

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ГИДРООЧИСТКИ
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

Гладыш П.В., Аркенова С.Б.

Научный руководитель д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В России одним из ключевых процессов, обеспечивающий глубокую переработку нефти, является каталитический крекинг. Типичным сырьем каталитического крекинга являются высококипящие вакуумные фракции (350-530÷580 °С), в которых содержание органических примесей (азота, серы, кислорода) может достигать 2-7 %. Поэтому сырье каталитического крекинга чаще всего подвергают гидроочистке. Благодаря данному процессу из сырья удаляются гетероатомные сера, азот и кислород, разрушаются металлоорганические соединения, а также насыщаются водородом коксообразующие компоненты, повышая, таким образом, не только качество получаемых конечных продуктов, но и срок службы катализаторов каталитического крекинга [2,3].

В настоящее время в связи с растущим спросом на транспортное топливо и строгими экологическими нормами гидроочистка приобрела значительную актуальность в нефтеперерабатывающей отрасли. С практической точки зрения гидроочистка представляет собой процесс, в котором соотношение водород/углерод в сырье увеличивается в присутствии катализатора в среде водорода. Считается, что реакции гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидродеоксигенирования и гидродеметаллизации следуют механизму гидронолиза, при котором связь углерод-гетероатом разрывается молекулой водорода. Олефиновые и ароматические углеводороды гидрируются напрямую, без разрыва связи. Гидрокрекинг и гидродеасфальтизация, с другой стороны, относятся к реакциям катализируемого кислотой крекинга в сочетании с гидрированием.

Одним из основных факторов, влияющих на выход и качество продуктов является химическая природа сырья [1]. Поэтому знание о составе сырья, его свойств и механизме химических превращений гетероатомных соединений и углеводородов в процессе, позволит подобрать оптимальный режим работы установки.

Целью данной работы является определение физико-химических свойств и группового состава сырья и продуктов гидроочистки вакуумного газойля.

В работе были использованы следующие методы: метод криоскопии на установке «Крион-1» для определения средней молекулярной массы веществ; метод вискозиметрии с использованием вискозиметра Штабингера SVM 3000 для определения кинематической, динамической вязкости и плотности; метод энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии с использованием установки «Спектроскан S» для определения массовой доли серы; метод жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением на установке «Градиент-М» для определения группового углеводородного состава; метод рефрактометрии с использованием рефрактометра «Аббе» для определения показателя преломления.

Результаты экспериментальных исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты лабораторных исследований сырья и продуктов процесса гидроочистки

Параметр	Вакуумный газойль (сырье)	Продукты		
		Нестабильный бензин	Дизельная фракция	Вакуумный газойль
Содержание серы, % масс.	1,775-1,794	0,224-0,294	0,216-0,277	0,121-0,124
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с (для вакуумного газойля при 50 °С)	14,560-14,665	0,532-0,542	4,626-5,438	18,856-18,943
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с (для вакуумного газойля при 50 °С)	16,373-16,486	0,721-0,734	4,726-5,497	18,774-21,728
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,9082-0,9085	0,7380-0,7396	0,8789-0,8893	0,8909-0,8913
Средняя молекулярная масса, г/моль	264-349	88-99	161-200	333-401
Показатель преломления при 20 °С	1,5110-1,5114			1,4992-1,5002

Согласно полученным результатам, вакуумный газойль до гидроочистки характеризуется высоким содержанием серы 1,775-1,794 % масс, плотность находится в диапазоне 0,9082-0,9085 г/см³, показатель преломления –1,5110-1,5114. В результате облагораживания содержание серы в вакуумном газойле снизилось на 93 %, кроме того, в связи с насыщением смол и полиароматических углеводородов водородом наблюдаются снижения значений показателя преломления, плотности и вязкости. Сопутствующими продуктами гидроочистки являются углеводородный газ, бензиновая и дизельная фракции, получаемые в результате частичного гидрокрекинга сырья. Бензиновая и дизельная фракции гидроочистки имеют повышенное содержание серы: 0,224-0,294 масс. и 0,216-0,277 масс. соответственно.

В таблице 2 представлены результаты хроматографического анализа вакуумного газойля. Установлено, что вакуумный газойль имеет следующий состав: 59,5–61,4 % масс. приходится на насыщенные углеводороды, общее содержание ароматических углеводородов составляет 32–35,6 % масс., из которых большая часть приходится

СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

на полициклические структуры (от 15,9 до 17,5 % масс), общее содержание смолистых компонентов варьируется в пределах от 4,8 до 6,5 % масс.

Как правило, гидроочистка не оказывает заметного влияния на общее содержание ароматических соединений, но после обработки наблюдается значительный сдвиг в сторону моноароматических «легких» соединений. Этот сдвиг обусловлен более низкой активностью гидрирования моноароматических соединений по сравнению с полициклическими «тяжелыми» ароматическими соединениями.

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа вакуумного газойля до и после процесса гидроочистки

Групповой состав, % масс.	Вакуумный газойль до гидроочистки	Вакуумный газойль после гидроочистки
Содержание насыщенных (парафино-нафтеновых) углеводородов	59,5–61,4	67,0–69,2
Содержание ароматических углеводородов	32–35,6	28,6–30,7
–«легкие»	11,2–12,1	16,7–19,0
–«средние»	3,3–7,6	3,9–4,5
–«тяжелые»	15,9–17,5	7,2–8,0
Содержание смолистых компонентов	4,8–6,5	2,2–2,3
– бензольные	1,4–2,4	0,9–1,0
– спиртобензольные	3,4–4,1	1,3–1,3

Результаты исследования будут использованы при верификации математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля.

В дальнейшем планируется продолжить исследование, углубить знания о составе сырья с помощью различных методов хроматографии таких как: тонкослойная хроматография, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, карбамидная депарафинизация, с целью детализации формализованной схемы превращения.

Литература

1. Ancheyta J., Morales P., Betancourt G., Centeno G., Marroquín G., Muñoz J.A.D. Individual hydrotreating of FCC feed components // *Energy Fuels*. – 2004. – V. 18. – P.1001–1004.
2. Nadeina K.A., Potapenko O.V., Kazakov M.O. [et al.]. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 378. – P. 2–9.
3. Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomon S., Aguilera-Lopez M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution // *Catalysis Today*. – 2004. – V. 98. – P. 273–280.

МОНИТОРИНГ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Гриценко Е.Ф., Аркенова С.Б.

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В нефтехимической промышленности около 90 % процессов осуществляются с использованием катализаторов [2]. Основной проблемой, связанной с промышленной эксплуатацией катализаторов, является потеря их активности. Традиционно явление дезактивации подразделяют на три этапа: ранняя дезактивация из-за осаждения кокса (начало цикла), дезактивация на средней стадии из-за потери центров при отравлении и закупорки пор отложениями сульфидов металлов (середина цикла) и полная потеря активности из-за сильного диффузионного сопротивления при почти полной закупорки пор (конец цикла), которая снижает активность до такого низкого значения, которое приводит к неизбежной остановке установки [1]. Периодически дезактивированные катализаторы регенерируют путем выжига коксогенных соединений с поверхности. Предшественниками сложных поликонденсированных структур выступают асфальтены (смолы), содержащиеся в сырье. Исключить коксообразование практически невозможно, есть лишь пути снижения интенсивности данного процесса посредством подбора оптимального режима работы установки.

Цель работы заключалась в анализе факторов и скорости дезактивации катализатора гидроочистки вакуумного газойля на основе статистических данных с промышленной установки.

В аксиальном реакторе гидроочистки используется неподвижный катализатор, основным компонентом которого выступает алюмокобальтмолибденовая каталитическая система. Для поддержания заданной степени