

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.533

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА СЫРЬЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЕГО КОНВЕРСИЮ

*М.В. ТУКОВ, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ
(Полоцкий государственный университет)*

Процессы гидрокрекинга нефтяных фракций позволяют существенно увеличить глубину переработки нефти. Введенный в эксплуатацию комплекс гидрокрекинга высокого давления является новым не только для отечественной нефтепереработки, но и для стран СНГ. Поэтому важным моментом для дальнейшей его эксплуатации является сбор и обобщение данных, полученных на практике, на промышленной установке. В статье приведены результаты анализа работы промышленной установки, рассмотрено влияние на степень превращения сырья таких его показателей, как: плотность, характеристический фактор, температура 50 %-ного отгона, температура конца кипения, анилиновая точка, бромное число, содержание серы. На основании полученных результатов изложены рекомендации по интенсификации процесса гидрокрекинга высокого давления путем регулирования состава и свойств сырья.

Введение. Для развития нефтеперерабатывающей промышленности характерна тенденция к увеличению глубины переработки нефти, ужесточению экологических требований к качеству автомобильных бензинов и дизельных топлив. Особенно актуальными на НПЗ в последние годы становятся каталитические процессы, предназначенные как для увеличения глубины переработки нефти, так и для получения высококачественных компонентов нефтепродуктов. Для решения данных задач основными вторичными процессами являются каталитический крекинг и гидрокрекинг. Крекирующие процессы занимают доминирующее положение среди вторичных процессов нефтепереработки.

Следуя вышеперечисленным тенденциям развития современной нефтеперерабатывающей промышленности руководством ОАО «Нафтан» было принято решение о строительстве комплекса «Гидрокрекинг», в состав которого вошли установки: «Юникрекинг», «Фракционирование», «Производство водорода» и «Производство серной кислоты».

Процесс гидрокрекинга вакуумного газойля при высоком давлении является новым не только для отечественной нефтепереработки, но и для стран СНГ. Поэтому важным моментом для дальнейшей его эксплуатации является сбор и обобщение данных, полученных на практике, на промышленной установке. На их основе должны быть выявлены основные закономерности, которые в будущем позволят улучшить работу установки.

Интенсификация процесса гидрокрекинга высокого давления должна идти по пути увеличения степени превращения сырья и смещения выхода в сторону более высококорентабельных продуктов. Необходимая степень превращения в процессе гидрокрекинга зависит от свойств и состава сырья, температуры процесса, парциального давления водорода, объемной скорости подачи сырья, кратности циркулирующего водородосодержащего газа и активности катализатора.

Одним из определяющих факторов при проведении процесса гидрокрекинга является потеря активности катализатора. В связи с этим ряд параметров, таких как температура, давление, концентрация водорода в водородосодержащем газе (ВСГ), являются зависимыми переменными и должны поддерживаться на определенном уровне для снижения скорости дезактивации катализатора. Так, температуру принято поддерживать на минимально допустимом уровне, необходимом для достижения требуемого выхода и качества продуктов. Давление и концентрация водорода в ВСГ должны иметь максимальные значения, экономически целесообразные для данного процесса. Таким образом, основными способами оптимизации процесса на сегодняшний день являются использование высокоактивных и селективных катализаторов и подбор сырья для гидрокрекинга.

Методика проведения и результаты исследований. Комплекс гидрокрекинга высокого давления ОАО «Нафтан» был введен в эксплуатацию в конце 2004 года. Нами проведен анализ работы установки «Юникрекинг» ОАО «Нафтан» в период с 11 февраля 2005 по 31 января 2006 года. В качестве сырья для установки в анализируемом периоде использовался тяжелый вакуумный газойль (ТВГ) с установки АВТ-6 или его смесь с масляными погонами с установки ВТ-1. Производительность установки «Юникрекинг» в нормальном режиме поддерживалась на уровне 110 т/ч; давление в системе – 13450 кПа; температура на входе в реактор R01 – 360...370 °С. В процессе ее работы, исходя из показателей качества сырья, коррек-

тировались температуры по реакторам. Они изменялись в зависимости от содержания азота и серы в гидрогенизате после первого реактора гидроочистки. При этом остаточная концентрация азота в гидрогенизате поддерживалась на уровне не выше 20 ppm.

Усредненные свойства сырья, перерабатываемого на установке «Юникрекинг» ОАО «Нафтан», приведены в таблице 1. Средняя массовая конверсия на протяжении данного периода составила около 64 %, материальный баланс процесса гидрокрекинга представлен в таблице 2. Основное внимание в данном исследовании уделено вопросам анализа влияния фракционного, группового и химического состава сырья на величину его конверсии.

Таблица 1

Характеристика сырья установки «Юникрекинг», используемого в анализируемом периоде

Наименование показателя	Фракционный состав, °С						Содержание			Плотность при 20 °С, кг/м ³	Цвет, ЦНТ	Йодное число, гI ₂ /100 г	Бромное число, гBr ₂ /100 г	Кокеумость, % масс.	Асфальтены, % масс.	Анилиновая точка, °С	Вязкость при 50 °С, мм ² /с	
	Начало кипения (НК)	5 % об.	10 % об.	50 % об.	90 % об.	95 % об.	Конеч кипения (КК)	S, % масс.	N, % масс.									H ₂ O, % масс.
Среднее значение	368	403	400	448	510	524	532	1,66	0,13	0,02	911	4,08	2,54	2,08	0,2	0,01	82,3	47,2

Таблица 2

Материальный баланс установки «Юникрекинг»
(период работы – с 11.02.2005 г. по 31.01.2006 г.)

Поступило			Получено		
Наименование сырья и полупродуктов (состав)	кг/ч	% масс.	Наименование конечного продукта, отходов и потерь	кг/ч	% масс.
Сырье гидрокрекинга (ТВГ)	110140	88,1	Избыток водородсодержащего газа	860	0,7
Подпиточный водород	2500	2,0	Углеродородный газ	1560	1,2
Пар стриппинга	1900	1,5	Легкий бензин	500	0,4
Промывная вода	10500	8,4	Тяжелый бензин	15270	12,2
			Реактивное топливо	14740	11,8
			Дизельное топливо	39160	31,3
			Остаток	40230	32,2
			Кислая вода	12500	10,0
			Потери	220	0,2
ВСЕГО:	125 040	100,0	ВСЕГО:	125 040	100,0

В ходе пробга установки «Юникрекинг» в период с 11.02.2005 г. по 31.01.2006 г. получены зависимости степени превращения сырья от следующих его показателей: плотности, температуры 50 %-ного отгона, температуры конца кипения, характеристического фактора сырья, анилиновой точки, бромного числа, содержания серы. Полученные в ходе наблюдения результаты представлены на рисунках 1 – 7. На диаграммах также приведены линии тренда, отображающие характер влияния параметров сырья на конверсию.

Групповой состав нефтяных фракций часто связывают с такими показателями качества, как *плотность* и *характеристический фактор*. Чем ниже плотность нефтяных фракций, имеющих одинаковые пределы выкипания, и выше значение характеристического фактора, тем больше в этой фракции содержится насыщенных углеводородов (парафиновых или нафтеновых). Анализируя влияние этих двух показателей качества сырья на глубину его превращения, можно сделать выводы: увеличение плотности сырья примерно на 10...15 кг/м³ (рис. 1) приводит к снижению конверсии на 1,0 %; в то же время рост характеристического фактора с 10,46 до 10,56 (рис. 2) сопровождается увеличением глубины превращения сырья также примерно на 1,0 %. Это свидетельствует о том, что более желательным для гидрокрекинга является сырье, содержащее повышенное количество нафтеновых и менее конденсированных ароматических углеводородов.

О фракционном составе сырья можно судить по *температурам его выкипания*: температура 50 %-ного отгона характеризует общую степень «тяжести» сырья, а *конец кипения* – содержание в нем наиболее высокомолекулярных компонентов, таких как полициклические ароматические углеводороды (рис. 3).

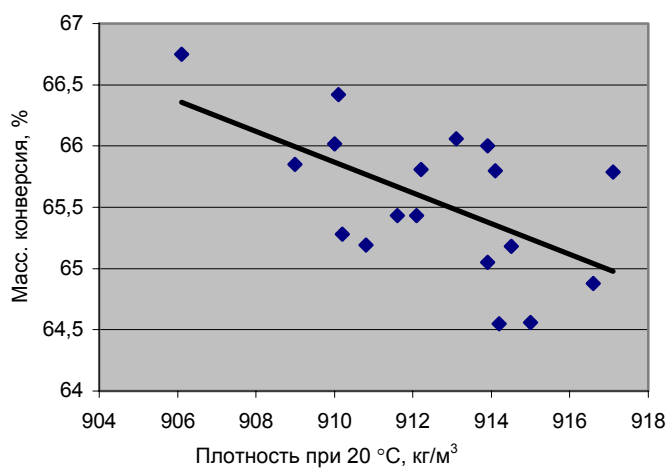


Рис. 1. Влияние *плотности* сырья на его конверсию

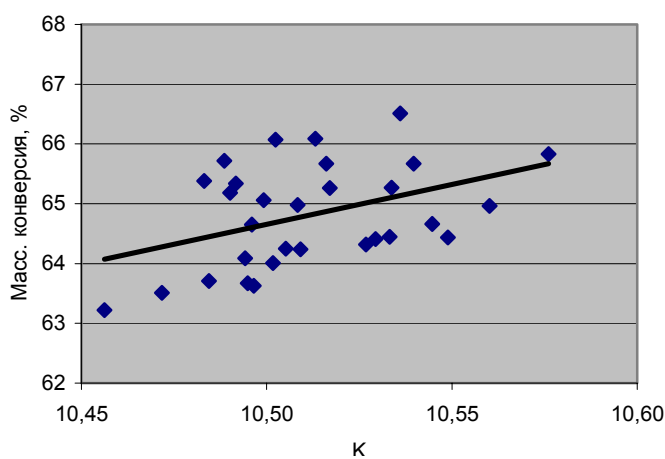


Рис. 2. Влияние *характеристического фактора* сырья (*K*) на его конверсию

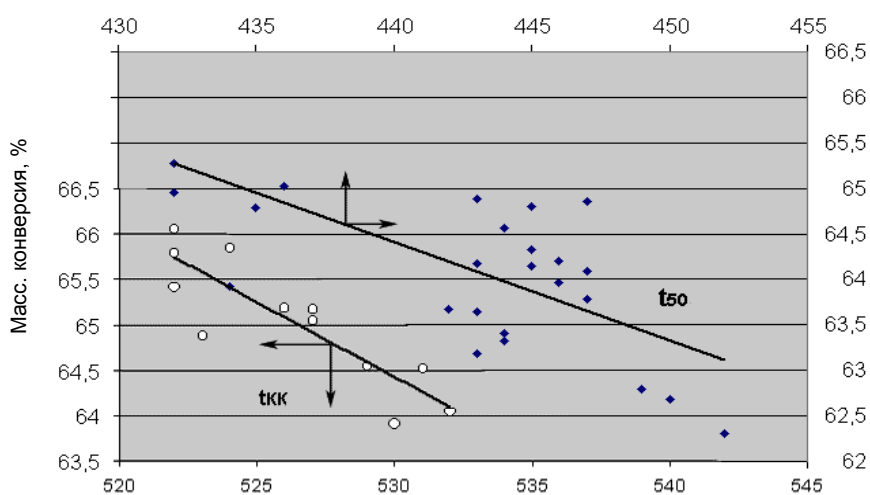


Рис. 3. Влияние *температуры 50 %-ного отгона* (t_{50}) и *температуры конца кипения* сырья (t_{kk}) на его конверсию

Как видно из данных, приведенных на рисунке 3, утяжеление фракционного состава сырья негативно сказывается на глубине его превращения, причем повышение температуры конца кипения сырья несколько сильнее влияет на его конверсию, чем изменение 50 % точки отгона. При повышении 50 % точки отгона сырья с 432 °С на каждые последующие 10 °С глубина превращения сырья падает на 1,2 %, а при росте температуры конца кипения на 10 °С снижение конверсии составляет 1,4 %. Это можно объяснить тем, что в более тяжелых нефтяных фракциях возрастает доля полициклических ароматических углеводородов, труднее подвергающихся превращениям в условиях гидрокрекинга по сравнению с парафинонафтеновыми и моноциклическими ароматическими углеводородами.

Однако анализ зависимости изменения конверсии сырья от *анилиновой точки* (рис. 4 и 5) указывает на тенденцию увеличения глубины превращения сырья при снижении его анилиновой точки в интервалах ее значений 76...81 и 82...87 °С.

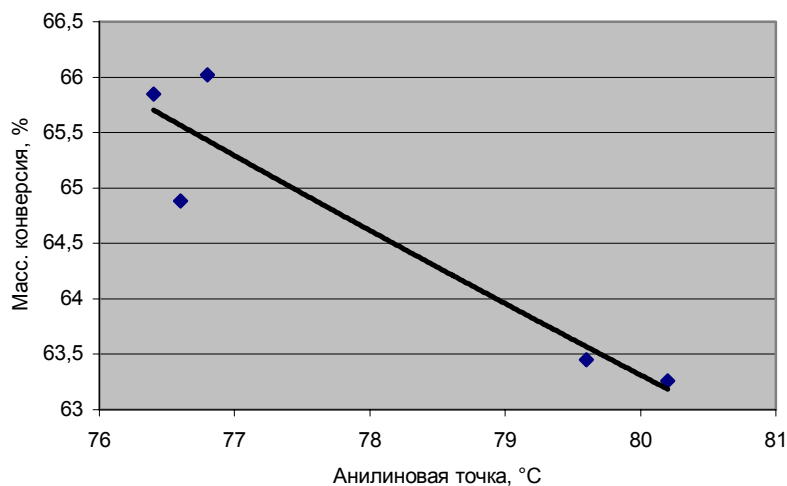


Рис. 4. Влияние *анилиновой точки* сырья на его конверсию при производительности установки 105 т/ч

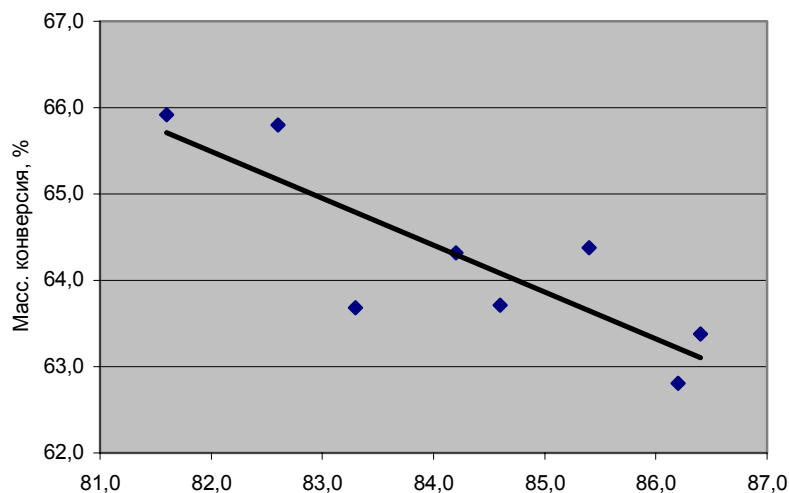


Рис. 5. Влияние *анилиновой точки* сырья на его конверсию при производительности установки 110 т/ч

Графики (см. рис. 4 и 5) представлены нами в связи с полученной зависимостью, противоречащей, на первый взгляд, предыдущим выводам. Казалось бы, снижение анилиновой точки свидетельствует об увеличении содержания ароматических углеводородов и должно приводить к снижению конверсии. Однако на величину анилиновой точки оказывает влияние степень конденсированности ароматических углеводородов. Лучше растворяется в анилине моноциклическая ароматика [1]. Поэтому рост конверсии сырья при снижении анилиновой точки сырья можно объяснить, с одной стороны, повышенным содер-

жанием в нем моноциклических углеводородов, а с другой – использованием в процессе менее парафинистого сырья, для гидрокрекинга которого требуются более мягкие условия [2].

Как показали результаты работы, на эффективность процесса гидрокрекинга оказывает существенное значение присутствие в сырье *непредельных углеводородов*, которое оценивается с помощью *бромного* (или *йодного*) *числа*. Изменение конверсии сырья в зависимости от его бромного числа представлено на рисунке 6.

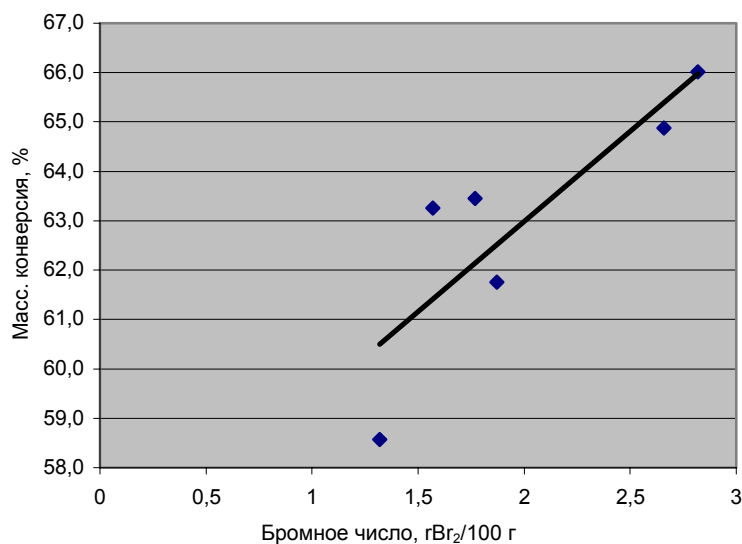


Рис. 6. Влияние бромного числа сырья на его конверсию

Приведенные данные свидетельствуют о том, что увеличение содержания непредельных углеводородов, соответствующее изменению бромного числа от 1,3 до 2,8 гBr₂/100 г, положительно сказывается на результатах процесса. Этот факт соответствует современным представлениям о механизме гидрокрекинга, одна из стадий которого (разрыв связей C–C, C–S, C–N) осуществляется по карбоний-ионному механизму. Наиболее легко карбоний-ион образуется за счет взаимодействия кислотного центра Бренстеда с непредельными углеводородами. Поэтому присутствие некоторого количества последних в сырье ускоряет протекание процесса. Однако необходимо учитывать то, что при значительном содержании непредельных углеводородов в сырье может существенно возрасти тепловой эффект в первом по ходу движения газосырьевого потока слое катализатора, в результате чего вследствие неуправляемого роста температуры вероятно потеря его активности из-за ускоренного отложения кокса.

На эффективность процесса гидрокрекинга оказывает влияние и содержание в сырье *сернистых соединений* (рис. 7).

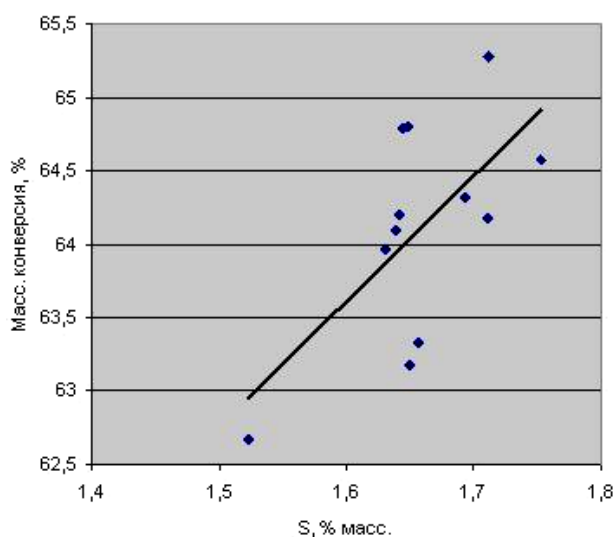


Рис. 7. Влияние содержания серы (S) в сырье на его конверсию

Как видно из представленных данных, при росте содержания серы с 1,5 до 1,8 % масс. происходит увеличение глубины превращения сырья примерно на 2 %.

Это, по нашему мнению, можно объяснить тем, что при гидрогенолизе сульфидов, дисульфидов помимо сероводорода наблюдается образование более легких по сравнению с сырьем углеводородов. Поэтому при проведении гидрокрекинга в сырье могут вовлекаться нефтяные фракции, в которых присутствуют сернистые соединения в виде сульфидов и дисульфидов. Например, в качестве таких добавок к сырью в дальнейшем следует рассматривать вакуумный дистиллят, полученный при перегонке остатка висбрекинга. Вовлекая в сырье гач и петролатум процесса депарафинизации масел, можно добиться снижения плотности и повышения характеристического фактора. Однако при их использовании необходимо учитывать возможное снижение конверсии сырья с ростом анилиновой точки.

Выводы. Анализ представленных зависимостей глубины превращения сырья от его качественных характеристик позволяет сделать следующие выводы и предложения:

1) качество сырья оказывает существенное влияние на величину его конверсии в процессе гидрокрекинга высокого давления. Причем при выборе сырья следует учитывать его групповой, фракционный и химический составы;

2) показано, что увеличение плотности сырья примерно на 10...15 кг/м³ приводит к снижению конверсии на 1,0 %. В то же время рост характеристического фактора с 10,46 до 10,56 сопровождается увеличением глубины превращения сырья также примерно на 1,0 %;

3) установлено, что утяжеление фракционного состава сырья негативно сказывается на глубине его превращения. Так, при повышении 50 % точки отгона сырья с 432 °С на каждые последующие 10 °С глубина превращения сырья падает на 1,2 %, а при росте температуры конца кипения на 10 °С снижение конверсии составляет 1,4 %;

4) выявлена тенденция увеличения глубины превращения сырья при снижении его анилиновой точки в интервалах ее значений 74...82 и 82...87 °С. Высказано предположение о том, что, возможно, на величину анилиновой точки оказывает влияние степень конденсированности ароматических углеводородов;

5) показано, что увеличение содержания непредельных углеводородов в сырье положительно сказывается на результатах процесса. Это подтверждают существующие представления о карбоний-ионном механизме некоторых стадий гидрокрекинга;

6) установлено, что при росте содержания серы с 1,5 до 1,8 % масс. глубина превращения сырья увеличивается примерно на 2 %. Это объясняется тем, что при гидрогенолизе сульфидов, дисульфидов, помимо сероводорода, наблюдается образование более легких по сравнению с сырьем углеводородов;

7) рекомендуется регулировать качество сырья процесса гидрокрекинга, вводя в него в определенных количествах такие продукты ОАО «Нафтан», как вакуумный дистиллят, полученный при перегонке остатка висбрекинга, а также гач и петролатум процесса депарафинизации масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров [и др.]. – М.: Химия, 1990.
2. Scherzer, J. Hydrocracking science and technology / J. Scherzer, Gruia A. J. – New York, 1993.

Поступила 29.06.2007