

УДК 665.777.4.66.094.173

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА С СУСПЕНДИРОВАННЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

© 2014 г. **Г.С. Мухтарова,
Х.Д. Ибрагимов,
В.М. Аббасов**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
НАН Азербайджана, г. Баку

Введение

Одним из главных направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности является углубление переработки нефти с вовлечением в переработку тяжелых нефтяных остатков.

Традиционные процессы гидрокрекинга являются наиболее эффективными процессами деструктивной переработки нефтяных остатков для увеличения производства высококачественных моторных топлив. Однако действующие процессы гидрокрекинга нефтяных остатков, позволяющие повышать глубину переработки нефти до 80–85 %, требуют предварительной подготовки сырья (вакуумная разгонка, гидрообессеривание, деметаллизация и деасфальтизация) и осуществляются, как правило, при давлении 20–30 МПа на дорогостоящих оборудовании и катализаторе [1, 2]. Какие-либо способы механического воздействия (ультразвук, магнитная обработка, механохимия) в случае процессов на нанесенных гетерогенных катализаторах не могут устранить диффузионные ограничения в порах, связанные с отравлением катализатора, адсорбционное торможение процесса содержащимися в нефтяных остатках асфальтенами и смолами, размеры молекул которых сравнимы с размерами пор катализатора на носителе [3].

Несмотря на многочисленные работы ведущих зарубежных фирм в этой области, до настоящего времени

не создано достаточно простой и эффективной технологии, позволяющей качественно перерабатывать нефтяные остатки в продукты для производства топливных фракций. В промышленном и полупромышленном масштабах освоен ряд процессов для безостаточной переработки тяжелого углеводородного сырья в дистиллятные продукты под давлением водорода 15–27 МПа. Известно 9 таких процессов [4–6]:

- феба-комби-крекинг (компания «Феба оль»),
- аурабон (компания ЮОП),
- кэнмет (министерство энергетики Канады),
- H-F-C (Национальный исследовательский институт ресурсов и охраны окружающей среды, Япония),
- Мо-коук (компания «Экссон»),
- Uniflex (компания ЮОП),
- LC-Fining (компания Chevron Lummus),
- H-Oil (компания Axens),
- технология ИНХС РАН.

Несомненный интерес представляет разработка технологии, позволяющей осуществлять глубокую гидроконверсию тяжелых нефтяных остатков при высоком давлении, используя специальные технологические приемы, в частности наноразмерные каталитические системы.

Диспергированные наноразмерные каталитические системы имеют целый ряд преимуществ перед нанесенными катализаторами, к ним относятся: устранение возможности образования участков перегрева и нарушения теплового режима, возможность переработки сырья очень низкого качества, обеспечение подвода активированного водорода практически к каждому осколку молекул остаточных фракций,

Мухтарова Г.С. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник.
Тел.: (99412) 490-24-76. E-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

Ибрагимов Х.Д. – д-р техн. наук, зав. лабораторией. Тел. тот же.
E-mail: ibragimov-khikmet@rambler.ru

Аббасов В.М. – академик, директор института. Тел. тот же.
E-mail: vagif_abbasov@hotmail.ru

ускорение протекания процессов гидрогенизации и использование всего активного металла благодаря отсутствию диффузионных ограничений по реагентам.

Целью данной работы является изучение процесса гидрогенизационной переработки гудрона при низком давлении с использованием высокодисперсного суспендированного катализатора для выработки дополнительного количества светлых нефтепродуктов и углубления переработки нефти. В плане определения условий эффективного проведения процесса изучено влияние температуры и давления на показатели гидрокрекинга гудрона.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора гидрокрекинга использовали местный каолинит — глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия (химический состав $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$). Состав каолинита, определенный с помощью рентгено-флуоресцентного микроскопа (Horiba, XCT-7000), мг/кг: К — 10 986, Са — 580, Ti — 2378, Fe — 10 049, Со — 174, Zn — 17, Sr — 285, Zr — 33. Путем химической обработки минерала получен микропористый материал. Размер частиц катализатора, определенный с помощью Nanosizer (LBB-550, Horiba), составляет 100—700 нм.

Сырьем для гидрокрекинга служил гудрон смеси бакинских нефтей, его физико-химические свойства приведены в табл. 1.

Опыты проводили во вращающемся автоклаве (емкостью 1 л) при температуре 400—450 °С и давлении 0,5—6 МПа в течение 30 мин. Катализатор — высокодисперсный каолинит вводили в виде твердых частиц. Полученный гидрогенизат после отделения путем фильтрации каталитической и отложившихся на ней коксообразных продуктов, а также металлов Ni, V, Fe и Cu подвергался разгонке с выделением бензиновой (н.к. — 200 °С), дизельной (200—360 °С) фракций и остатка (>360 °С). Показатели процесса — материальный баланс, составы и характеристики качества исходных и образующихся фракций — определяли на основании результатов фракционирования сырья и катализата по данным соответствующих анализов. В дополнение к ним методом ФИА-УФ-спектрофотометрии осуществляли детальные исследования углеводородного состава фракций до и после процесса; состав бензиновых фракций анализировали хроматографически на приборе Auto System фирмы «Перкин — Элмер».

Таблица 1
Физико-химические свойства гудрона

Наименование	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	959,0
Фракционный состав, мас. %:	
<450 °С	5,0
<475 °С	19,4
<500 °С	30,0
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	61,70
Коксуемость, мас. %	5,7
Температура застывания, °С	+22
Температура вспышки, °С	200
Групповой состав, мас. %:	
парафин-нафтеновые углеводороды	29,7
легкая ароматика	9,5
средняя ароматика	4,8
тяжелая ароматика	18,0
Содержание серы, мас. %	0,8

Результаты и обсуждение

Влияние температуры на показатели ГКГ

Влияние температуры на показатели гидрокрекинга гудрона (ГКГ) было исследовано в интервале 400—450 °С при давлении 0,5 МПа (см. рисунок). В табл. 2—4 приведены материальный баланс процесса и физико-химические характеристики полученных продуктов. Видно, что глубина ГКГ с диспергированной в сырье каталитической добавкой в значительной степени зависит от температуры процесса. С увеличением температуры от 400 до 440 °С выход светлых нефтепродуктов увеличивается от 31,4 до 61,0 мас.%, а выход газа, бензина, дизельной фракции и кокса увеличивается соответственно от 5 до 10, от 13,6 до 43,0, от 17,8 до 18,0, от 3 до 7 мас.%. Выход остатка уменьшается от 60,6 до 19,0 мас.%

При температуре 400 °С катализатор мало коксуется, так как крекинг идет очень слабо. С увеличением температуры до 450 °С выход светлых нефтепродуктов уменьшается от 61 до 53 мас.%, выход газа увеличивается от 10 до 20 мас.%. С повышением температуры

Таблица 2

Влияние температуры на показатели гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного наноразмерного катализатора и материальный баланс процесса ($P_{H_2} = 0,5$ МПа)

Наименование	Температура гидрокрекинга, °С			
	400	430	440	450
Выход, мас. %:				
газ C_1-C_4	5,0	7,0	10,0	20,0
бензин н.к.-200 °С	13,6	30,9	43,0	32,0
фракция 200–360 °С	17,8	16,7	18,0	21,0
Σ фракции <360 °С	31,4	47,6	61,0	53,0
Остаток фракции >360 °С	60,6	37,4	22,0	19,0
Кокс	3,0	8,0	7,0	8,0

Таблица 3

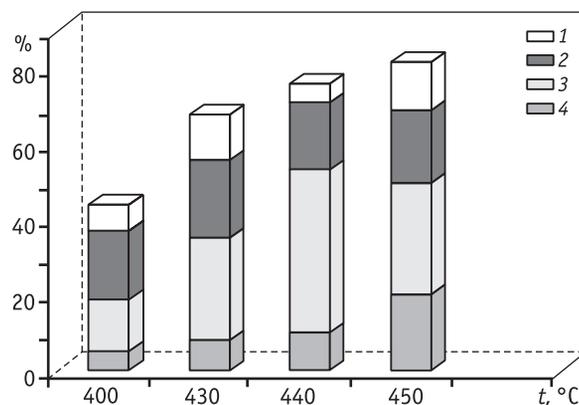
Показатели качества продуктов, полученных при гидрокрекинге гудрона в присутствии суспендированного наноразмерного катализатора ($P_{H_2} = 0,5$ МПа)

Наименование	Температура гидрокрекинга, °С		
	430	440	450
Бензиновая фракция			
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,714	0,698	0,701
Углеводородный состав, мас. %:			
<i>n</i> -парафины	32,5	37,0	40,1
<i>изо</i> -парафины	29,4	32,0	25,1
олефины	10,2	8,0	7,2
нафтены	13,9	15,0	15,5
ароматика	14,0	8,0	12,1
Октановое число, по и.м.	67,2	68,9	69,0
Содержание серы, мас. %	0,070	0,0635	0,0563
Йодное число, г $J_2/100$ г	20,0	17,0	14,0
Дизельная фракция			
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,853	0,849	0,846
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,7	3,2	2,5
Содержание смол, мг/100 мл	88,0	33,0	6,0
Содержание серы, мас. %	0,093	0,085	0,065
Йодное число, г $J_2/100$ г	19,5	14,4	9,7
Цетановое число	45	46	45

Таблица 4

Состав газа, полученного при гидрокрекинге гудрона ($t = 440$ °С, $P_{H_2} = 0,5$ МПа)

Компонент	Состав, мас. %
Метан	53,4
Этилен	0,0
Этан	25,0
Пропан	15,0
Пропилен	0,0
Изобутан	0,20
<i>n</i> -Бутан	1,92
α -Бутилен	0,18
<i>транс</i> -Бутилен	3,08
<i>цис</i> -Бутилен	0,08
Изопентан	0,75
<i>n</i> -Пентан	0,60



Влияние температуры на показатели гидрокрекинга гудрона при давлении 0,5 МПа: 1 – кокс; 2 – фракция 200–360 °С; 3 – н.к.-200 °С; 4 – газ

увеличиваются степень превращения и степень обессеривания.

Изменение температуры значительно влияет на углеводородный состав полученных продуктов. Так, с повышением температуры от 430 до 440 °С содержание ароматических углеводородов в составе бензина уменьшается от 14,0 до 8,1 %, а при дальнейшем повышении температуры до 450 °С увеличивается до 12,1 %, т.е. происходит дегидрогенизационный процесс. С повышени-

Таблица 5

Влияние давления на показатели гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного наноразмерного катализатора и материальный баланс процесса ($t = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование	Давление водорода, МПа			
	0,5	2,0	4,0	6,0
Выход, мас. %:				
газ C_1-C_4	7,0	5,0	8,0	8,0
бензин н.к.-200 $^{\circ}\text{C}$	30,9	32,8	28,8	27,7
фракция 200–360 $^{\circ}\text{C}$	16,7	25,4	26,3	30,5
Σ фракции <360 $^{\circ}\text{C}$:	47,6	58,2	55,1	58,2
Остаток фракции >360 $^{\circ}\text{C}$,	37,4	29,8	30,9	28,8
Кокс	8,0	7,0	6,0	5,0

Таблица 6

Влияние давления на качественные показатели продуктов, полученных при гидрокрекинге гудрона в присутствии суспендированного наноразмерного катализатора ($t = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Наименование	Давление водорода, МПа			
	0,5	2,0	4,0	6,0
Бензиновая фракция				
Плотность при 20 $^{\circ}\text{C}$, кг/м ³	0,714	0,688	0,669	0,660
Углеводородный состав, мас. %:				
<i>n</i> -парафины	32,5	32,3	42,0	43,0
<i>изо</i> -парафины	29,4	38,8	40,0	41,0
олефины	10,2	8,5	5,0	4,0
нафтены	13,9	9,2	10,0	9,5
ароматика	14,0	11,2	3,0	2,5
Октановое число, по и.м.	67,2	73,2	66,7	66,1
Содержание серы, мас. %	0,070	0,031	0,011	0,010
Йодное число, г $J_2/100\text{ г}$	20,0	14,0	10,0	9,0
Дизельная фракция				
Плотность при 20 $^{\circ}\text{C}$, кг/м ³	0,853	0,848	0,842	0,820
Содержание смол, мг/100 мл	88,0	76,0	42,0	37,0
Содержание серы, мас. %	0,093	0,042	0,022	0,18
Йодное число, г $J_2/100\text{ г}$	19,5	9,5	6,4	5,9
Цетановое число	44,0	45,0	45,0	45,3

ем температуры скорость реакции крекинга возрастает быстрее, чем реакции гидрирования.

С повышением температуры от 430 до 450 $^{\circ}\text{C}$ (при 0,5 МПа) содержание серы в бензине и йодное число уменьшаются от 0,070 до 0,056 мас. % и от 20 до 14 г $J_2/100\text{ г}$ соответственно (см. табл. 3). В дизельных фракциях вязкость, содержание серы и смол, а также йодное число снижаются.

Исходя из результатов анализа (см. табл. 4), газ, полученный при гидрокрекинге гудрона в присутствии суспендированного наноразмерного катализатора, можно использовать в качестве топлива в НПЗ.

Влияние давления на показатели ГКГ

Влияние давления на показатели ГКГ было исследовано в интервале 0,5–6,0 МПа при 430 $^{\circ}\text{C}$, добавка катализатора составляла 1,0–2,5 мас. % (табл. 5).

С увеличением давления от 0,5 до 4,0 МПа выход светлых нефтепродуктов увеличивается от 47,6 до 55,1 мас. %, тогда как выход бензиновых фракций уменьшается от 30,9 до 28,8 %, а выход дизельных фракций увеличивается от 16,7 до 26,3 %. При дальнейшем увеличении давления (от 4 до 6 МПа) выход светлых нефтепродуктов увеличивается незначительно, а выход кокса уменьшается от 8 до 5 %.

Изменение давления влияет на углеводородный состав полученных продуктов (табл. 6). В бензине и дизельных фракциях с увеличением давления от 0,5 до 6,0 МПа (430 $^{\circ}\text{C}$, добавка катализатора 2,5 %) содержание ароматических, непредельных углеводородов, смол и серы уменьшается.

Заключение

В ходе проведенных нами исследований установлено, что бензиновая фракция, полученная при гидрокрекинге гудрона с каталитической добавкой, характеризуется низким содержанием непредельных углеводородов и октановым числом 66–73 пункта по исследовательскому методу. Дизельная фракция характеризуется также низким содержанием ароматических углеводородов, что определяет ее высокое цетановое число, 44–45 пунктов. Из качества бензиновой и дизельной фракций следует, что после дополнительной легкой гидроочистки получаемые продукты могут быть рекомендованы для использования в качестве компонентов топлива.

Технология гидрокрекинга гудрона, использующая суспендированный наноразмерный катализатор, пред-

ложенная нами для получения топливных дистиллятов, имеет ряд достоинств по сравнению с известными технологиями:

— процесс протекает при более низком давлении (0,5–6,0 МПа), чем в обычном процессе гидрокрекинга (20–30 МПа);

— нет необходимости в процессах предварительной подготовки сырья (вакуумная разгонка, деметаллизация, гидрообессеривание, деасфальтизация);

— используются природные цеолиты вместо специальных дорогостоящих катализаторов;

— содержащиеся в гудроне металлы Ni, V, Fe и Cu способствуют развитию реакций дегидрогенизации и выделению H₂ [6–8];

— ускоряются гидрогенизационные процессы и более полно используется активный металл благодаря отсутствию диффузионных ограничений по реагентам, сводятся к минимуму реакции коксообразования [6–8];

— обеспечивается доступ активного водорода к каждой молекуле асфальтенов и смол в гудроне [6–8].

Перечисленные факторы приводят к уменьшению капитальных и эксплуатационных затрат и энергосбе-

режению и говорят об экономической выгодности предложенного процесса.

Литература

1. Суворов Ю.П. // Химия твердого топлива. 2006. № 6. С. 57–62.
2. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // The Chemical Journal. 2009. № 9. С. 34–37.
3. Суворов Ю.П. // Химия твердого топлива. 2007. № 6. С. 26–30.
4. Конь Я., Зелькин Е.М., Шершун В.Г. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом / Справочник М.: Химия, 1986. 183 с.
5. Справочник процессов нефтепереработки // Нефтегазовые технологии. 2005. № 3. С. 63–93; № 4. С. 61–90.
6. Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., Касумова З.А., Эфендиева Н.Х. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. № 2 (29). С. 46–55.
7. Абад-заде Х.И., Кулиев А.Д., Мухтарова Г.С., Гусейнова М.Э., Гадиров Х.Г. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 174–176.
8. Мухтарова Г.С. Термокаталитический крекинг тяжелых нефтяных остатков в присутствии суспендированных катализаторов в различных газовых атмосферах / Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Г.С. Мухтарова. Баку, 2010. 164 с.

Уважаемые авторы и читатели !

Предлагаем вам подписаться на журнал «Катализ в промышленности».

Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО «Роспечать» (индекс 80677) или объединенному каталогу (индекс 40968), а также непосредственно в редакции.

Стоимость подписки на 2015 г. составляет 5880 руб., на I полугодие – 2940 руб.

Адрес редакции:

119034, г. Москва, ул. Пречистенка, д. 37, стр. 2
ЗАО «Калвис», редакция «Катализ в промышленности»

Тел./факс: (495) 913-80-94. **E-mail:** ctls@kalvis.ru; info@kalvis.ru

Адрес в Интернете: <http://www.kalvis.ru>