 0,00005	Менее 0,00005	Менее 0,0001	Менее 0,0001



Качество гидроочищенного дизельного топлива практически не зависело от содержания в исходной смеси вторичного бензина: остаточное содержание серы составляло около 0,16% масс., йодное число 2-3 г йода/100 г, цетановое число 45-46.

Полученный при гидроочистке бензин (табл. 8.3) подвергали смешению с прямогонным бензином в разных соотношениях, и смесь направляли на дополнительную гидроочистку при условиях, характерных для блока предварительной гидроочистки установки риформинга (давление 3 МПа, температура 350°C, объемная скорость подачи сырья 5 ч⁻¹, соотношение ВСГ/сырье 100:1).

Гидрогенизат после стабилизации от углеводородных газов отличался весьма низким содержанием серы (менее 0,5 ppm) и отсутствием непредельных углеводородов. Это позволило рекомендовать бензиновую фракцию, полученную данным способом, в качестве сырья для процесса каталитического риформинга.

Указанная технология может быть реализована в промышленности после проведения реконструкции системы стабилизации гидрогенизата на типовой установке гидроочистки – монтаже дополнительной ректификационной колонны для четкого разделения бензиновой и дизельной фракции.

В случае же добавки к прямогонному дизельному дистилляту не более 10-15% масс. вторичного бензина показана возможность реализации указанной технологии без существенной реконструкции узла стабилизации установки гидроочистки.

Бензин термического крекинга подавали без контакта с воздухом (на проток) на вход сырья установок гидроочистки. Смешение бензина и дизельного топлива осуществляли в трубе перед сырьевым насосом установки (содержание вторичного бензина в смеси составляло 10-15% масс.).

Гидрогенизат подвергался разделению в колонне стабилизации установки гидроочистки, после чего бензин-отгон для лучшего регулирования температур начала и конца кипения подавался на установку первичной перегонки нефти, где выделялся совместно с прямогонным бензином и направлялся затем на установку каталитического риформинга Л-35-11-300. Процесс гидроочистки осуществляли в следующих условиях: давление 3,3 МПа, объемная скорость подачи сырья 3-4 ч⁻¹.

Смесь бензина-отгона и прямогонного бензина соответствовала требованиям к сырью установок каталитического риформинга: содержание серы 0,04-0,05% масс.; йодное число 2-3 г йода/100 г; пределы кипения 85-170°C.

Была подтверждена пригодность данной смеси к переработке на установке каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой. Показатели по качеству конечного продукта и технологическому режиму риформинга не отличались от варианта обработки чистого прямогонного бензина. Разработанная технология положена в основу при обосновании схемы обогащения бензинов термических процессов в ОАО «Ангарская НКХ». Типичный материальный баланс гидроочистки смесового сырья охарактеризован в таблице 8.4.



Таблица 8.4

Материальный баланс гидроочистки смесового сырья

Наименование	Вариант	
	1	2
Поступило, % масс.:		
бензин	15,0	30,0
дизельный дистиллят	85,0	70,0
водород (100% на реакцию)	0,6	0,8
Итого:	100,6	100,8
Получено, % масс.:		
сероводород + аммиак	0,7	0,8
углеводородные газы	1,2	1,5
бензин-отгон	16,6	35,0
дизельное топливо	81,6	63,0
потери	0,5	0,5
Итого:	100,6	100,8

8.3. «МЯГКИЙ» ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ [3]

В ОАО «ВНИИ НП» была предложена эффективная модификация этого процесса, предусматривающая использование двухстадийной технологии, т.е. применение последовательно гидроочистки сырья (I стадия) и затем – собственно гидрокрекинга – (II стадия). Реализация такой технологии осуществлена на Мозырском НПЗ (Р. Беларусь). Процесс осуществлен в трех последовательно расположенных реакторах, загруженных соответственно катализаторами гидроочистки отечественного производства, ГП-534 (реактор Р-901), НМГ-70 (реактор Р-902) и цеолитсодержащим катализатором гидрокрекинга ГКО-1 (реактор Р-903).

Гидроочистка осуществляется при температурах 360-420 °С, гидрокрекинга – при температурах 380-425 °С. Давление водорода не превышает 5,6 МПа, объемная скорость подачи сырья составляет 0,55-0,68 час⁻¹ (таблица 8.5). При переработке вакуумного дистиллята (содержание серы 1,25-1,60% масс., азота – 0,07-0,09% масс., никеля и ванадия суммарно менее – 0,5 г/т, коксуемость 0,08-0,15% масс.) получено 34-40% масс. компонента дизельного топлива (таблица 8.6). Этот продукт характеризуется содержанием серы 0,04-0,05% масс., однако его температура застывания (-1 ÷ -4°С) и фракционный состав (50% выкипания соответствует 295-300°С) не позволяют использовать данный дистиллят непосредственно в качестве товарного дизельного топлива (а только после разбавления легкокипящими фракциями или дополнительной деструктивной гидроочистки).

Остаток гидрокрекинга (фракция 360°С-к.к.) содержит 0,09-0,12% масс. серы, 0,03-0,06% масс. азота, характеризуется коксуемостью 0,10-0,12% масс., что указывает на возможность его использования как высококачественного сырья каталитического крекинга или малосернистого компонента котельного топлива (табл. 8.7).

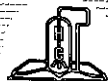


Таблица 8.5

Технологические параметры процесса «мягкого» гидрокрекинга

Наименование	Проект	Фактически
Давление общее, МПа	5,7-6,1	5,6
Температура на входе: начало/конец цикла, °С	360-380/390-420	385-395/415-425
Температура на выходе: начало/конец цикла, °С	385-405/415-440	395-400/420-425
Общая объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,61	0,55 (0,68)
Расход циркулирующего ВСГ, м ³ /ч	44000	33000
Концентрация водорода в ВСГ, % об.	80	90

Таблица 8.6

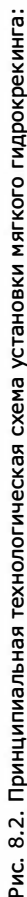
Материальный баланс процесса «мягкого» гидрокрекинга

Наименование	Фактически	
	I	II
	%	%
Поступило:		
Вакуумный дистиллят	100	100
ВСГ из секции каталитического риформинга	1,23	1,32
Итого:	101,23	101,32
Получено:		
Сероводород	1,43	1,4
Аммиак	0,07	0,07
Углеродородный газ (C ₁ -C ₄)	0,58	0,56
Бензин-отгон	4,21	2,42
Дизельное топливо	34,0	40,30
Остаток	59,29	54,9
Потери	1,0	1,0
Отдуваемый ВСГ (в топливную сеть)	0,65	0,67
Итого:	101,23	101,32

Таблица 8.7

Качество продуктов «мягкого» гидрокрекинга

Показатели	Бензин (фр.н.к.- 180°С)	Дизельное топливо (фр. 180-360°С)	Остаток (фр.>360°С)
Плотность, ρ ₂₀ ⁴	745-770	864-872	880-882
Фракционный состав, °С:			
н.к.	39-41	211-220	345-351
10%	86-90	239-251	360-372
50%,	122-128	295-312	397-405
90%	154-159	350-352	465-485
к. к.	163-168	360	486-500
Выход, % об.	96-98	82-94	96
Содержание серы, % масс.	0,07-0,1	0,04-0,05	0,09-0,12



1 – реакторы; 2 – печь нагрева газосырьевой смеси; 3 – теплообменники; 4 – сепаратор высокого давления; 5 – воздушные холодильники; 6 – конденсаторы; 7 – колонка стабилизации; 8 – емкости орошения; 9 – печь нагрева колонны стабилизации; 10 – колонна ректификации; 11 – стриппинг;

12 – циркуляционный компрессор.

Потоки: I – сырье; II – свежий ВСГ; III – циркулирующий ВСГ; IV – нестабильный гидрогенизат;

VI – головная стабилизация; VII – стабильный гидрогенизат; VIII – бензиновая фракция; IX – дизельная фракция; X – остаток выше 360°C; XI – ВСГ на очистку; XII – очищенный ВСГ.

IX – дизельная фракция; X – остаток выше 360°C; XI – ВСГ на очистку; XII – очищенный ВСГ.



Продолжение таблицы 8.7

Температура застывания, °С	—	-1÷-4	26-32
Температура вспышки, °С	—	106	186-198
Йодное число, г I 2/100 г	1,2	2,1	0,9-1,2
Содержание азота, % масс.	—	—	0,03-0,06
Коксуемость, % масс.	—	—	0,1-0,12
Теплота сгорания, низшая, кДж/кг	—	—	42395
Цетановое число	—	44	—

Схема процесса «мягкого» гидрокрекинга представлена на рис.8.2.

Более высокий выход дизельного топлива (до 70% масс.) обеспечивается при варианте гидрокрекинга, разработанном ВНИИ НП и реализованном на НПЗ в г.Плоешти (Румыния) при давлении водорода 10 МПа.

В этом процессе осуществляется безостаточная переработка вакуумного дистиллята в зимнее дизельное топливо с использованием двухстадийной технологии (I – стадия на аморфном алюмоникельмолибденовом катализаторе, II стадия – на цеолитсодержащем катализаторе).

Процесс «мягкого» гидрокрекинга может быть реализован на имеющемся оборудовании установок гидроочистки. Однако более целесообразно создание нового поколения подобных установок, рассчитанных на давление 7-10 МПа.

8.4. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ [4,5]

Процесс каталитической депарафинизации дизельных дистиллятов с получением низкозастывающих сортов дизельных топлив реализован на комплексе ЛКС 35-64 (секция 200) Сургутского завода стабилизации конденсата (разработка ОАО «ВНИИ НП»).

В процессе используется катализатор СГК-1, выработанный на ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». В настоящее время катализатор эксплуатируется около 8 лет, обеспечивая достижение требуемых показателей качества дизельного дистиллята.

Проект установки выполнен ОАО «Ленгипронефтехим». В первые два реактора установки (P-201 и P-202) загружен катализатор СГК-1, в третий по ходу сырья реактор (P-203) загружен катализатор гидрообессеривания КГУ-95 (рис. 8.3). Процесс каталитической депарафинизации осуществляется при следующих технологических параметрах:

Давление, МПа.....	3,6-3,8
Температура, °С.....	325-350
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	0,77-1,20
Кратность циркуляции ВСГ/сырье, нм ³ /м ³	700-950
Концентрация водорода в ВСГ, об.%	более 80

В качестве сырья используется дизельная фракция газоконденсатного происхождения (средние пределы выкипания 140-340°C, содержание

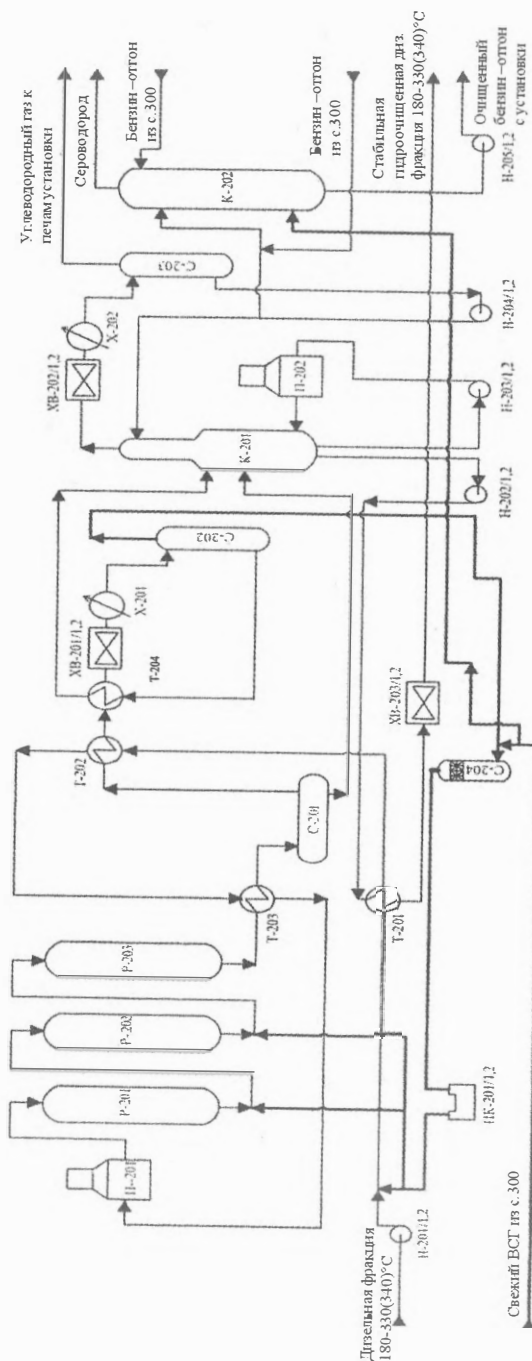
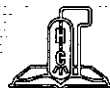


Рис. 8.3. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки и каталитической депарафинизации ЛКС 35-64 Сургутского ЗСК.



серы – 0,03 % масс., температура застывания – минус 15°C, температура помутнения – минус 10°C, вязкость кинематическая при 20°C – 3,6 мм²/с плотность при 20°C – 828 кг/м³).

В 2009 г. была осуществлена окислительная газозоудушная регенерация катализатора СГК-1, после чего катализатор продолжил свою работу. В ходе эксплуатации катализатора в течение 2004-2011 г.г. осуществлялось постепенное повышение температуры процесса (от 325 – 335 °C до 340 – 350 °C), что диктовалось необходимостью углубления реакций депарафинизации для более значительного снижения температур застывания и помутнения целевого продукта. При этом в относительно широких пределах менялась объемная скорость подачи сырья: от 0,77 до 1,20 час⁻¹. В период 2010 – 2011 г. этот показатель был увеличен до значения 1,0 – 1,20 час⁻¹. Давление водорода в системе (3,6 – 3,8 МПа), а также концентрация водорода в водородсодержащем газе (более 80 % об.) поддерживались практически на постоянном уровне. Что касается соотношения циркулирующего водородсодержащего газа к сырью, то этот показатель составлял в среднем 850-950 нм³/м³, но в период 2010-2011 гг. был понижен до 650 – 750 нм³/м³.

Основные результаты эксплуатации катализатора СГК-1 суммированы в таблице 8.8. Из представленных данных следует, что за период 2004-2011 г.г. катализатор СГК-1 обеспечивал требуемое снижение температур застывания и помутнения исходного сырья. Причем в начальный период работы (2004-2005 гг.) депрессия температуры застывания составляла 14°C, в период 2006-2008 гг. вследствие повышения температуры процесса она достигала в среднем 23°C, а в период 2009-2011 гг. – 29°C. Одновременно несколько уменьшался выход целевой фракции: если в начальный период работы катализатора он достигал 86,0% масс. на сырье, то к 2010-2011 гг. эта величина снизилась до 85,2% масс. Указанные результаты позволяли на секции 200 (в сочетании с гидроочисткой) устойчиво вырабатывать дизельное топливо по ГОСТ 305-82.

На основе катализатора, полученного в процессе каталитической депарафинизации, была обеспечена возможность производства дизельного топлива по ГОСТ 52368-2005 (ЕН 590:2004) – путем смешения с гидроочищенной керосиновой фракцией (при добавлении цетаноповышающей и смазывающей присадок). Качество полученного дизельного топлива приведено в таблице 8.9.

Таблица 8.8

Средние показатели эксплуатации секции 200 комплекса ЛКС 35-64 (соотношение ВСГ/сырье – 700-950 нм³/м³, давление 3,6-3,8 МПа)

Годы	Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	Температура реакции, °C	Выход целевой фракции, % масс.	Температура застывания, °C			Температура помутнения, °C		
				Сырье	Продукт	Разница температур	Сырье	Продукт	Разница температур
2004-2005	0,91-0,94	325-335	86,0	-21	-35	14	-13	-28	15
2006-2008	0,77-0,84	335-340	85,5	-17	-40	23	-10	-35	25
2009-2011	1,00-1,20	340-350	85,2	-13	-42	29	-8	-38	30

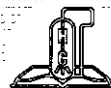


Таблица 8.9

**Качество дизельного топлива, полученного
в процессе каталитической депарафинизации**

Наименование показателей	Ед. изм.	Норма ЕН 590 4 класс вид III	Дизельное топливо
Плотность при 20°C	кг/м ³	-	819,1
Плотность при 15°C	кг/м ³	800-840	822,9
Фракционный состав:	°C	-	
н.к.		-	161
10%		-	184
50%		-	221
90%		-	290
95%		(не выше 340)	308
96%		-	314
98%		-	-
Температура вспышки	°C	выше 55	57
Вязкость кинематическая при 20°C	мм ² /с	-	2,47
Вязкость кинематическая при 40°C	мм ² /с	1,20-4,00	1,72
Температура помутнения	°C	не выше минус 34	минус 42
Предельная температура фильтро- емости	°C	не выше минус 44	минус 45
Цетановый индекс		не менее 43.0	44.3
Цетановое число	пункт	не менее 47.0	50
Фракционный состав: до температуры 180 °C до температуры 340 °C	% об.	не более 10 не менее 95	7,5 98
Содержание серы	ppm	не более 10	6,32
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов	%	не более 11	0,9
Коксуемость 10-% остатка разгонки	% масс.	не более 0,30	0,01
Зольность	% масс	не более 0,01	0
Содержание воды	мг/кг	не более 200	отс.
Общее загрязнение	мг/кг	не более 24	отс.
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°C)	единицы по шкале	класс 1	выдерж.
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °C	мкм	не более 460	338

Из показателей следует, что полученный продукт, полностью соответствует требованиям указанного ГОСТа (Евро-5).



ЛИТЕРАТУРА

- 1) Нападовский В.В., Ежов В.В. и др. Химия и технология топлив и масел. – 2006 г. – № 5. – С. 13.
- 2) Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Каминский Э.Ф. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998 – № 5. – С. 15.
- 3) Чаговец А.Н., Здобнов В.Н. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 11. С. 28.
- 4) Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А. Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 1. – С. 15.
- 5) Хавкин В.А., Гуляева Л.А. и др. Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 5 – С. 7.



ГЛАВА 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая промышленность России должна в ближайшие годы решить две сложные взаимосвязанные задачи:

- Существенно углубить переработку нефти за счет развития новых деструктивных процессов переработки вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков (с достижением глубины переработки к 2015 г. – 80%, к 2020 г. – 85%);

- Улучшить экологические и эксплуатационные характеристики моторных топлив за счет широкого освоения процессов, позволяющих организовать производство высокооктановых «экологически чистых» компонентов автобензинов, а также облагораживания средних нефтяных дистиллятов, в том числе полученных деструктивными процессами переработки остатков с выработкой глубоко очищенного дизельного топлива; последнее должно обеспечить переход на производство всех видов моторных топлив по стандарту Евро-4 с 2015 г. и Евро-5 с 2016 г.

Решение указанных задач возможно лишь на базе коренной модернизации отечественных НПЗ (строительство новых, современных установок, реконструкция действующих установок по переработке нефти), что требует значительных инвестиций.

Важнейшую роль как в углублении переработки нефти, так и в производстве моторных топлив современного уровня качества должны играть гидрогенизационные процессы: гидроочистка светлых дистиллятов, гидрокрекинг вакуумных дистиллятов, гидрогенизационная переработка нефтяных остатков.

Во всем мире наблюдается широкое развитие указанных процессов. Так мощности процесса гидроочистки различных дистиллятов занимали в мировой нефтепереработке следующие объемы (% от объема переработанной нефти): в 1995 г. – 33,1%, в 2000 г. – 34,5%, в 2005 г. – 50,1%, в 2010 г. – 51,6%. Соответственно мощности процесса гидрокрекинга составляли: в 1995 г. – 4,5%, в 2000 г. – 5,3%, 2005 г. – 5,7%, в 2010 г. – 6,2% от объема переработанной нефти.

В настоящее время суммарная мировая мощность процесса гидроочистки превысила 2000 млн. м³/год, процесса гидрокрекинга – 250 млн. м³/год.

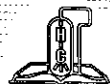
Подтверждается смелое предсказание академика В.Н. Ипатьева об ожидаемых высоких темпах развития гидрогенизационных процессов, высказанное еще в 30-х годах XX века.

Большие проблемы в области гидрогенизационных процессов стоят перед отечественной наукой. Необходимо разрабатывать новые эффективные технологии гидроочистки, гидрокрекинга дистиллятов, облагораживания нефтяных остатков, создавать современные катализаторы для этих процессов.

Необходимо так же воспрепятствовать утечке научных кадров в отраслевых институтах и исследовательских центрах.

Все известные в мире крупные нефтяные фирмы располагают исследовательскими центрами и тратят на исследования 5-8% от объема прибыли.

В России, к сожалению, финансирование научных исследований существенно ниже. Российская прикладная наука нуждается как в государ-

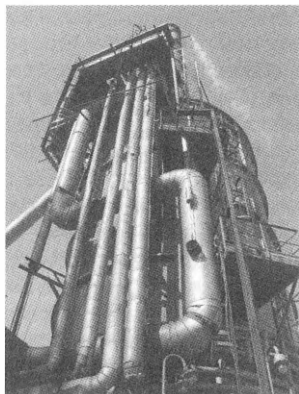


ственных заказах на проведение исследований, так и в инвестициях со стороны ведущих нефтяных компаний. Особого внимания требуют разработки, являющиеся конкурентоспособными по отношению к зарубежным техническим предложениям или уступающие им незначительно.

В этом случае необходим разумный протекционизм по отношению к отечественным разработкам.

Авторы призывают ведущие нефтяные компании России к активному сотрудничеству с ОАО «ВНИИ НП» и РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в деле модернизации отечественной нефтеперерабатывающей промышленности, доведении качества выпускаемых моторных топлив до уровня мировых стандартов.

Безусловно, технологии зарубежных фирм часто находятся на весьма высоком уровне и их привлечение на российские НПЗ тоже необходимо. Однако только квалифицированные отечественные научные кадры, собственные разработки достаточно высокого уровня дадут нашей нефтеперерабатывающей промышленности устойчивость и независимость.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМПЕРЕРАБОТКИ
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН



Башкортостан, 450065
г.Уфа, ул. Инициативная, 12
тел/факс: +7(347)**242-2511**
тел: +7(347)**243-3117**
факс/авт: +7(347)**243-3116**
e-mail: inhp@inhp.ru
telyashev@inhp.ru
<http://www.inhp.ru>



ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМПЕРЕРАБОТКИ
РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН



КОМПЛЕКСНЫЙ ИНЖИНИРИНГ:

- | | |
|------------------|---------------------------|
| ■ ИССЛЕДОВАНИЯ | ■ ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ |
| ■ РАЗРАБОТКИ | ■ АВТОРСКИЙ НАДЗОР |
| ■ ПРОЕКТИРОВАНИЕ | ■ СТРОИТЕЛЬСТВО |
| ■ КОМПЛЕКТАЦИЯ | ■ ПУСКО-НАЛАДОЧНЫЕ РАБОТЫ |

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТ:

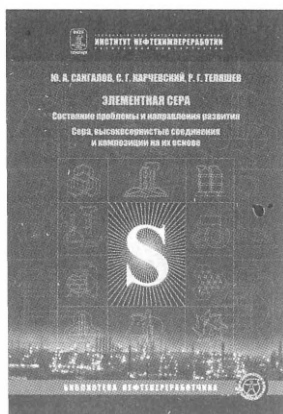
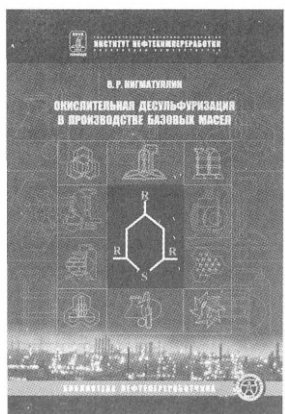
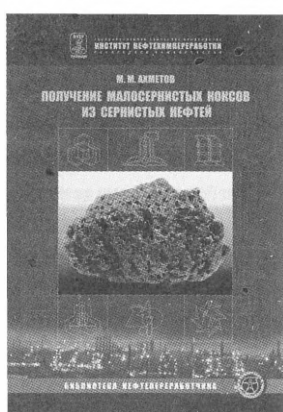
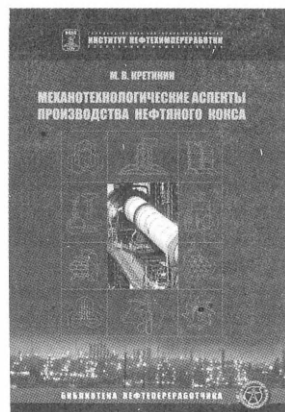
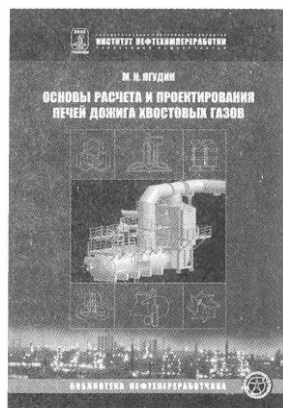
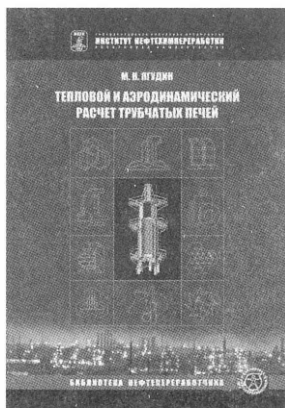
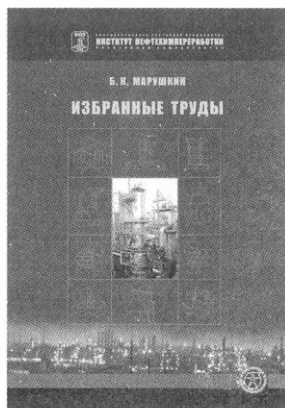
- Комплексные схемы переработки нефтей и газовых конденсатов;
- Подготовка нефти для транспортирования и переработки;
- Подготовка и рациональное использование попутного нефтяного газа;
- Ректификация нефтей, газовых конденсатов и их фракций;
- Малотоннажные комплексы переработки нефти;
- Каталитические процессы производства экологически чистых моторных топлив;
- Переработка нефтяных остатков:
 - ☑ замедленное кексование, висбрекинг, термокрекинг
 - ☑ производство битумов, битумных эмульсий, мастик
 - ☑ деасфальтизация и деметализация
 - ☑ производстве нефтяных пеков, спекающих добавок
- Прокаливание нефтяного кокса;
- Производство масел и смазок;
- Очистка газов и нефти от сернистых соединений;
- Переработка сероводорода в элементарную серу;
- Водоснабжение, водоотведение, очистка сточных вод и газовых выбросов;
- Переработка и утилизация нефтешламов;
- Проектирование полигонов захоронения промышленных отходов и твердых бытовых отходов (ТБО);
- Автоматизация технологических процессов.

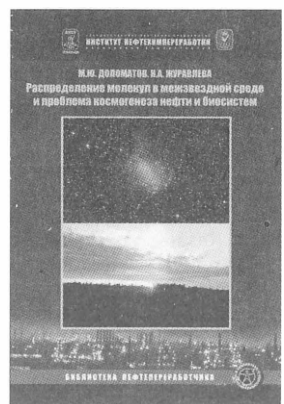
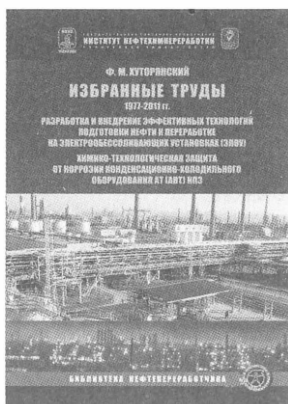
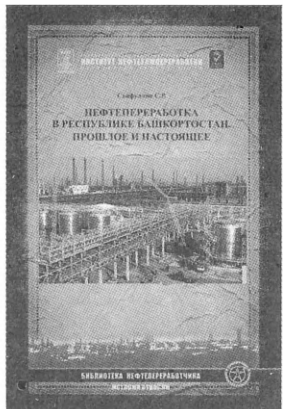
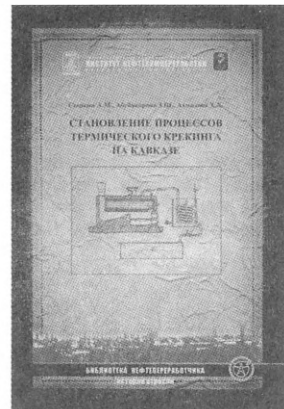
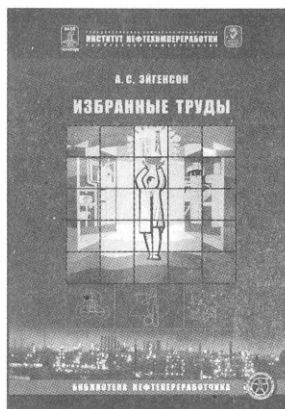
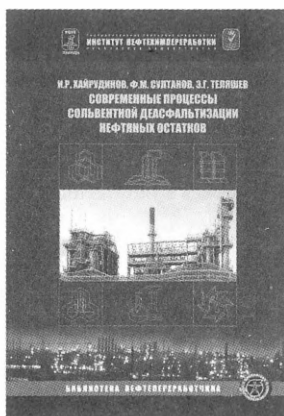
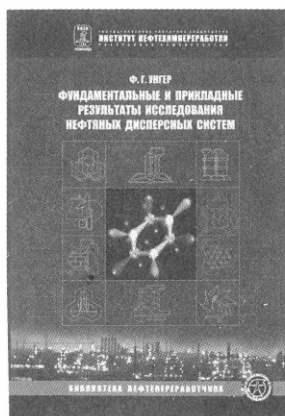
ОТ ИДЕИ ДО ГОТОВЫХ ОБЪЕКТОВ

450065, г. Уфа, ул. Инициативная, 12
тел./факс: /347/ 242-2511, 242-2473
факс/авт.: /347/243-3116, тел.: /347/243-3117
E-mail: inhp@inhp.ru, telyashev@inhp.ru
<http://www.inhp.ru>

<http://chemistry-chemists.com>

Изданы учебники из серии «Библиотека нефтепереработчика»





Хавкин В.А, Чернышева Е.А., Гуляева Л.А.
«Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив»

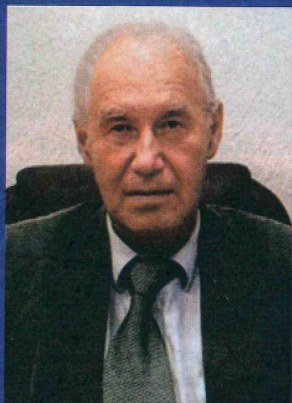
Серия «Библиотека нефтепереработчика»

Художественный редактор И.Г. Билялова
Корректор Э.Ф. Зартдинова
Компьютерная верстка Р.А. Нугаев

Подписано в печать с оригинал-макета 20.12.2013 г.
60х84 1/16. Бумага «колтас».
Гарнитура «Verdana». Печать офсетная.
Тираж 500 экз. Заказ В-02.

Издательство «ГУП Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан»
Россия, Башкортостан, 450065, г.Уфа, ул. Инициативная, 12
Тел.:(347)242-25-11

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал-макета
в типографии филиала ОАО «ТАТМЕДИА» ПИК «Идел-Пресс».
420066, г. Казань, ул. Декабристов, 2.
e-mail: idelpress@mail.ru



Всеволод Артурович Хавкин – академик РАЕН, профессор, доктор технических наук, Заслуженный изобретатель России, заместитель генерального директора ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»), лауреат премии Совета Министров СССР, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, лауреат премии имени академика И.М. Губкина. Автор – **330** научных трудов, в т.ч. 4 монографий, более 100 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Сфера научных интересов – производство моторных топлив, каталитические процессы переработки нефти, катализаторы нефтепереработки.



Елена Александровна Чернышева – кандидат химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой технологии переработки нефти Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. Автор более **100** научных трудов, в т.ч. 8 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Сфера научных интересов – гидрогенизационные процессы и катализаторы переработки нефтяного сырья, компаундирование нефтей и углеводородных фракций.



Людмила Алексеевна Гуляева – кандидат технических наук, заведующая лабораторией гидрогенизационных процессов нефтепереработки ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»), лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники. Автор **120** научных трудов, в т.ч. более 50 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Сфера научных интересов – гидрогенизационные процессы и катализаторы переработки нефти.