

На правах рукописи

КУЛИК АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ
ПРЯМОГОННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В СМЕСИ С
ЛЕГКИМ ГАЗОЙЛЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Специальность 05.17.07

Химия и технология топлив и специальных продуктов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа 2003

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и в ГУП «Институт нефтехимпереработки».

Научный руководитель: доктор технических наук,
Теляшев Эльшад Гумерович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Егоров Игорь Владимирович
кандидат технических наук
Максименко Юрий Михайлович

Ведущая организация: ОАО «Средневожский НИИ по нефтепереработке»

Защита состоится 27 июня 2003 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 27 мая 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук

К.Г. Абдульминев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Вовлечение легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) в состав сырья для получения товарных дизельных топлив приводит к значительному ухудшению экологических и эксплуатационных свойств последних – повышению суммарного содержания сернистых соединений и ароматических углеводородов, снижению цетанового числа.

Наиболее распространенной технологией облагораживания ЛГКК является его совместная гидроочистка с прямогонным дизельным топливом (в условиях гидроочистки прямогонных средних дистиллятов на обычных катализаторах гидроочистки), которая не обеспечивает глубину удаления сернистых соединений, гидрирования непредельных и, особенно, ароматических углеводородов в ЛГКК, соответствующую растущим требованиям к качеству моторных топлив. Раздельное гидрооблагораживание ЛГКК и прямогонного дизельного топлива позволит сохранить качество сырья для производства экологически чистых дизельных топлив (прямогонное дизельное топливо) и более эффективно проводить гидрирование сернистых и ароматических соединений ЛГКК.

Известные отечественные катализаторы мягкого гидрокрекинга позволяют более эффективно гидрооблагораживать прямогонные вакуумные газойли (ПВГ) по сравнению с обычными катализаторами гидроочистки. Наличие кислотной функции в катализаторах гидрокрекинга может способствовать достижению более глубокой степени гидрооблагораживания ЛГКК.

В связи с этим исследование закономерностей гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК на катализаторе и в условиях мягкого гидрокрекинга и разработка способов промышленной реализации этой технологии является актуальной и практически важной задачей.

Работа выполнена в соответствии с межвузовской научно-технической программой “Технология добычи, транспорта и углубленной переработки нефти, газа и конденсата” (П.Т. 467), утвержденной приказом Министерства образования России № 865 от 03.04.98, указание № 747-19 от 22.12.97 (1998-2000 гг.) и в рамках единого заказ - наряда по тематическому плану НИР УГНТУ (1997 – 2000 гг.) Министерства образования России.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование закономерностей гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК и разработка способов промышленной реализации этой технологии.

Основные задачи исследования:

- исследование влияния добавления ЛГКК на степень обессеривания ПВГ;
- исследование влияния давления и типа катализатора на достигаемые степени обессеривания и другие показатели гидрогенизата при совместном гидрооблагораживании ПВГ с ЛГКК;
- исследование влияния давления и типа катализатора на достигаемые степени гидрирования различных классов ароматических углеводородов при совместном гидрооблагораживании ПВГ с ЛГКК;
- исследование влияния содержания ЛГКК в смеси с ПВГ на тепловой эффект процесса и перепад температуры в реакторе при их гидрооблагораживании;
- разработка технологии гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В результате проведенных исследований установлено, что при гидрооблагораживании ПВГ в смеси с ЛГКК достигаются лучшие показатели по степени обессеривания ПВГ, чем при его облагораживании в чистом виде.

Установлено влияние давления и типа катализатора на достигаемые показатели совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК. Показано, что использование катализатора мягкого гидрокрекинга (РК-442) обеспечивает достижение более высоких показателей по глубине гидрообессеривания и гидрированию непредельных по сравнению с катализатором гидроочистки

вакуумного газойля (ГП-497т). Для катализатора мягкого гидрокрекинга давление оказывает большее влияние на результаты процесса.

Установлены закономерности гидрирования различных групп ароматических углеводородов ЛГКК и ПВГ, а также в узких фракциях ЛГКК, при их совместном гидрооблагораживании на различных катализаторах.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Установленные закономерности гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК использованы ГУП «Институт нефтехимпереработки» для разработки технологии совместной гидроочистки ПВГ и ЛГКК на секции гидроочистки установок каталитического крекинга типа Г - 43-107. Технология позволяет получать компонент дизельного топлива с содержанием серы 0,1-0,2 % мас. и гидроочищенное сырье каталитического крекинга.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты докладывались и обсуждались на 51 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ, Уфа, 2000, 2001; международной конференции «Нефтепереработка и нефтехимия – 99», С.-Петербург, 1999; секциях II и III Конгрессов нефтегазопромышленников России, Уфа, 2000, 2001; научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия - 2002», Уфа, 2002 г.

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи, 5 тезисов докладов.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 21 рисунок, 39 таблиц и список литературы из 107 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает благодарность Обуховой С.А., Везирову Р.Р., Калининской Л.А., Биктимировой Т.Г, Кузьминой З.Ф. и Зайцевой С.А. за поддержку и содействие в работе.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы данной диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы и патентов по вопросам гидроочистки прямогонных и вторичных средних дистиллятов, в результате анализа которого показано, что:

- вторичные дистиллятные продукты характеризуются по сравнению с прямогонными фракциями, выкипающими в этих же пределах, повышенным содержанием сернистых, ароматических и непредельных углеводородов;

- гидрооблагораживание вторичных средних дистиллятов осуществляется преимущественно на установках гидроочистки в смеси с прямогонным дизельным топливом;

- доля вторичных дистиллятов, вовлекаемых в традиционные процессы совместной гидроочистки, ограничена достигаемой глубиной обессеривания целевых продуктов, перепадом температур в реакторах, возможностями ректификационного оборудования, стабильностью работы катализатора;

- существующие технологии гидрооблагораживания вторичных дистиллятов не обеспечивают достижение возрастающих экологических и технических требований к моторным топливам;

- гидрирование ароматических углеводородов в процессе совместной гидроочистки с прямогонным дизельным топливом протекает в незначительной степени, что не обеспечивает достижения современных требований к дизельным топливам по содержанию ароматических углеводородов.

На основании критического анализа отечественной и зарубежной литературы сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во второй главе приведено обоснование выбора объектов и методов исследования. В качестве сырья использованы вторичные и прямогонные дистиллятные продукты – легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) и прямогонный вакуумный газойль (ПВГ).

Таблица 1. - Физико-химические характеристики вакуумного газойля и легкого газойля каталитического крекинга

Показатель	ПВГ	ЛГКК
Содержание серы, % мас.	1,6	1,4
Йодное число, г J ₂ / 100 г	-	27
Содержание групповых углеводородов, %:		
- парафино-нафтенов	43,1	
- легкой ароматики	11,8	
- средней ароматики	9,5	
- тяжелой ароматики	27,2	
- смол I	2,9	
- смол II	5,5	

Эксперименты проводились на пилотной установке гидрогенизационных процессов OL – 105/01. Основные технологические параметры: давление 4 – 10 МПа, температура 350 °С, объемная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹, кратность циркуляции водорода 500 нм³/м³. Для гидрооблагораживания использовались традиционный отечественный катализатор гидроочистки вакуумного газойля (ГП-497т) и катализатор мягкого гидрокрекинга (РК-442).

Исследование сырья и продуктов проводилось с использованием стандартных аналитических методов анализа. Определение группового химического состава выполнялось по методике БашНИИ НП (в настоящее время ГУП ИНХП). Содержание атомов углерода и их распределение в ароматических структурах с различным числом колец определялось с помощью методов ИК-, УФ-спектрофотометрии.

Использованная экспериментальная база, выбранные методы исследования обеспечили получение масштабной и достоверной информации.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК на отечественных катализаторах мягкого гидрокрекинга - РК-442, гидроочистки вакуумного газойля - ГП-497т и с использованием послойной загрузки (1:1) этих катализаторов.

В качестве сырья использовалась балансовая смесь ПВГ с ЛГКК в соотношении 85:15 % комплекса Г-43-107 ОАО УНПЗ.

Было исследовано влияния давления в пределах 4,0 - 10,0 МПа и вида катализатора на достигаемые основные показатели качества фракции 200-350 °С и остатка (фр. 350 °С-КК) гидрогенизата совместной гидроочистки.

В результате проведенных исследований установлено, что при гидрооблагораживании ПВГ в смеси с ЛГКК достигается большая степень обессеривания ПВГ по сравнению с гидрооблагораживанием ПВГ в чистом виде (табл. 2).

Таблица 2. – Влияние давления на достигаемую степень обессеривания ПВГ при его гидрооблагораживании в чистом виде и в смеси с ЛГКК

Катализаторы	Давление, МПа							
	4,0		6,0		8,0		10,0	
	ПВГ	ПВГ+ ЛГКК	ПВГ	ПВГ+ ЛГКК	ПВГ	ПВГ+ ЛГКК	ПВГ	ПВГ+ ЛГКК
Остаточное содержание серы, % мас.								
ГП-497т	0,38	0,33	0,31	0,27	0,26	0,22	0,20	0,17
РК-442	0,28	0,21	0,26	0,18	0,21	0,15	0,18	0,13
Степень обессеривания, %								
ГП-497т	76,2	79,4	80,6	83,1	83,7	86,2	87,5	89,4
РК-442	82,5	86,9	83,7	88,7	86,9	90,6	88,7	91,8

Для катализатора РК-442 давление оказывает большее влияние на разность степеней обессеривания при гидроочистке в чистом виде и в смеси, чем для катализатора ГП-497т. Более высокая степень гидрообессеривания ПВГ при гидрооблагораживании с ЛГКК объясняется следующими причинами:

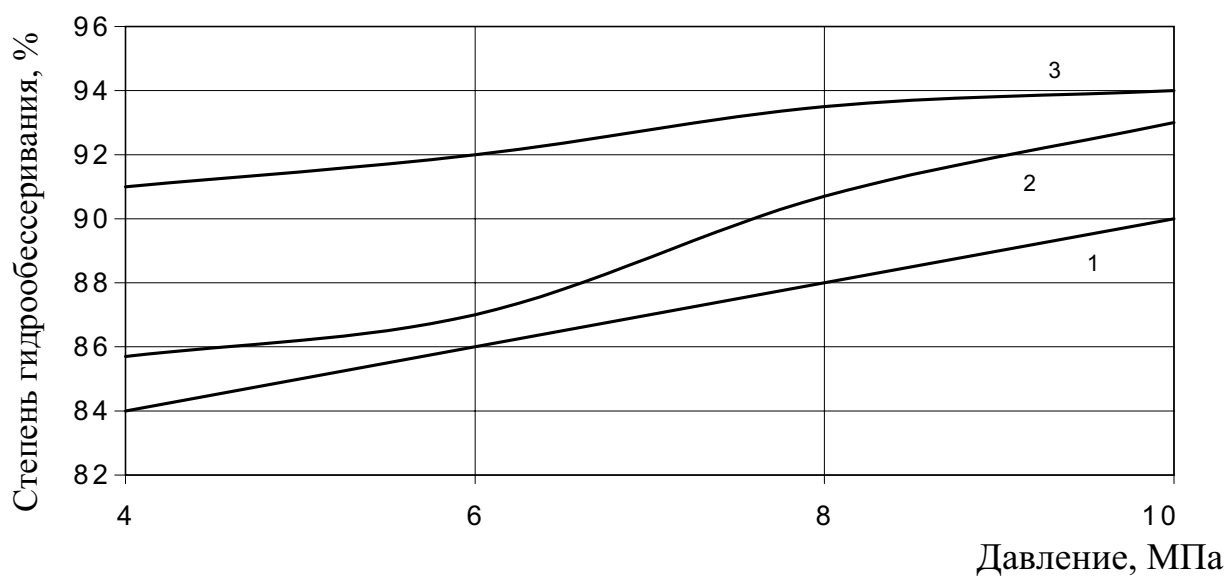
- ЛГКК, как фракция с высоким содержанием ароматических углеводородов, способствует растворению и смыванию продуктов уплотнения с поверхности катализатора;

- гидрирование непредельных и ароматических углеводородов ЛГКК сопровождается положительным тепловым эффектом, поэтому температура на грануле катализатора выше, чем при гидрооблагораживании ПВГ в чистом виде;

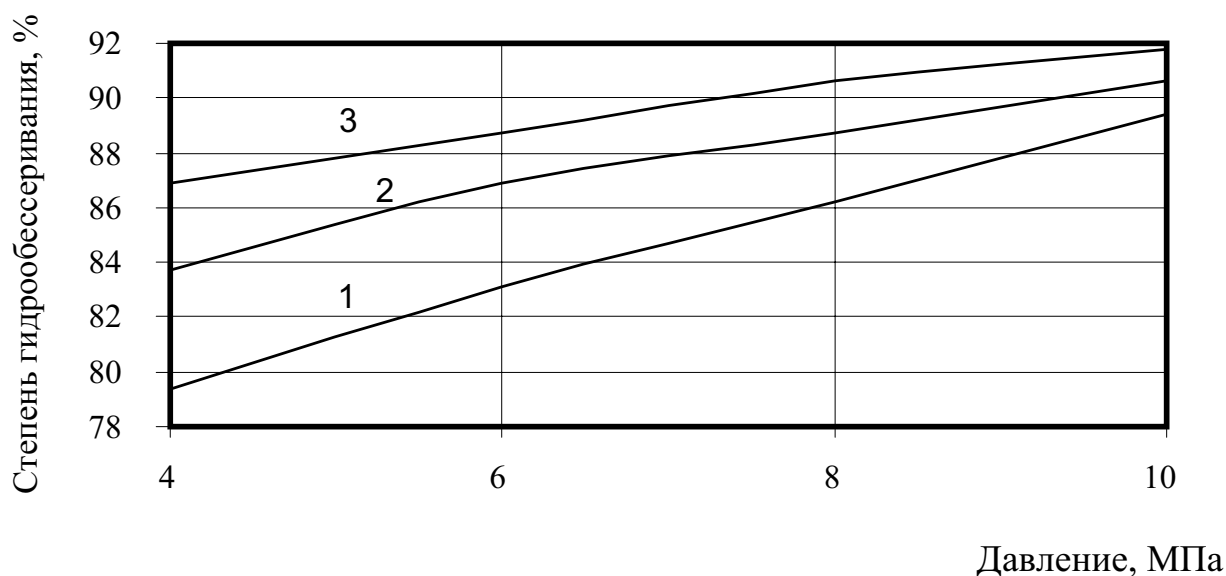
- при совместном гидрооблагораживании возрастает доля сырьевой смеси, находящейся в газовой фазе, снижается толщина приграничного слоя на поверхности катализатора, что облегчает доступ водорода к активным центрам;

- наличие непредельных углеводородов в ЛГКК облегчает протекание реакции по карбений-ионному механизму.

С увеличением давления для исследованных катализаторов остаточное содержание серы снижается как во фр. 350 °С-КК, так и во фр. 200-350 °С. (рис. 1).



(а)



(б)

Рис. 1 Зависимость степени гидрообессеривания фр. 200-350 °С (а) и 350 °С-КК (б) гидрогенизата от давления

1 – ГП-497т; 2 – послойная загрузка ГП-497т и РК-442; 3 – РК-442

Лучшие результаты по остаточному содержанию серы и глубине гидрообессеривания достигаются на катализаторе мягкого гидрокрекинга РК-442, послынная загрузка (ГП-497т и РК-442) показывает промежуточные результаты. При гидрировании непредельных в ЛГКК наблюдаются те же закономерности (табл. 3). Лучшие результаты показывает РК-442 при давлении 10 МПа. Крекирующая функция РК-442 также проявляется в большей степени при давлениях 8, 10 МПа. Для ГП-497т увеличение выхода дизельной фракции с ростом давления незначительно.

Учитывая, что целевым продуктом процесса совместной гидроочистки является гидроочищенный ПВГ – сырье каталитического крекинга, было исследовано влияние давления и катализатора на содержание основного азота, коксуемость и групповой химический состав остатка (фр. 350 °С-КК) гидрогенизата.

Таблица 3. - Влияние давления на характеристики фр. 200-350 °С гидрогенизата при совместном гидрооблагораживании ПВГ с ЛГКК на различных катализаторах

Показатели	Фракция 200-350 °С				
	сырья	гидрогенизата			
		Давление, МПа			
		4,0	6,0	8,0	10,0
Содержание серы, % мас.	1,4				
ГП-497т		0,22	0,19	0,16	0,14
ГП-497т и РК-442		0,20	0,18	0,13	0,10
РК-442		0,13	0,11	0,09	0,08
Йодное число, г J ₂ /100 г	27,3				
ГП-497т		6,1	4,0	3,2	2,3
ГП-497т и РК-442		4,2	3,5	2,1	1,4
РК-442		3,8	2,6	1,7	1,0
Увеличение выхода фр. 200-350 °С, %	-				
ГП-497т		2,0	2,6	3,3	4,0
ГП-497т и РК-442		2,0	3,8	5,4	9,3
РК-442		3,0	6,4	8,6	11,0

В результате проведенных исследований показано, что удаление азота лучше протекает на катализаторе ГП-497т (содержание основного азота

снижается с 0,16 до 0,08 % при 10 МПа) и при варианте смешанной загрузки. С увеличением давления глубина удаления азота возрастает для всех катализаторов.

Коксуемость остатка 350 °С-КК гидрогенизата снижается с увеличением давления, лучшие результаты достигаются с использованием катализатора РК-442 (табл. 4). Снижение коксуемости продукта обусловлено гидрированием полициклических ароматических углеводородов, о чем свидетельствует снижение содержания группы тяжелых ароматических углеводородов.

Таблица 4. - Влияние давления на характеристики остатка (фр.350 °С – КК) гидрогенизата

Показатель	Остаток (фр.350 °С – КК)				
	сырья	гидрогенизата			
		Давление, МПа			
		4,0	6,0	8,0	10,0
Коксуемость, %	0,45				
ГП-497Т		0,20	0,19	0,17	0,16
ГП-497Т и РК-442		0,18	0,17	0,15	0,14
РК-442		0,16	0,14	0,13	0,12
Содержание углеводородов, % :					
- парафино-нафтеновых	43,1				
ГП-497Т		47,5	48,1	50,3	51,6
ГП-497Т и РК-442		47,2	48,0	50,2	51,6
РК-442		47,0	48,0	50,0	51,4
- легких ароматических	11,8				
ГП-497Т		18,5	18,7	19,0	19,2
ГП-497Т и РК-442		18,5	19,0	19,6	20,0
РК-442		18,5	19,1	19,8	20,3
- средних ароматических	9,5				
ГП-497Т		11,4	11,4	9,4	9,1
ГП-497Т и РК-442		12,7	13,5	12,4	11,9
РК-442		13,5	14,0	13,4	13,1
- тяжелых ароматических	27,2				
ГП-497Т		17,6	16,3	15,0	13,4
ГП-497Т и РК-442		16,3	14,2	12,1	10,6
РК-442		15,8	13,6	11,4	9,1
- СМОЛ	8,4				
ГП-497Т		5,0	5,5	6,3	6,7
ГП-497Т и РК-442		5,0	5,3	5,7	6,0
РК-442		5,2	5,3	5,4	5,5

В исследованном диапазоне изменения давления наблюдается увеличение содержания парафино-нафтеновых, легких и средних ароматических углеводородов, снижение содержания тяжелых ароматических и смол (табл. 4).

Причем с ростом давления степень увеличения содержания парафино-нафтеновых и легких ароматических углеводородов растет, но практически не зависит от типа катализатора. В большей степени от типа катализатора зависит степень гидрирования тяжелых ароматических углеводородов. На катализаторе РК-442 достигается большая доля перехода ароматических структур из тяжелых в более легкие (на 2-4 %) по сравнению с катализатором ГП-497т.

Лучшие результаты по гидрированию полициклических ароматических углеводородов достигаются на катализаторе РК-442 при давлении 10 МПа. На катализаторе РК-442 переход ароматических структур во фр. 350 °С -КК при увеличении давления с 4,0 до 10,0 МПа составляет: из тяжелых в средние - 11,4-18,1 %, из средних в легкие - 7,4-14,5 %, из легких ароматических в парафино-нафтеновые - 0,7-6 %. При послойной загрузке катализаторов обеспечиваются близкие к РК-442 результаты (рис. 2).

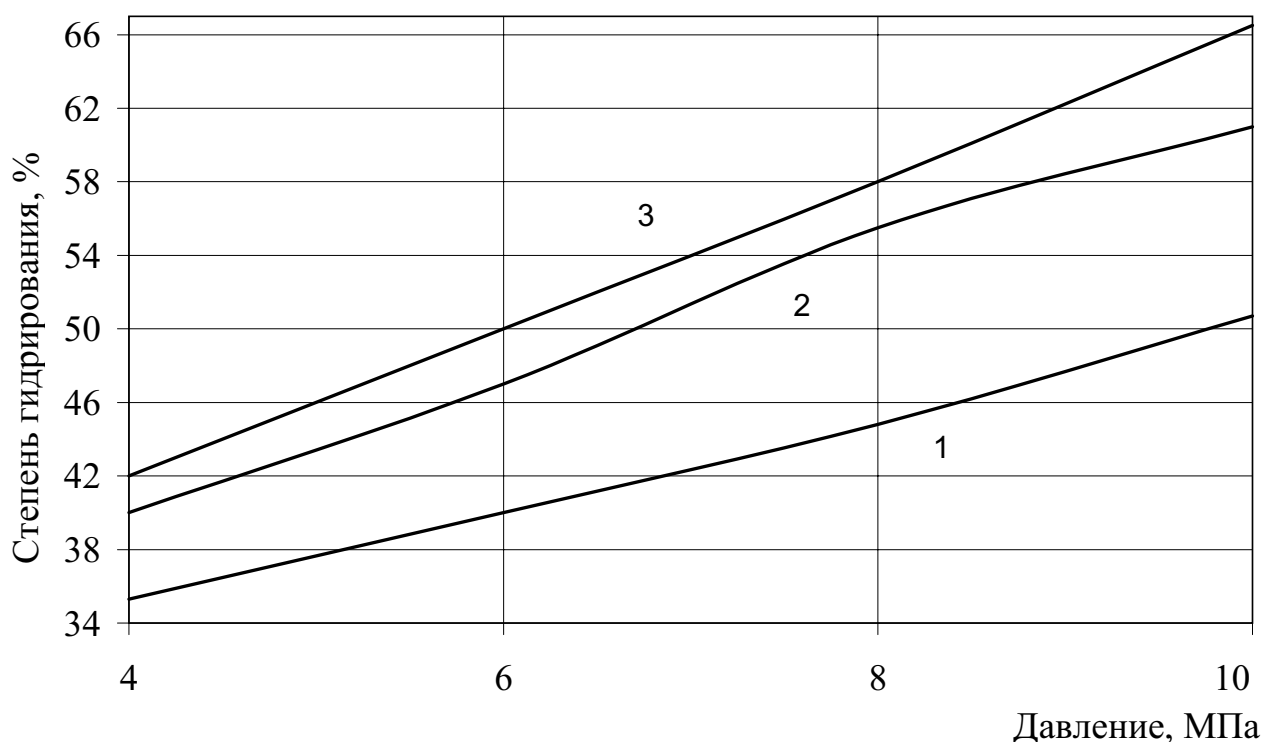


Рис. 2 Влияние давления на степень гидрирование тяжелых ароматических углеводородов во фр. 350 °С-КК

1 – ГП-497т; 2 – послойная загрузка ГП-497т и РК-442; 3 – РК-442

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния давления и типа катализатора на достигаемую глубину деароматизации фр. 200-350 °С, и в ее узких фракциях при совместном гидрооблагораживании с ПВГ.

В связи с возросшими экологическими требованиями при получении компонента дизельных топлив предъявляются жесткие требования к содержанию ароматических углеводородов, особенно полициклических.

С использованием методов ИК- и УФ- спектрофотометрии было исследовано влияние технологических параметров на глубину гидрирования атомов углерода в структурах, содержащих разное число ароматических колец (табл. 5).

Таблица 5. – Влияние давления на распределение атомов углерода в ароматических структурах фр. 200-350 °С гидрогенизата

Содержание атомов углерода в ароматических структурах, %	Фракция 200-350 °С					
	сырья	гидрогенизата				
		Давление, МПа				
		4,0	6,0	8,0	10,0	
Суммарное ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	74,3	63,50	59,50	56,30	54,00
	ГП-497Т и РК-442		61,05	55,89	52,39	46,49
	РК-442		60,00	52,87	47,33	42,00
в том числе:						
С бензольные ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	56,16	59,36	54,72	51,23	48,60
	ГП-497Т и РК-442		57,39	52,10	48,60	42,50
	РК-442		56,86	50,78	44,70	39,10
С нафталиновые ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	11,55	2,27	2,40	2,70	3,47
	ГП-497Т и РК-442		1,80	1,92	2,14	2,52
	РК-442		1,00	1,00	1,30	1,83
С фенантроновые ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	5,08	1,12	1,24	1,36	1,40
	ГП-497Т и РК-442		1,15	1,18	1,12	1,03
	РК-442		1,17	1,03	0,82	0,65
С хризеновые ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	0,96	0,65	0,61	0,54	0,52
	ГП-497Т и РК-442		0,70	0,65	0,50	0,43
	РК-442		0,93	0,70	0,45	0,41
С пиреновые ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	0,39	0,09	0,05	0,03	0,01
	ГП-497Т и РК-442		0,07	0,04	0,03	0,01
	РК-442		0,04	0,03	0,02	0,01
С антраценовые ГП-497Т ГП-497Т и РК-442 РК-442	ГП-497Т	0,16	0,01	отс.	отс.	отс.
	ГП-497Т и РК-442		0,01	отс.	отс.	отс.
	РК-442		отс.	отс.	отс.	отс.

Показано, что с ростом давления на исследованных катализаторах происходит снижение суммарного содержания атомов углерода в ароматических структурах, причем практически по всем типам ароматических структур лучшие результаты достигаются на РК-442.

С помощью ИК и УФ - спектрофотометрии было исследовано распределение атомов углерода по ароматическим структурам в узких фракциях ЛГКК (табл. 6).

Таблица 6. – Распределение атомов углерода по ароматическим структурам в узких фракциях ЛГКК

Содержание атомов углерода в ароматических структурах, %	Фракции ЛГКК						
	НК-300 °С	300-310 °С	310-320 °С	320-330 °С	330-340 °С	340-350 °С	350-370 °С
Суммарное	76,6	78,9	79,9	74,8	71,8	61,7	59,8
В том числе:							
бензольные	62,25	52,94	52,26	52,19	46,83	33,03	32,40
нафталиновые	11,33	18,30	17,65	14,58	11,81	10,96	6,27
фенантроновые	2,18	6,79	8,56	5,76	11,44	15,22	15,74
хризеновые	0,82	0,56	1,00	1,79	0,49	0,46	2,12
пиреновые	0,037	0,13	0,21	0,22	0,72	1,50	2,49
антраценовые	0,016	0,18	0,22	0,26	0,51	0,53	0,78

С утяжелением фракций ЛГКК увеличивается доля атомов углерода, находящихся в полициклических ароматических углеводородах (фенантроновых, хризеновых, пиреновых и антраценовых). В то же время значительно снижается доля атомов углерода, находящихся в углеводородах нафталинового типа (с 15 до 10 %) и бензольного типа (с 80 до 54%) относительно суммарного содержания атомов углерода в ароматических структурах. В результате этого суммарное содержание атомов углерода в

ароматических структурах с утяжелением фракций ЛГКК снижается с 76,6 до 59,8 %.

С помощью ИК- и УФ- спектрофотометрии было исследовано распределение атомов углерода по ароматическим структурам в узких фракциях фр. 200-350 °С гидрогенизата совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК при давлении 10,0 МПа на катализаторе мягкого гидрокрекинга РК-442 и достигаемая при этом степень деароматизации по узким фракциям (табл. 7, 8).

Таблица 7. - Распределение атомов углерода по ароматическим структурам в узких фракциях во фр. 200-350 °С гидрогенизата совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК (10,0 МПа, РК-442)

Содержание атомов углерода в ароматических структурах, %	Фракция 200-350 °С гидрогенизата					
	НК-300 °С	300-310 °С	310-320 °С	320-330 °С	330-340 °С	340-350 °С
Суммарное	36,98	44,27	44,27	41,10	39,60	39,20
В том числе:						
бензольные	33,78	39,85	39,73	36,46	35,03	34,4
нафталиновые	2,12	2,85	3,02	2,96	2,79	2,85
фенантроновые	0,71	1,05	1,05	1,12	1,23	1,34
хризеновые	0,31	0,50	0,45	0,50	0,48	0,52
пиреновые	0,056	0,016	0,024	0,05	0,06	0,08
антраценовые	Отс.	Отс.	Отс.	0,006	0,013	0,020

Для соединений бензольного типа самая высокая степень деароматизации приходится на фракцию НК-300 °С, прирост содержания атомов углерода бензольного типа во фракции 340-350 °С объясняется более высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов в этой фракции исходного ЛГКК, которые за счет гидрирования и дециклизации переходят в соединения бензольного типа в большей степени, чем в более легких фракциях.

Таблица 8. - Степень деароматизации узких фракций во фр. 200-350 °С гидрогенизата совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК (10,0 МПа, РК-442)

Содержание атомов углерода в ароматических структурах, %	Фракция 200-350 °С гидрогенизата					
	НК-300 °С	300-310 °С	310-320 °С	320-330 °С	330-340 °С	340-350 °С
Суммарное	51,7	43,9	44,6	45,0	44,8	36,5
В том числе:						
бензольные	45,7	24,7	23,9	30,1	25,2	+4,0
нафталиновые	81,3	84,4	82,8	79,7	76,4	74,0
фенантроновые	67,4	84,5	87,7	80,5	89,2	91,2
хризеновые	62,2	10,7	55,0	72,1	2,0	+11,5
пиреновые	+34,0	87,7	88,6	77,3	91,7	94,7
антраценовые	100,0	100,0	100,0	97,7	97,4	96,2

(+ - степень прироста доли атомов углерода в ароматических углеводородах данного типа).

Для соединений нафталинового типа достигается высокая степень деароматизации во всех фракциях с небольшим снижением степени деароматизации в тяжелых фракциях за счет перехода более тяжелых полициклических ароматических в углеводороды нафталинового типа.

В пятой главе на основании собственных экспериментальных, литературных и промышленных данных выполнены расчеты тепловых эффектов и перепадов температур при гидрооблагораживании ПВГ в смеси с ЛГКК, установлены зависимости перепада температуры в реакторе от содержания ЛГКК в смеси с ПВГ, предложены обобщенные технологические решения для переработки смесей с различным содержанием вторичных дистиллятов. Расчет тепловых эффектов и перепада температуры проводился по типовым методам расчета процессов переработки нефти и газа.

Расчет теплового эффекта гидрирования ПВГ в смеси с ЛГКК проводился по данным, полученным при исследовании совместного гидрооблагораживания на катализаторе РК-442 (табл. 9).

Таблица 9. - Исходные данные для расчета теплового эффекта совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК

Показатель	Давление, МПа			
	4,0	6,0	8,0	10,0
ЛГКК				
Степень гидрирования атомов углерода:				
бензольных	0	9,6	20,4	30,4
нафталиновых	91,3	91,3	88,7	84,1
полициклических	67,5	73,3	80,4	83,8
Степень обессеривания, %	90,7	92,1	93,6	94,3
Степень удаления непредельных, %	86,0	90,5	93,8	96,3
ПВГ				
Степень гидрирования атомов углерода:				
бензольных	-	-	6,58	21,87
нафталиновых	-	7,7	24,79	45,73
полициклических	39,23	46,2	54,5	65,25
Степень обессеривания, %	86,9	88,7	90,6	91,8

По литературным данным был принят тепловой эффект гидрирования, приходящийся на один атома углерода, входящего в различные ароматические структуры. Необходимое количество водорода на гидрирование ароматических соединений рассчитывалось по стехиометрическому уравнению.

С целью оптимизации было принято, что перепад температуры в реакторе не должен превышать 50 °С. Расчет теплового эффекта и перепада температуры в реакторе для степеней гидрирования, достигаемых на катализаторе РК-442, в исследуемом интервале давлений показал, что для балансового соотношения

ПВГ:ЛГКК (85:15) при увеличении давления с 4,0 до 10,0 МПа перепад температуры в реакторе увеличивается с 17 до 30 °С.

Было проведено расчетное исследование влияния количества ЛГКК в смеси с ПВГ на перепад температуры в реакторе. Результаты расчета показали, что превышение перепада температуры в реакторе более 50 °С наблюдается только при вовлечении более 50 % ЛГКК (рис. 3).

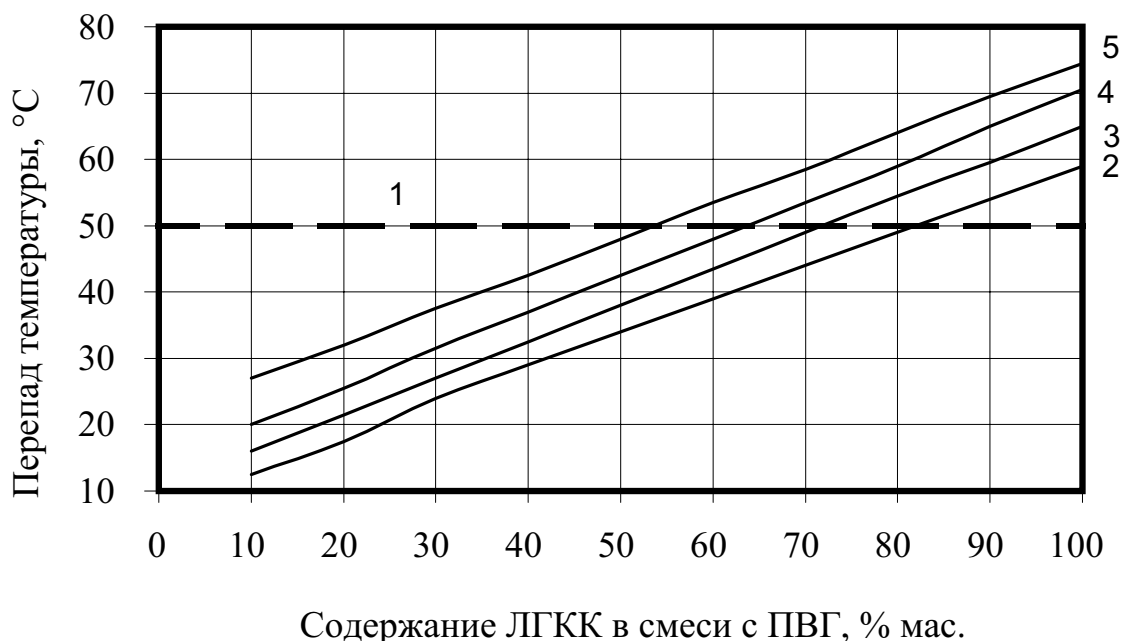


Рис 3. – Зависимость перепада температуры в реакторе от содержания ЛГКК в смеси с ПВГ при различных давлениях

1- ограничение по перепаду температуры;
2 – 4,0 МПа; 3 – 6,0 МПа; 4 – 8,0 МПа; 5 – 10,0 МПа.

Расчет расхода водорода и свежего водородсодержащего газа (ВСГ) на поддержание парциального давления водорода показал, что при совместном облагораживании на каждые дополнительные 10 % мас. ЛГКК необходимо увеличить расход свежего ВСГ на 0,4-0,45 % мас. на сырье, при этом при увеличении давления с 4,0 до 10,0 МПа расход свежего ВСГ увеличивается в 1,5 – 2,0 раза (табл. 10).

Таблица 10. – Влияние давления и содержания ЛГКК в смеси с ПВГ на расход водорода и ВСГ

Наименование показателей	Содержание ЛГКК в смеси с ПВГ, % мас.									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Расход, % мас.:	При давлении 4,0 МПа									
100 %-го Н ₂	0,49	0,65	0,82	0,98	1,15	1,32	1,48	1,65	1,82	1,98
Н ₂ (общий)	0,55	0,72	0,89	1,05	1,22	1,39	1,55	1,72	1,89	2,05
Свежего ВСГ	1,37	1,8	2,22	2,62	3,05	3,47	3,87	4,30	4,72	5,12
	При давлении 6,0 МПа									
100 %-го Н ₂	0,56	0,74	0,92	1,15	1,29	1,48	1,66	1,84	2,03	2,21
Н ₂ (общий)	0,63	0,81	0,99	1,22	1,36	1,55	1,73	1,91	2,10	2,27
свежего ВСГ	1,57	2,02	2,47	3,05	3,4	3,87	4,32	4,77	5,20	5,67
	При давлении 8,0 МПа									
100 %-го Н ₂	0,72	0,90	1,09	1,28	1,46	1,65	1,84	2,03	2,21	2,40
Н ₂ (общий)	0,79	0,97	1,16	1,35	1,53	1,72	1,91	2,10	2,20	2,47
Свежего ВСГ	1,97	2,42	2,90	3,37	3,82	4,30	4,77	5,25	5,50	6,17
	При давлении 10,0 МПа									
100 %-го Н ₂	0,97	1,15	1,33	1,51	1,68	1,86	2,04	2,22	2,40	2,58
Н ₂ (общий)	1,04	1,22	1,4	1,58	1,75	1,93	2,11	2,29	2,47	2,65
свежего ВСГ	2,60	3,05	3,50	3,95	4,37	4,82	5,27	5,72	6,17	6,62

Таким образом, проведенными исследованиями показана возможность эффективного гидрооблагораживания ЛГКК в условиях совместного гидрооблагораживания с ПВГ. Повышение давления благоприятно влияет на все достигаемые характеристики продуктов. Использование катализатора мягкого гидрокрекинга (РК-442) при совместном гидрооблагораживании обеспечивает достижение в сопоставимых условиях существенно лучших, по сравнению с катализатором ГП-497т, показателей по глубине гидрообессеривания как вакуумного газойля, так и легкого газойля каталитического крекинга. Обеспечивается качество вакуумного газойля,

удовлетворяющее требованиям к сырью каталитического крекинга. Фракция 200-350 °С гидрогенизата с йодными числами 1-6 г I₂/100 г, остаточным содержанием серы 0,1 - 0,2 % и улучшенным химическим составом может быть использована в качестве компонента товарного дизельного топлива. При этом можно получать от 2 до 11 % дополнительного количества дизельного топлива за счет деструкции прямогонного вакуумного газойля.

Исследование различных катализаторов показало, что катализатор мягкого гидрокрекинга (РК-442) превосходит катализатор гидроочистки вакуумного газойля (ГП-497т) и вариант послойной загрузки этих катализаторов почти по всем показателям, в том числе и по гидрированию ароматических углеводородов. Однако катализатор мягкого гидрокрекинга в большей степени, чем катализатор ГП-497т подвержен влиянию каталитических ядов, особенно при работе в условиях низкого давления, и это сказывается на продолжительности его работы. Учитывая, что одной из главных задач процесса является достижение высоких и стабильных показателей качества сырья каталитического крекинга, можно рекомендовать работу на катализаторе мягкого гидрокрекинга при давлении выше 6,0 МПа, а послойную загрузку (ГП-497т и РК-442), как более устойчивую к отравлению и более эффективную по сравнению с катализатором гидроочистки (ГП-497т), для работы при давлениях ниже 6,0 МПа.

На основании установленных закономерностей была разработана принципиальная технологическая схема гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК (рис. 4). ЛГКК подается до теплообменников, что может способствовать меньшему образованию продуктов уплотнения в теплообменниках и печах, благодаря его моющим свойствам.

Предусмотренная двухреакторная схема позволяет использовать различные варианты каталитической загрузки. При работе под давлением более 6,0 МПа оба ректора могут загружаться катализатором мягкого гидрокрекинга. При давлении ниже 6,0 МПа в первый реактор загружается катализатор гидроочистки вакуумного газойля, а во второй – катализатор мягкого

гидрокрекинга. Перед вводом продуктов во второй реактор предусматривается подача свежего ВСГ, часть которого можно подавать в слой катализатора для теплосъема, если в этом есть необходимость. Это позволяет повысить парциальное давление водорода в реакционной зоне с катализатором мягкого гидрокрекинга, так как на этом катализаторе в большей степени происходят реакции разрыва связей с последующим насыщением, чем на катализаторе гидроочистки.

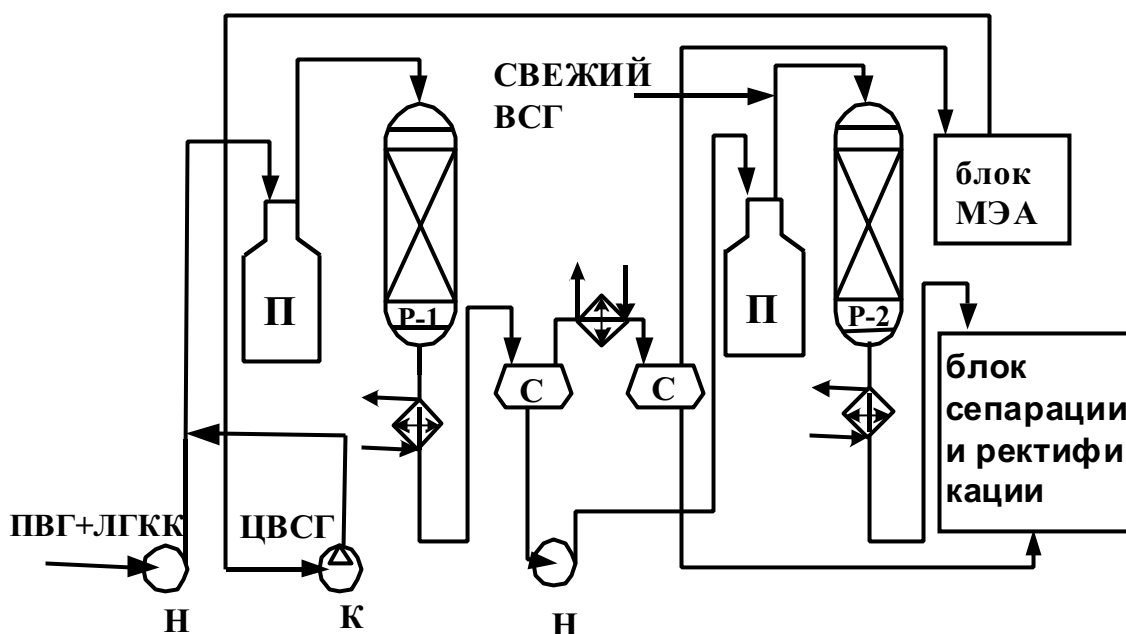


Рис 4. – Принципиальная технологическая схема установки гидрооблагораживания прямогонного вакуумного газойля в смеси с легким газойлем каталитического крекинга

P-1, P-2-реактор; С – сепаратор; Н – насос; К- циркуляционный компрессор; П - печь.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК составит более 386,5 млн. руб. в год за счет получения дополнительного количества товарного дизельного топлива в результате деструкции прямогонного вакуумного газойля.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований показано, что при гидрооблагораживании ПВГ в смеси с ЛГКК на катализаторе мягкого гидрокрекинга РК-442 и катализаторе гидроочистки ГП-497т достигаются лучшие показатели по степени обессеривания ПВГ, по сравнению с его гидрооблагораживанием в чистом виде в сопоставимых условиях.
2. В результате исследования влияния давления и типа катализатора на процесс совместного гидрооблагораживания ПВГ с ЛГКК установлено, что повышение давления с 4 до 10 МПа обеспечивает достижение лучших результатов по гидрированию сернистых и непредельных соединений на исследованных катализаторах. Использование катализатора мягкого гидрокрекинга (РК-442) при совместном гидрооблагораживании обеспечивает достижение в сопоставимых условиях лучших, по сравнению с катализатором ГП-497т, показателей по глубине гидрообессеривания как вакуумного газойля, так и легкого газойля каталитического крекинга.
3. Установлены закономерности гидрирования различных классов ароматических углеводородов при совместном гидрооблагораживании ПВГ с ЛГКК. Показано, что селективное гидрирование (свыше 70 %) атомов углерода в полициклических ароматических структурах ЛГКК можно эффективно проводить при существующих на установке гидроочистки вакуумного газойля условиях на катализаторе РК-442 и при послойной загрузке ГП-497т и РК-442. Для прямогонного вакуумного газойля происходит перераспределение углеводородов по химическим группам, благоприятное с точки зрения сырья каталитического крекинга: увеличивается содержание парафино-нафтеновых, легких и средних ароматических углеводородов и снижается содержание тяжелых ароматических (в 2-3 раза) и смол (в 1,5 раза).
4. Проведенные расчетные и экспериментальные исследования позволили разработать технологию гидрооблагораживания ПВГ в смеси с ЛГКК. При температуре 350 ° С, объемной скорости 1 ч⁻¹ и давлениях 4,0-10,0 МПа на

катализаторах ГП-497Т, РК-442 и варианте их послойной загрузки обеспечивается получение компонента дизельного топлива с содержанием серы 0,08 – 0,22 % и йодным числом 1 – 6 г I₂/100 г и гидроочищенного вакуумного газойля, удовлетворяющего требованиям процесса каталитического крекинга.

5. Разработана принципиальная технологическая схема. Рекомендуется использовать катализатор мягкого гидрокрекинга при работе под давлением выше 6,0 МПа, а послойную загрузку катализатора гидроочистки и мягкого гидрокрекинга при давлении ниже 6,0 МПа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Термодинамическое обоснование целесообразности совместного гидрирования вторичных высокоароматизированных и прямогонных газойлей /Тезисы докладов 51 научно - технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Секция технологическая. – Уфа, 2000.
2. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Варианты комбинирования сырья гидрогенизационных процессов /Тезисы докладов 51 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Секция технологическая. – Уфа, 2000.
3. Обухова С.А., Кулик А.А., Сухоруков А.М. Рациональное комбинирование сырья гидропроцессов - одна из современных тенденций получения экологически чистых топлив /Тезисы докладов международной конференции. «Нефтепереработка и нефтехимия – 99».- С.-Петербург, 1999 – С.15.
4. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Химические, термодинамические и технологические аспекты комбинирования сырья гидрогенизационных процессов /Материалы секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000. – С. 45-46.

5. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Влияние технологических параметров на снижение содержания ароматических углеводородов при совместной гидроочистке прямогонного вакуумного газойля и вторичных газойлей /Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2001 - С. 109-113.
6. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Сухоруков А.М., Николайчук В.А., Теляшев Э.Г. Исследование возможности повышения качества легкого газойля каталитического крекинга при совместной гидроочистке с вакуумным газойлем /Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия –2002». – Уфа, 2002 - С. 68-71.
7. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Кузьмина З.Ф., Теляшев Э.Г. Гидрирование ароматических углеводородов легкого газойля каталитического крекинга при совместной гидроочистке с вакуумным газойлем /Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия –2002». – Уфа, 2002. - С. 71- 74.
8. Халиков Д.Е., Кулик А.А., Обухова С.А. Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Технология производства дизельных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов /Материалы научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия –2002». – Уфа, 2002. - С. 123-125.
9. Кулик А.А., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Влияние катализатора и давления на результаты совместной гидроочистки легкого газойля каталитического крекинга и вакуумного газойля. //Нефть и газ. - 2003. - №1.- С.51-57.