

6  
А-11

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМ. Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВА

---

На правах рукописи

А. М. РАСУЛОВ

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ  
ГИДРИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МАСЛЯНЫХ  
ФРАКЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА  
ГИДРООЧИСТКИ НА УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ  
ПОЛУЧЕННЫХ МАСЕЛ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук.

БАКУ—1984 г.

А. М. РАСУЛОВ

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ  
ГИДРИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МАСЛЯНЫХ  
ФРАКЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА  
ГИДРООЧИСТКИ НА УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ  
ПОЛУЧЕННЫХ МАСЕЛ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук.

Научные руководители:  
доктор технических наук  
профессор **Н. И. ЧЕРНОЖУКОВ**  
доктор технических наук  
**Р. Ш. КУЛИЕВ**

## ВВЕДЕНИЕ

Советский народ под руководством родной коммунистической партии успешно решает грандиозные задачи по строительству коммунизма, намеченные Программой, принятой XXII съездом КПСС.

Успешно создается материальная база коммунизма, невиданными темпами развивается химическая промышленность нашей страны.

Декабрьский Пленум ЦК КПСС поставил задачу до 1970 года всемерно форсировать развитие химической промышленности страны и на этой основе ускорить химизацию ведущих отраслей народного хозяйства. С этой целью на развитие химической промышленности в предстоящей семилетке (1964—1970 гг.) выделяются крупные капиталовложения. Развитие химической промышленности намечено также в период 1970—1980 гг.

Большое внимание, как и прежде, будет уделяться нефтяной и газовой промышленности, являющейся главной сырьевой базой химической промышленности.

Предусмотрено увеличение добычи сырой нефти и газа, внедрение новой техники и технологии в добычу и переработку нефти, будут реконструированы и расширены действующие нефтеперерабатывающие заводы.

В химической и нефтяной промышленности будут внедрены новые прогрессивные процессы, позволяющие получить высокие выходы качественной продукции.

Большое внимание будет уделено вопросу рационального использования отходов производства и побочных продуктов, образующихся при переработке сырья и химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Одним из передовых технологических процессов является процесс гидрирования. Процесс гидрирования позволяет весьма эффективно переработать сырье и получить высококачественную продукцию без отходов.

Процесс гидрирования широко может быть применен в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки нефтепродуктов от вредных сернистых и смолистых веществ. Этот процесс является радикальным для рациональной перестройки (деструктивная гидрогенизация) структуры молекул нефтяного сырья с целью получения нефтепродуктов с новыми высокими качествами, отсутствующими у исходного сырья.

Большие капитальные работы по гидрированию выполнены советскими и зарубежными учеными: Зелинским Н. Д., Казанским Б. А., Каржевым Н. В., Ипатьевым Б. Н., Лозовым А. В., Лавровским К. П., Акер А., Брендли У. Э., Варгом и многими другими.

Внедрение процесса деструктивной гидрогенизации для бакинской нефтеперерабатывающей промышленности особенно необходимо в связи с ухудшением качеств добываемых нефтей, что связано с уменьшением в их составе соотношения водорода и углерода. Исследования показали, что введением, путем деструктивной гидрогенизации, в состав бакинского нефтяного сырья 0,8—1,5% водорода удается резко улучшить качества полученных топлив и масел.

Настоящая работа посвящена вопросу получения высококачественных масел, в том числе вязкого авиамасла (типа МС—20) из деасфальтированного гудрона нефти месторождения «Нефтяные камни» Азербайджанской ССР деструктивной гидрогенизацией, а также изучению влияния режима деструктивной гидрогенизации остаточного продукта нефти на углеводородный состав полученных масел.

Работа состоит из двух частей. В первой части дан обзор литературы по процессам гидрирования нефтяного сырья, а во второй, которая состоит из 4-х глав, представлены результаты экспериментальной работы изучаемого вопроса.

Работа была выполнена на примере деструктивной гидрогенизации деасфальтирата характерной бакинской смолистой и перспективной нефти Азербайджанской ССР месторождения «Нефтяные камни». Эта нефть в настоящее время составляет значительную часть сырья используемого для производства масел на бакинских нефтеперерабатывающих заводах.

Для установления влияния степени обессмоливания гудрона на результаты гидрирования деструктивной гидрогенизации подвергались деасфальтираты с коксуемостью 1, 2 и 3%.

Деасфальтизация гудрона нефти «Нефтяные камни», отобранного с промышленной установки, до различной коксуемости проводилась 500% жидкого пропана на пилотной установке производительностью 4 кг/час сырья.

Результаты деасфальтизации приведены в таблице 1.

## ГЛАВА I.

### ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ ОБЕССМОЛИВАНИЯ НА РЕЖИМ ГИДРИРОВАНИЯ И КАЧЕСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Деструктивная гидрогенизация деасфальтиратов с различной коксуемостью проводилась на промышленном катализаторе сернистый вольфрам при: температуре—425°C, давлении—200 атм, объемной скорости подачи сырья—0,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час.

Эти условия были разработаны и рекомендованы лабораторией технологии масел ИНХП АП Азерб. ССР для деструктивной гидрогенизации некоторых остаточных масляных фракций бакинских нефтей.

Оценка эффекта гидрирования деасфальтиратов с различной коксуемостью в принятых условиях процесса проводилась как по качеству гидрогенизатов, так и по качеству дистиллятных (350—450°C) и остаточных (выше 450°C) масляных фракций, выделенных в результате вакуумной фракционировки гидрогенизатов.

Окончательное заключение об эффекте гидрирования делалось по качеству и по выходу полученных авиационных масел типа МС—20.

Качества авиационных масел, выделенных из гидрогенизатов, полученных при различных температурных режимах процесса, приводятся в таблице 2.

Рассмотрение качеств полученных готовых авиамасел типа МС—20 (табл. 2) показывает, что при принятой температуре 425°C авиамасло, по всем качествам удовлетворяющее требованиям действующего ГОСТа, удается получить из деасфальтирата с коксуемостью 1%. Масло, полученное из деасфальтирата с коксуемостью 2%, при хороших качествах обладает повышенной коксуемостью и ТКВ. При температуре 425°C из деасфальтирата с коксуемостью 3% не удается получить качественное масло.

### Результаты деасфальтизации гудрона нефти месторождения "Нефтяные камни"

Количество пропана, % (вес)	Температура, °C		Выход деасфальтизата на гудрон, %	Качества деасфальтизата					Цвет по NPA, марки
	низа колонны	верха колонны		плотность, 20 °C	вязкость при 100°C, сСт	коксуемость, %	В В К	температура вспышки, °C	
500	Исходный гудрон НКК		0,9730	44,5*	10,5	—	330	—	темный
500	45	60	0,9390	70,5	3,0	0,861	314	+32	.
500	45	68	0,9318	57,1	2,0	0,855	308	+28	.
500	45	80	0,9261	39,8	1,0	0,853	288	+26	8-

\*) Вязкость условная

Таблица 2

### Качества авиамасел типа МС-20, полученных из деасфальтизаторов при различных температурах гидрирования на катализаторе WS<sub>2</sub>

Температура гидрирования, °C	Выход, % (вес) на		Плотность, 20 °C	Вязкость при 100°C, сСт	Вязкость при 50°C, сСт	Отношение вязкостей при 50 и 100°C	И В	В В К	Коксуемость, %	Температура вспышки, °C	Кислородное число, мг КОН	Термостабильность по методу Ланок при 250°C	Температурный коэффициент вязкости (КВ (0,100))	Температура застывания, °C	Цвет по NPA, марки
	гидрогенеза	гудрон													
425	45,0	18,0	0,8930	20,5	155,0	7,0	86,0	0,819	0,30	274	0,06	37	53,5	-20	4 1/2+
425	61,0	23,0	0,8960	20,4	152,0	7,4	87,0	0,824	0,40	274	0,10	32	59,0	-16	5+
435	41,0	18,5	0,8879	20,5	142,0	6,9	94,5	0,812	0,30	275	0,03	42	48,0	-18	4 1/2+
435	43,0	21,5	0,8920	20,4	147,0	7,0	92,0	0,818	0,50	272	0,05	44	46,8	-18	4 1/2+
ГОСТ 1013-49	не более 49		не более 0,895	не менее 20	—	не более 7,85	—	—	не более 0,3	не ниже 225	не более 0,05	не менее 17	не более 55	не выше -18	не более 7

Деасфальтизат с коксуемостью 1%

Деасфальтизат с коксуемостью 2%

Деасфальтизат с коксуемостью 3%

Исследования показали, что повышение температуры с 425 до 435°C позволяет значительно улучшить качества авиамасла, полученного из деасфальтизата с коксуемостью 2% и добиться получения авиамасла удовлетворяющего требованиям действующего ГОСТа, (за исключением повышенной коксуемости) из деасфальтизата с коксуемостью 3%.

Сравнение качеств и выхода полученных авиамасел показывает рациональность деструктивной гидрогенизации деасфальтизата с коксуемостью 2%. Такой деасфальтизат должен быть подвергнут деструктивной гидрогенизации при температуре 425 и 435°C.

Деструктивная гидрогенизация деасфальтизата с коксуемостью 2% при температуре 435°C позволяет получить около 19 % авиамасла с индексом вязкости 94,5 ед. по всем качествам удовлетворяющим требованиям ГОСТа на авиамасло МС--20.

Подробное исследование влияния отдельных параметров процесса деструктивной гидрогенизации (температура, давление, скорость подачи сырья) на выхода и качества продуктов, а также выбор катализатора, проводились при гидрировании деасфальтизата с коксуемостью 2%.

## ГЛАВА II.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ НА ВЫХОДА И КАЧЕСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Исследовалось влияние температуры, давления процесса гидрирования и скорости подачи сырья на выхода и качества полученных продуктов.

В качестве катализаторов, были использованы промышленные катализаторы сернистый вольфрам и алюмо-кобальт-молибден.

Сравнение эффективности вышеуказанных катализаторов при деструктивной гидрогенизации деасфальтизата с коксуемостью 2% проводилось по данным, полученным при температурах 400, 425, 435 и 440°C на сернистом вольфраме и при 425, 435, 450, 460 и 465°C на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе и при постоянном давлении процесса 200 атм, скорости подачи сырья 0,5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> час и расходе водорода 120 м<sup>3</sup>/час.

Результаты гидрирования и качества гидрогенизатов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты гидрирования деасфальтизата с коксуемостью 2%

Температура, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup> при 20°C	Вязкость, сст при		Отношение вязкостей при 50 и 100°C	ИВ	В В К	Коксуемость, %	Температура вспышки, °C	Температура застывания, °C	Кислотное число, мг КОН	Цвет по НРА, марки
		100°C	50°C								
400	0,9318	57,1	108,1	6,4	96	0,855	2,0	308	+28	0,05	не просв.
425	0,8998	16,8	42,6	5,0	106	0,832	0,72	84	+12	0,02	4 1/2+
435	0,8814	8,4	12,6	3,0	162	0,816	0,23	78	+10	0,01	1 1/2+
440	0,8562	4,2	5,4	2,5	154	0,799	0,12	82	+2	0,05	1 1/2+
	0,8347	2,2				0,780	0,03	34	-6	0,01	1
Катализатор WS <sub>2</sub>											
425	0,9066	21,9	156,7	7,2	96	0,839	0,98	170	+22	0,06	6 -
435	0,9042	17,6	117,0	6,6	97	0,838	0,66	124	+18	0,05	4 1/2
450	0,8988	10,3	54,0	5,2	100	0,837	0,42	106	+16	0,05	4 -
460	0,8786	4,9	18,4	3,8	128	0,825	0,27	76	+14	0,05	3 1/2-
465	0,8575	2,6	6,5	2,5	130	0,807	0,06	44	-2	0,04	2 1/2+
Катализатор Al-Co-Mo											

Данные таблицы 3 показывают, что повышение температуры процесса гидрирования на указанных катализаторах приводит к улучшению вязкостно-температурных свойств, цвета, коксуемости и других показателей качества полученных гидрогенизатов.

Зависимость качества продуктов гидрирования от температуры процесса показана на рис. 1 (кат.  $WS_2$ ) и 2 рис. (кат. Al-Co-Mo)

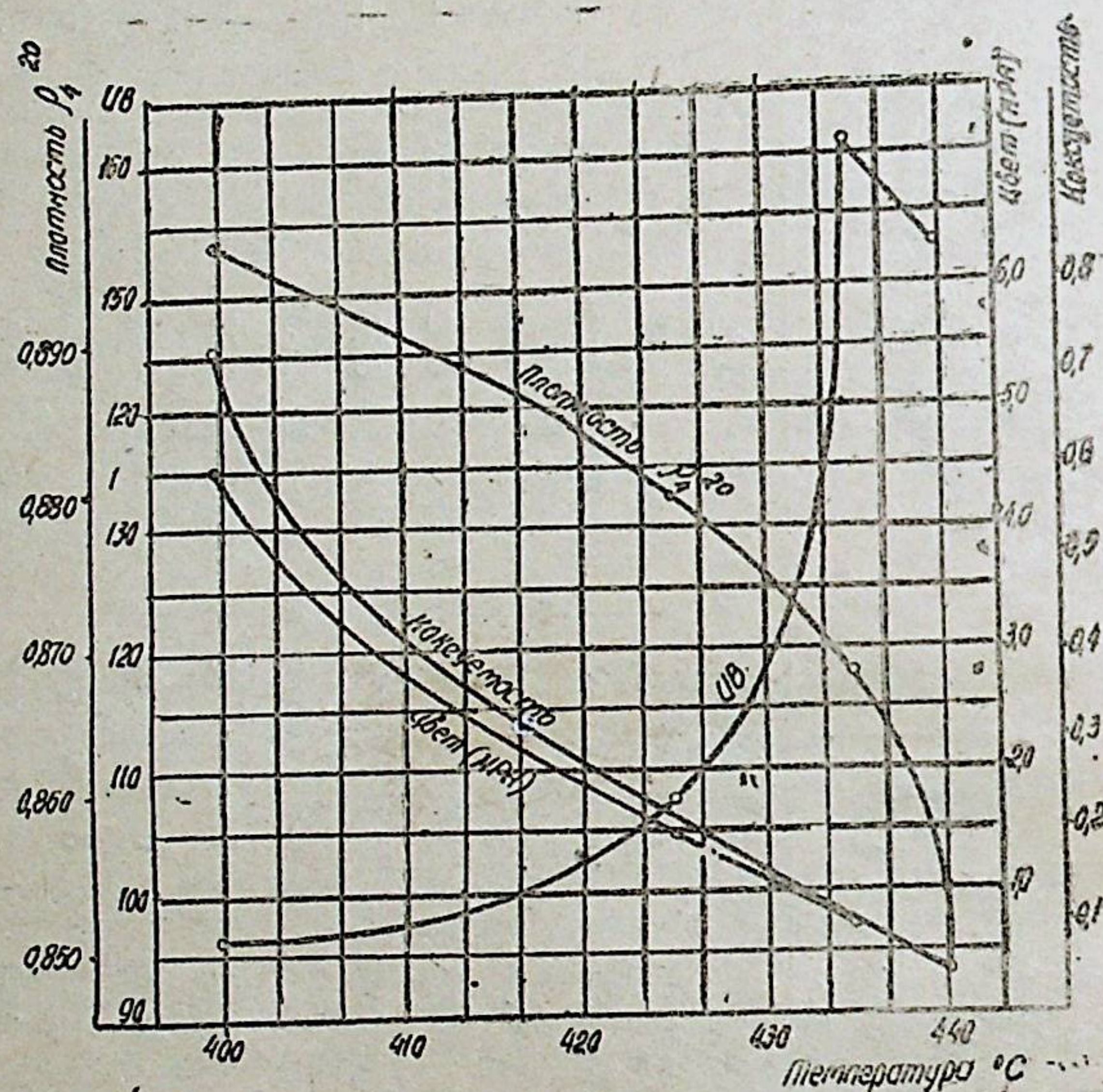


Рис. 1

С целью получения готовых масел гидрогенизаты подвергались атмосферно-вакуумной перегонке, при которой отбирались топливные фракции (выкипающие до  $350^\circ\text{C}$ ), фракции дистиллятного масла (выкипающие в пределах  $350 - 450^\circ\text{C}$ ) и остаток, выкипающий выше  $450^\circ\text{C}$ , представляющий собой компонент авиационного масла.

Готовое авиационное масло, выкипающее выше  $450^\circ\text{C}$ , получалось после депарафинизации масляной фракции.

В результате исследования было установлено, что оптимальной температурой гидрирования для деасфальтизата с коксуемостью 2% на катализаторе сернистый вольфрам является  $435^\circ\text{C}$ , а на катализаторе алюмо-кобальт-молибден  $465^\circ\text{C}$ .

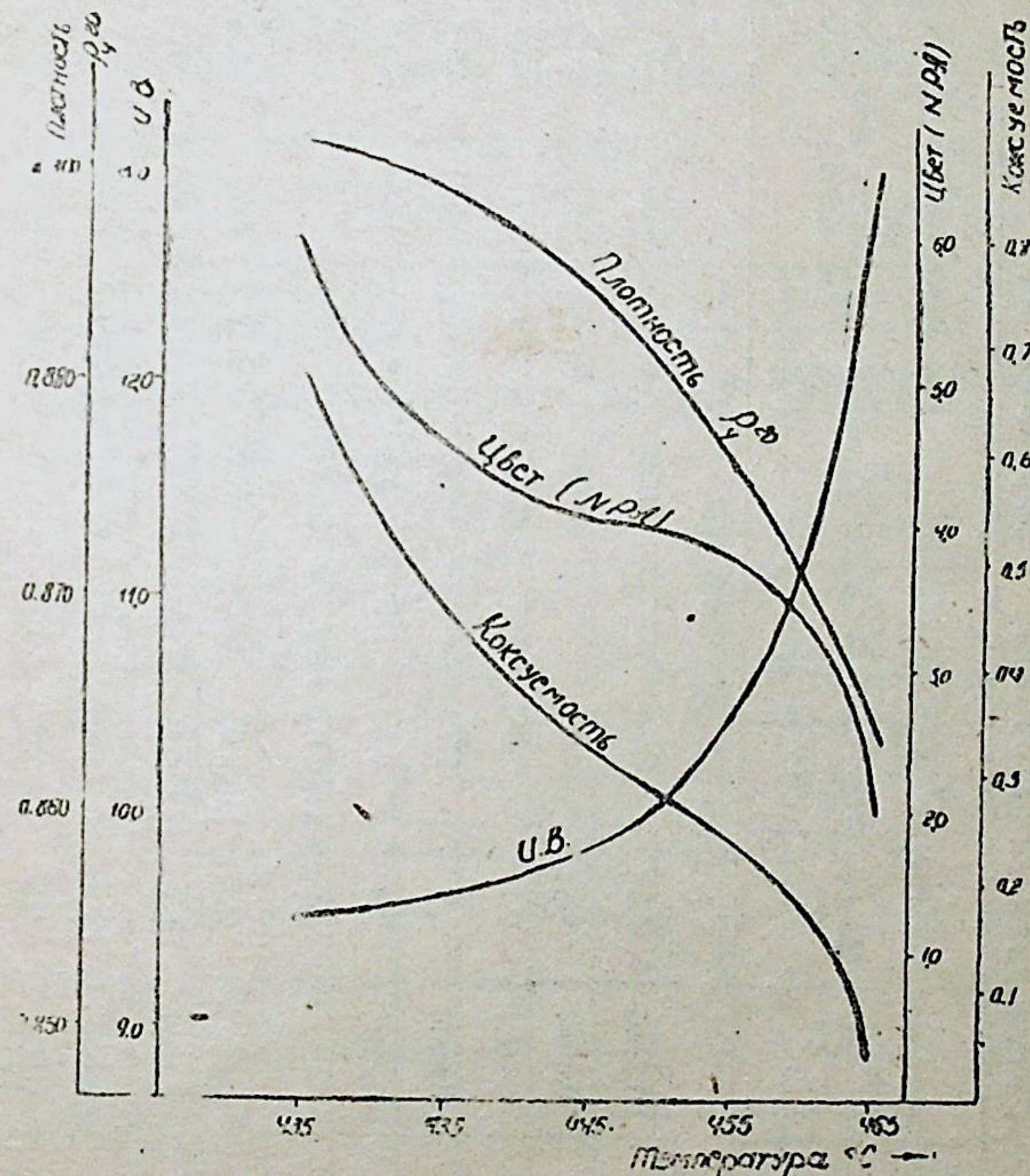


Рис. 2

Исследование влияния давления на результаты гидрирования деасфальтизата проводилось при температуре  $435^\circ\text{C}$  (катализатор  $WS_2$ ) и  $465^\circ\text{C}$  (катализатор Al-Co-Mo) и скорости подачи сырья  $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$ .

Результаты гидрирования деасфальтизата и качества полученных гидрогенизатов приведены в таблице 4. Как видно из данных таблицы, увеличение давления процесса от 100

Результаты гидрирования деасфальтизата

Условия гидрирования		Температура, °C	давление, атм	объемная скорость, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> час	Плотность, 20 °C, г/л	Вязкость при 100 °C, сст	Относительная вязкость при 50 и 100 °C	ИВ	ВВ	Коксуемость, %	Кислое число, мг КОН	Температура вспышки, °C	Температура застывания, °C	Цвет НПЗ, марки
температура, °C	атм													
Катализатор WS <sub>2</sub>														
435	100	0,5	0,8806	4,3	3,2	125	0,830	0,45	0,05	44	+2	6		
435	200	0,5	0,8562	4,2	3,0	162	0,799	0,12	0,05	82	+2	1 1/2+		
435	250	0,5	0,8601	2,7	2,9	167	0,797	0,10	0,03	48	-2	1 1/2		
435	200	0,3	0,8006	1,0	1,7	—	0,748	0,11	0,01	26	-36	1		
435	200	1,0	0,8891	9,4	4,8	109	0,828	0,41	0,06	138	+16	5+		
Катализатор Al—Co—Mo														
465	150	0,5	0,8655	2,7	2,6	125	0,818	0,22	0,05	52	+2	3 1/2		
465	200	0,5	0,8575	2,6	2,5	130	0,807	0,06	0,04	44	-2	2 1/2		
465	250	0,5	0,8538	2,5	2,5	138	0,803	0,03	0,05	37	-4	2-		
465	200	0,3	0,8580	2,8	2,8	146	0,807	0,01	0,04	30	+2	3-		

до 200 атм (катализатор WS<sub>2</sub>) и от 150 до 200 атм (катализатор Al—Co—Mo) заметно улучшает качества полученного катализатора.

Дальнейшее повышение давления до 250 атм приводит к малоощутимому улучшению качеств гидрогенизата.

На рис. 3 и 4 показано зависимость качества полученных продуктов на катализаторах сернистый вольфрам и алюмокобальт-молибден от давления процесса.

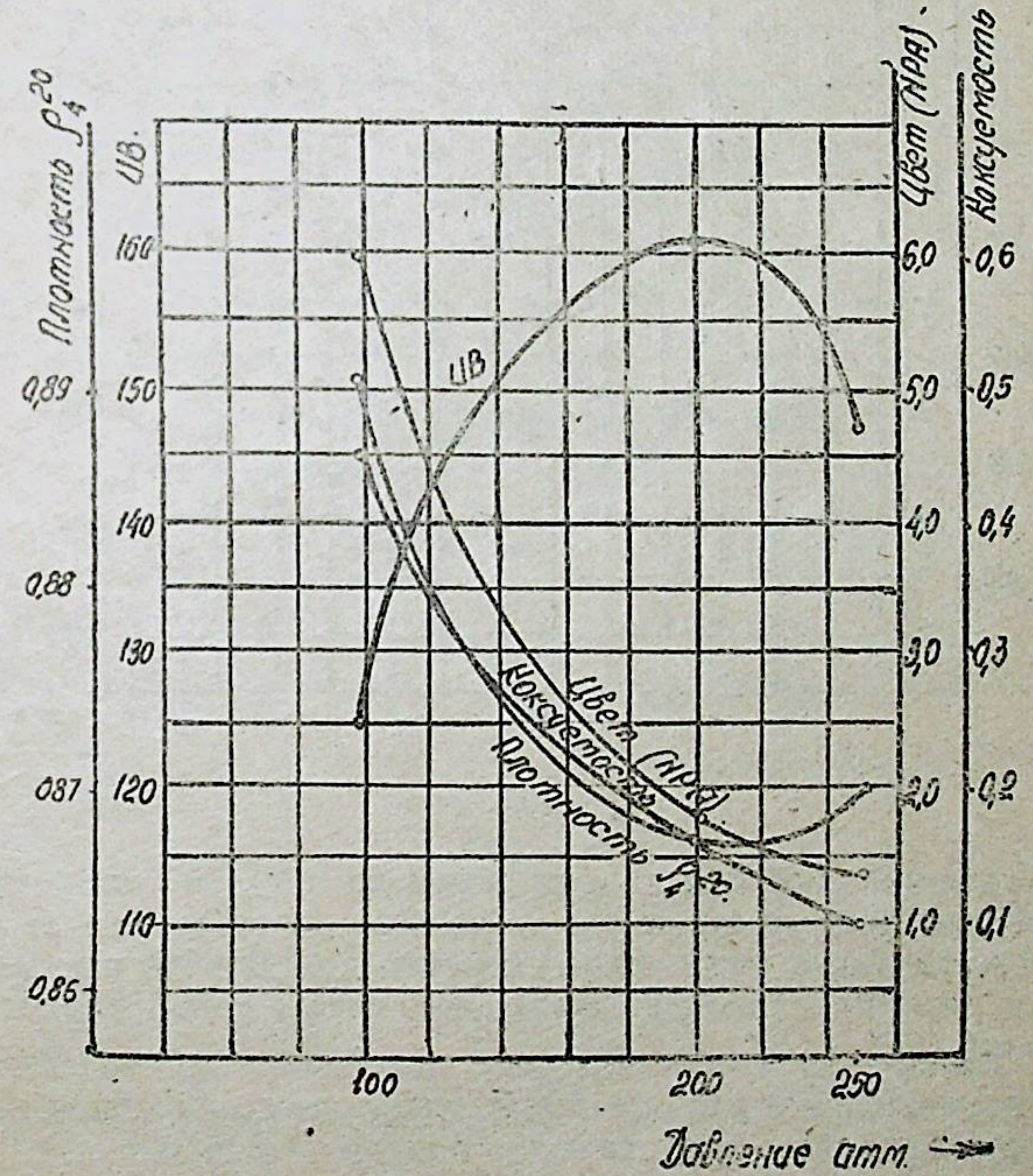


Рис. 3

За оптимальное давление гидрирования деасфальтизата с коксуемостью 2% на катализаторах WS<sub>2</sub> и Al—Co—Mo можно принять 200 атм.



Данные таблицы 4 также показывают, что изменение скорости подачи сырья влияет на результаты процесса гидрирования, она более заметно влияет при проведении гидрирования на катализаторе  $WS_2$ . На рис. 5 показана зависимость качества полученных продуктов на катализаторе  $WS_2$  от скорости подачи сырья.

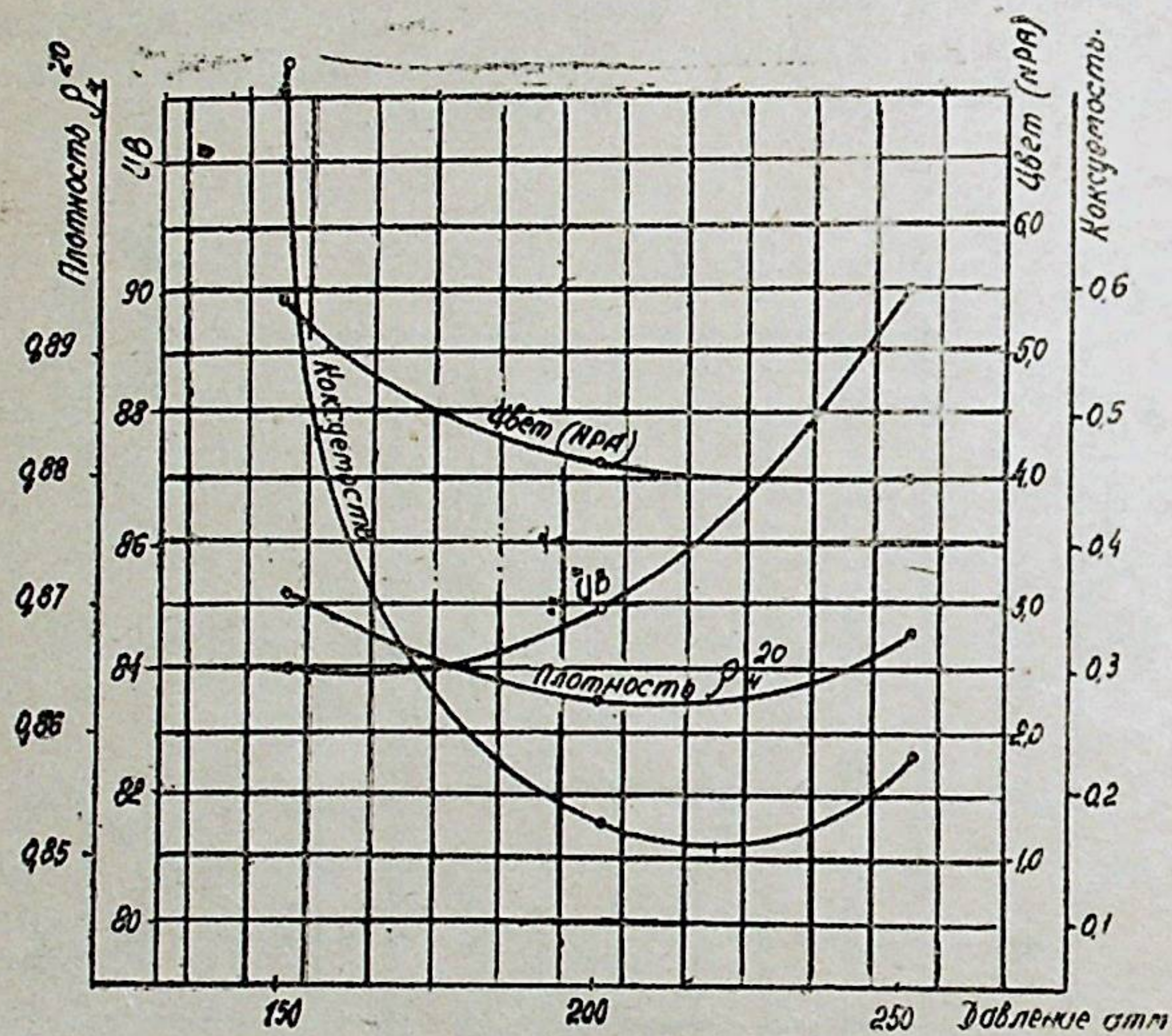


Рис. 4

Снижение скорости подачи сырья до  $0,3 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$  ведет к усиленной деструкции сырья и резкому уменьшению выхода вязкого масла, а повышение скорости до  $1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$  приводит к резкому снижению эффекта деструктивной гидрогенизации.

Рассмотренные данные показывают целесообразность проведения процесса при скорости подачи сырья  $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$ .

Оценка исследуемых промышленных катализаторов сернистый вольфрам и алюмо-кобальт-молибден и разработка оптимальных параметров деструктивной гидрогенизации деасфальтизата с коксуемостью 2%, как было сказано выше, проводились по выходам и качествам готовых масел.

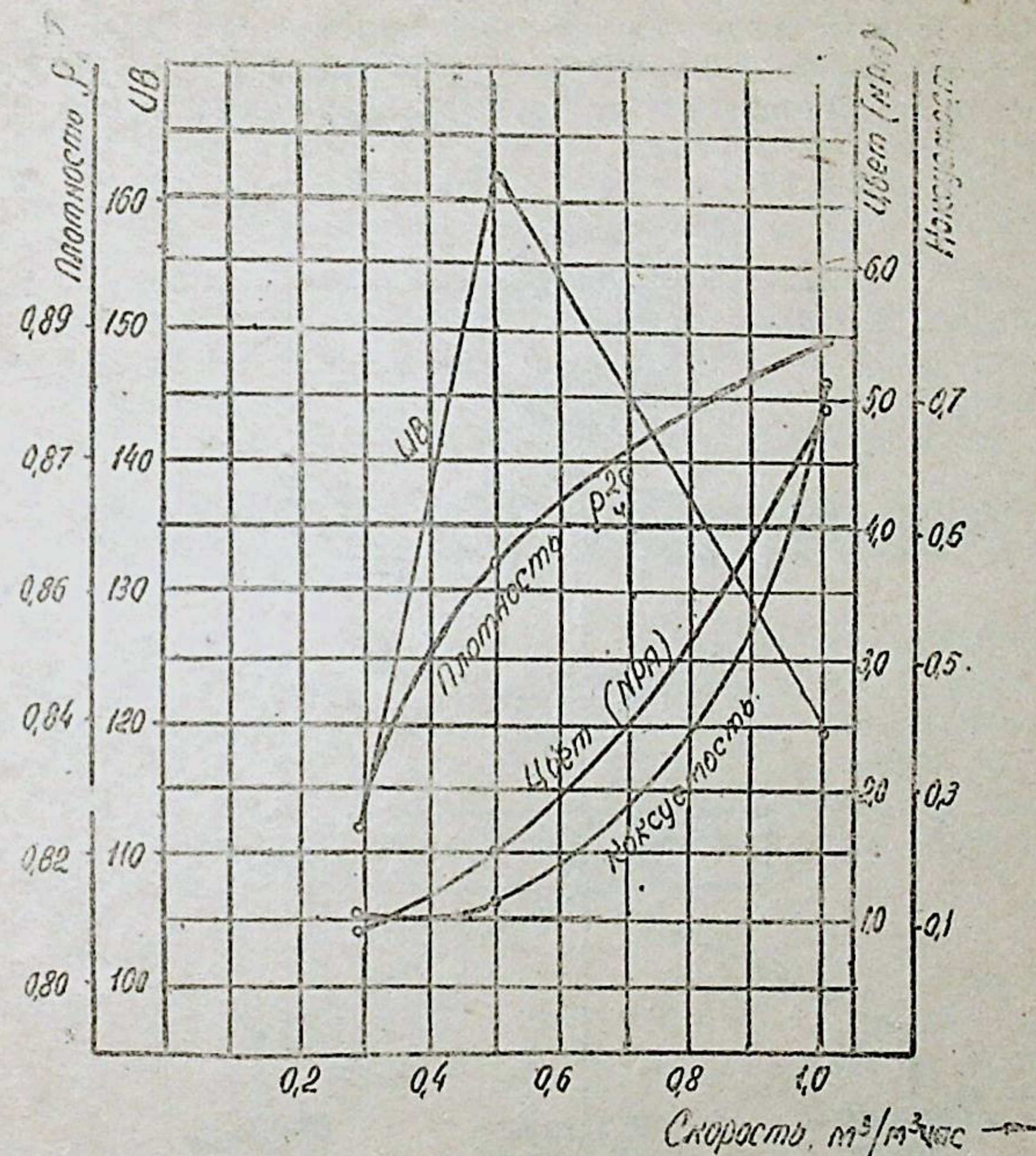


Рис. 5

### ГЛАВА III.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ГОТОВЫХ МАСЕЛ ИЗ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ГИДРОГЕНИЗАТОВ

Схема получения масел из деасфальтизата нефти «Нефтяные камни» методом деструктивной гидрогенизации на катализаторе  $WS_2$  дана на рис. 6.

Для получения готовых масел дистиллятные и остаточные масляные компоненты необходимо подвергать депарафинизации.

Было установлено, что дистиллятные масляные фракции, выкипающие в пределах 350—450°C легко депарафинируются с помощью кристаллического карбомида (75%), при этом полученное масло имеет температуру застывания — 45—47°C.

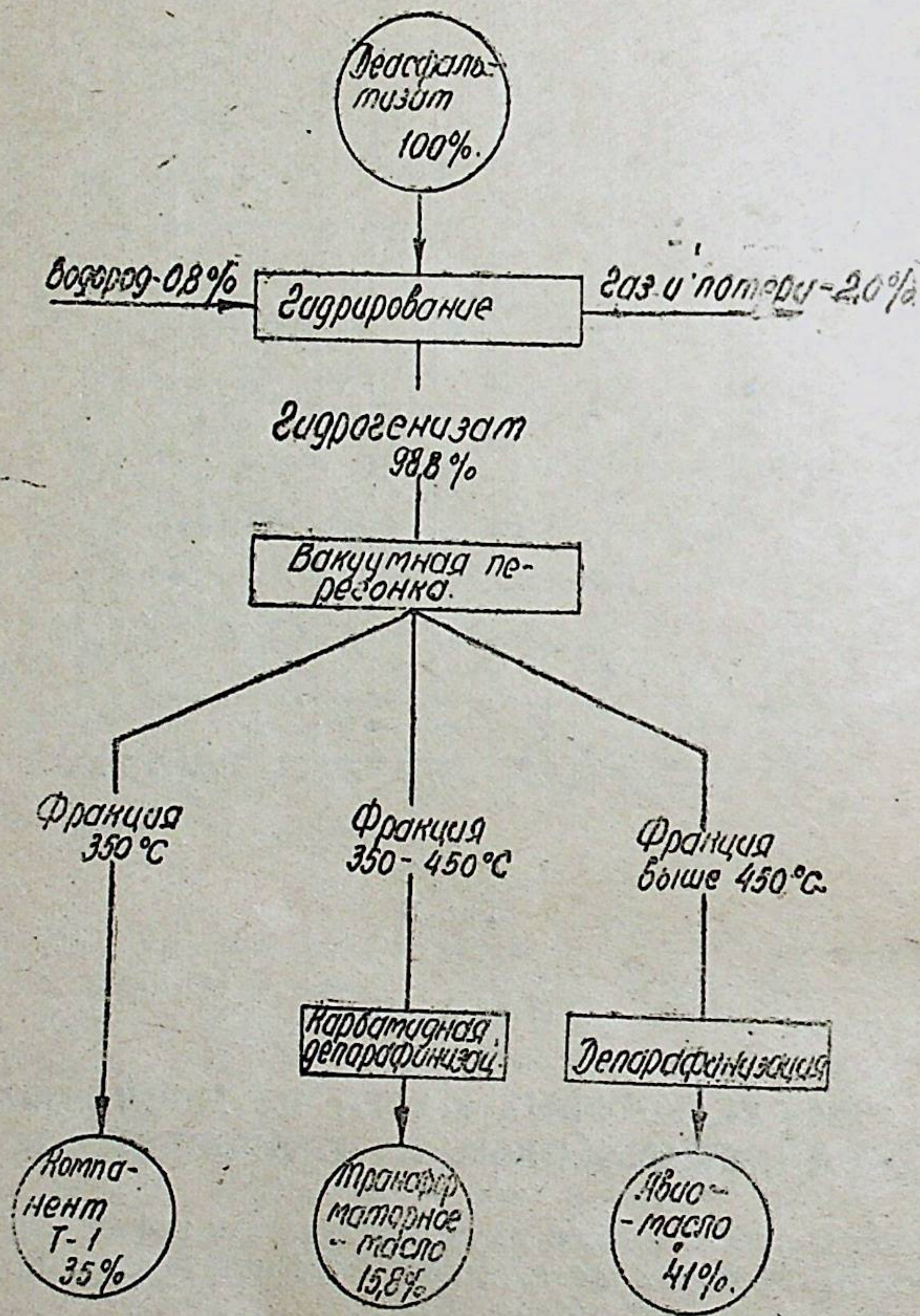


Рис. 6

Остаточный масляный компонент должен быть подвергнут депарафинизации в тройной смеси селективных растворителей. В результате исследований было выявлено, что для получения авиамасла с температурой застывания минус 18°C остаточный масляный компонент должен быть депарафинирован в растворе 300% (вес.) тройной смеси растворителей, состоящей из 30% ацетона, 35% бензола и 35% толуола.

Исследования качества дистиллятного масла показали, что оно может быть рекомендовано в качестве высокостабильного трансформаторного масла (табл. 5), кроме того это масло может с успехом применяться как масло промышленное И—6, И—8, вазелиновое, швейное и др.

Выхода и качества авиамасел, полученных при деструктивной гидрогенизации деасфальтизата с коксуемостью 2% показаны в таблице 6.

Из этих данных видно, что с повышением температуры гидрирования улучшаются качества полученных авиационных масел; наиболее высокие качества имеют авиационные масла, выделенные из гидрогенизатов, полученных при температурах гидрирования 435, 440°C (катализатор  $WS_2$ ) и 465°C (катализатор  $Al-Co-Mo$ ) при давлении 200 атм и скорости подачи 0,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час.

Таблица 5

Масло	Вязкость при сст		Кислотное число, мг КОН	Температура вспышки, °C	Температура застывания, °C	Натровая проба, баллы	Стабильность ВТИ	
	20°C	50°C					осадок %	кислотное число, мг КОН
Трансформаторное	29,8	8,6	0,03	160	-47	2	0,04	0,1
Требования ГОСТа	не более 30	не более 10	не более 0,05	не менее 150	не выше -45	не более 2	не более 0,1	не более 0,35

Библиотека Академии наук Киргизской ССР

244984



Таблица 7

Качества авиамасел, полученных при оптимальном режиме гидрирования деасфальтизата нефти „Нефтяные камни“

Показатели качества	Авиамасло, полученное при гидрировании на катализаторах		ГОСТ 1013—49 на авиамасло МС-20
	WS <sub>2</sub>	Al—Co—Mo	
Плотность ρ <sub>20/4</sub>	0,8879	0,8959	не выше 0,895
Вязкость при 100°C, сст	20,5	20,0	не менее 20
Вязкость при 50°C, сст	141,7	153,8	—
Отношение вязкостей при 50 и 100°C	6,9	7,6	не более 7,85
И В	95	83	—
В В К	0,812	0,812	—
Коксуемость, %	0,30	0,23	не более 0,3
Кислотное число, мг КОН	0,03	0,05	не более 0,05
Температура вспышки, °C	275	273	не менее 225
Температура застывания, °C	-18	-18	не выше -18
Цвет по NPA, марки	4 1 2+	7+	не выше 7
Коррозия по Пинкевичу, г/м <sup>2</sup>	0,3х)	0,5х)	не более 45
Термоокислительная стабильность по методу Папок, мин.	42,0	42,5	не менее 17
Температурный коэффициент вязкости ТКВ (0—100)	48,0	74,3	не более 55,0
Выход на гидрогенизат, вес, %	41,0	36,4	—
Выход на гудрон, вес, %	18,5	16,4	—

х) на приборе НАМИ.

Таблица 8

Физико-химические свойства авиамасел, полученных различными методами очистки

Показатели качеств	Авиамасло, полученное гидроочисткой деасфальтизата нефти „Нефтяные камни“	Авиамасло гидроочи- стки, полученное во ВНИИ НП из деасфальтизата восточных сернистых нефтей	Товарные авиамасла		
			бакин-ское МК-22	грознен-ское МС-20	орское МС-20
Плотность ρ <sub>20/4</sub>	0,8879	0,8990	0,9019	0,8943	0,8935
Вязкость при 100°C, сст	20,5	20,4	22,9	20,4	21,1
Вязкость при 50°C, сст	142	162	185	157	154
Отношение вязкостей при 50 и 100°C	6,9	7,9	8,1	7,7	7,3
И В	95	80	79	82	90
В В К	0,812	0,826	0,830	0,823	0,819
Коксуемость, %	0,30	0,20	0,66	0,29	0,27
Кислотное число, мг КОН	0,030	0,035	0,014	0,038	0,035
Температура вспышки, °C	275	268	—	278	241
Температура застывания, °C	-18	-19	-14	-19	-22
Цвет по NPA, марки	4 1 2+	7	6—	7	7
Термоокислительная стабильность по методу Папок, мин.	42	—	40,5	17	17
Температурный коэффициент вязкости ТКВ (0—100)	48	—	67,3	53	54

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИИ

Подробному исследованию углеводородного состава подвергался исходный деасфальтизат нефти «Нефтяные камни» и авиамасла, выделенные из гидрогенизатов, полученных в результате деструктивной гидрогенизации при различных режимах на катализаторах сернистый вольфрам и алюмо-кобальт-молибден. Изучение физико-химических свойств и кольцевого состава отдельных групп углеводородов, выделенных из деасфальтизата и готовых масел, полученных при различных температурных режимах (табл. 9), показывает, что повышение температуры процесса приводит к усилению деструкции тяжелых ароматических углеводородов и смолистых веществ и увеличению содержания в масле метано-нафтеновых групп углеводородов.

По мере повышения температуры отмечается также некоторое улучшение кольцевого состава масел: уменьшается процентное содержание колец в смеси, уменьшается число колец в молекуле и также уменьшается число атомов углерода в боковой цепи. Следует отметить, что увеличение содержания в маслах метано-нафтеновых групп углеводородов происходит, главным образом, за счет деструкции тяжелых ароматических углеводородов и смолистых веществ. При проведении деструктивной гидрогенизации на катализаторе сернистый вольфрам в полученных авиамаслах отсутствуют тяжелые ароматические углеводороды.

Исследования показали, что изменение давления водорода в процессе гидрирования также заметно влияет на химический состав полученных масел (табл. 10). С повышением давления процесса заметно увеличивается количество метано-нафтеновых углеводородов и снижается выход средних ароматических углеводородов, снижается содержание смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов.

Увеличение объемной скорости процесса гидрирования до  $1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$  является нежелательным, так как ведет к получению низкокачественных масел. Установлено, что наряду с гидрированием молекул смолистых веществ и ароматических колец, происходит деструкция отдельных молекул

с образованием низкомолекулярных соединений и частичное отщепление боковых парафиновых цепей из конденсированных молекул. В результате последнего образуются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями, имеющие меньший молекулярный вес, большую величину плотности и показателя преломления.

Исследовалось влияние температуры процесса деструктивной гидрогенизации деасфальтизата на структуру ароматических групп углеводородов, выделенных из полученных авиамасел. Структура ароматических углеводородов исследовалась спектральным методом во ВНИИ НП под руководством К. И. Зиминой. Перед спектральным исследованием смесь ароматических групп углеводородов, полученных хроматографией на силикагеле, подвергалась повторному разделению на окиси алюминия.

Результаты спектрального анализа отдельных групп ароматических углеводородов представлены в таблице 11.

Полученные данные показывают, что с повышением температуры гидрирования в первую очередь распадаются многокольчатые ароматические углеводороды, при этом образуются бензол и его гомологи, а также за счет распада сложных молекул нафтеновых и ароматических углеводородов растет количество бензольных колец в средней ароматике, эти данные также показывают, что при деструктивной гидрогенизации деасфальтизата на катализаторе сернистый вольфрам гидрирование происходит глубже и интенсивнее чем на катализаторе алюмо-кобальт-молибден.

Групповой углеводородный состав деасфальтизата отдельных групп углеводородов,

Температура гидрирования, °С	Наименование групп углеводородов	Выход, %	Физико-
			показатель преломления N <sub>20</sub> D
Деасфальтизат с коксумостью 2%	Метано-нафтеновые	42,4	1,4849
	Ароматические легкие	17,5	1,5078
	Ароматические средние	19,9	1,5608
	Ароматические тяжелые	7,9	1,5945
	Смолистые вещества	12,3	—
400	Катализатор		
	Метано-нафтеновые	54,3	1,4813
	Ароматические легкие	20,3	1,5062
	Ароматические средние	17,7	1,5596
	Смолистые вещества	7,8	—
425	Метано-нафтеновые	69,6	1,4790
	Ароматические легкие	16,3	1,5062
	Ароматические средние	9,2	1,5527
	Смолистые вещества	4,9	—
435	Метано-нафтеновые	71,5	1,4775
	Ароматические легкие	17,1	1,5071
	Ароматические средние	7,3	1,5562
	Смолистые вещества	4,1	—
450	Катализатор		
	Метано-нафтеновые	59,0	1,4828
	Ароматические легкие	18,0	1,5090
	Ароматические средние	12,0	1,5555
	Ароматические тяжелые	4,8	1,5930
Смолистые вещества	6,2	—	
460	Метано-нафтеновые	61,3	1,4810
	Ароматические легкие	18,8	1,5052
	Ароматические средние	10,8	1,5502
	Ароматические тяжелые	4,5	1,6019
	Смолистые вещества	4,6	—
465	Метано-нафтеновые	65,0	1,4800
	Ароматические легкие	18,7	1,5055
	Ароматические средние	8,6	1,5487
	Ароматические тяжелые	3,8	1,6064
	Смолистые вещества	3,9	—

Таблица 9

и авиамасел, а также качества и кольцевой состав выделенных из них.

химические свойства				Кольцевой состав		
плотность, 20 °С	молекулярный вес	вязкость при 100°С сст	индекс вязкости	% вес. колец в смеси	число колец в молекуле	число атомов углерода в боковой цепи
0,8887	605	23,7	—	33,0	2,9	33
0,9237	597	40,0	—	24,0	2,1	37
0,9892	564	169,9	—	40,0	3,6	27
—	502	—	—	—	4,0	—
0,9870	630	—	—	—	—	—
сернистый вольфрам						
0,887	46	14,3	93,5	35,0	2,35	25
0,9212	466	3,8	60,3	27,0	1,75	28
0,9893	518	143,7	—	42,0	3,30	24
0,9922	—	—	—	—	—	—
0,8742	529	14,3	99,8	31,0	2,20	30
0,9195	515	28,0	63,2	25,0	1,82	31
0,9786	565	160,3	—	40,0	3,10	24
0,9881	—	—	—	—	—	—
0,8609	522	13,7	100,0	29,0	2,05	30
0,9209	501	31,9	64,1	26,0	1,85	30
0,9796	529	197,8	—	40,0	3,20	25
0,9960	—	—	—	—	—	—
алюмо-кобальт-молибден						
0,8817	521	14,1	91,8	35	2,5	28
0,9257	496	21,6	55,2	27	1,9	30
0,9849	406	44,6	—57,9	45	2,8	18
1,0112	457	367,6	—	53	3,8	17
1,0054	—	—	—	—	—	—
0,8790	526	15,3	96,2	33	2,4	29
0,9180	522	23,9	69,4	25	1,8	32
0,9797	455	69,0	—43,4	41	2,8	21
1,0176	442	400,0	—	—	—	—
0,9947	—	—	—	—	—	—
0,8765	519	14,5	96,2	32	2,3	29
0,9175	512	23,0	68,4	25	1,8	32
0,9777	462	67,0	—33,8	41	2,8	21
1,0374	422	466,5	—	58	3,9	14
0,9949	—	—	—	—	—	—

Групповой углеводородный состав деасфальтизата отдельных групп углеводородов,

Условия гидрирования		Наименование групп углеводородов	Выход, %	Физико-показатель преломления N <sub>20</sub> <sup>l</sup>
давление, атм	объемная скорость м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> час			
Деасфальтизат с коксуемостью 2%		Метано-нафтеновые	42,4	1,4849
		Ароматические легкие	17,8	1,5178
		Ароматические средние	19,9	1,5608
		Ароматические тяжелые	7,9	1,5945
		Смолистые вещества	12,3	—
100	0,5	Метано-нафтеновые	57,9	1,4805
		Ароматические легкие	17,5	1,5076
		Ароматические средние	10,9	1,5554
		Ароматические тяжелые	5,1	1,6143
		Смолистые вещества	8,3	—
200	0,5	Метано-нафтеновые	71,5	1,4775
		Ароматические легкие	17,1	1,5071
		Ароматические средние	7,3	1,5562
		Смолистые вещества	4,1	—
250	0,5	Метано-нафтеновые	73,2	1,4780
		Ароматические легкие	16,4	1,5085
		Ароматические средние	5,9	1,5556
		Смолистые вещества	4,5	—
200	1,0	Метано-нафтеновые	58,8	1,4800
		Ароматические легкие	18,8	1,5070
		Ароматические средние	11,6	1,5568
		Ароматические тяжелые	4,5	1,6037
		Смолистые вещества	6,3	—
150	0,5	Метано-нафтеновые	63,5	1,4798
		Ароматические легкие	18,5	1,5090
		Ароматические средние	9,3	1,5553
		Ароматические тяжелые	4,2	1,6131
		Смолистые вещества	5,3	—
200	0,5	Метано-нафтеновые	65,0	1,4800
		Ароматические легкие	18,7	1,5055
		Ароматические средние	8,6	1,5487
		Ароматические тяжелые	3,8	1,6064
		Смолистые вещества	3,9	—
250	0,5	Метано-нафтеновые	68,2	1,4801
		Ароматические легкие	17,7	1,5074
		Ароматические средние	8,2	1,5542
		Ароматические тяжелые	2,1	1,6068
		Смолистые вещества	3,5	—

Таблица 10

и авиамасел, а также качества и кольцевой состав выделенных из них.

химические свойства				Кольцевой состав		
плотность, 20°С	молекулярный вес	вязкость при 100°С сст	И В	% вес. колес в смеси	среднее число колец в молекуле	число атомов углерода в боковой цепи
0,8887	605	23,7	—	33,0	2,9	33
0,9237	597	40,0	—	24,0	2,1	37
0,9892	564	169,9	—	40,0	3,6	27
—	502	—	—	—	4,0	—
0,9870	630	—	—	—	—	—
сернистый вольфрам (температура 435°С)						
0,8775	523	14,9	98,7	32,5	2,3	29
0,9169	466	21,5	70,9	27,0	1,8	28
0,9791	453	60,2	—17,9	43,0	2,9	21
1,0398	468	—	—	—	4,0	—
1,0011	604	—	—	—	—	—
0,8609	522	13,7	100,0	29,0	2,05	30
0,9209	501	31,9	64,1	26,0	1,85	30
0,9796	529	197,8	—	40,0	3,20	25
0,9960	—	—	—	—	—	—
0,8748	507	13,9	99,9	30,0	2,05	29
0,9202	518	24,2	67,3	26,5	1,93	31
0,9804	474	67,0	—35,6	42,5	3,0	21
1,0005	615	—	—	—	—	—
0,8766	590	13,1	101,3	33,0	2,28	28
0,9199	501	22,3	67,6	25,5	1,81	31
0,9869	471	85,0	—	43,0	2,96	22
1,0179	502	—	—	60,0	4,0	—
1,0029	625	—	—	—	—	—
алюмо-кобальт-молибден (температура 465°С)						
0,8770	509	14,1	98,0	32,0	2,2	28
0,9196	517	22,5	64,7	27,0	1,9	31
0,9831	474	67,0	—74,0	42,5	3,0	21
0,8982	435	—	—	60,0	4,0	13
1,0025	626	—	—	—	—	—
0,8765	519	14,5	95,2	32,0	2,3	29
0,9175	512	23,0	68,4	25,0	1,8	32
0,9777	462	67,0	—33,8	41,5	2,8	21
1,0374	422	466,5	—	58,5	3,9	14
0,9949	—	—	—	—	—	—
0,8757	529	15,1	100,0	32,0	2,4	30
0,9206	518	23,4	75,5	25,5	1,9	31
0,9842	485	83,0	—	41,5	3,1	23
1,0286	425	—	—	58,0	3,9	14
0,9946	634	—	—	—	—	—

Результаты анализа ароматических углеводородов,  
с помощью ультрафиолетовых и инфракрасных  
спектров поглощения

(катализатор WS<sub>2</sub>)

Наименование углеводородов	Саб (число бензольных колец)	Сан (число нафталиновых колец)	Саф (число фенантроновых колец)
----------------------------	------------------------------	--------------------------------	---------------------------------

Режим:  $t=400^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  атм;  $V=0,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час

Легкая ароматика	11	1	—
Средняя ароматика	17	11	10

Режим:  $t=425^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  атм;  $V=0,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час

Легкая ароматика	12	1	—
Средняя ароматика	20	9	8

Режим:  $t=435^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  атм;  $V=0,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час

Легкая ароматика	13	2	—
Средняя ароматика	24	8	7

(катализатор Al—Co—Mo)

Наименование углеводородов	Саб (число бензольных колец)	Сан (число нафталиновых колец)	Саф (число фенантроновых колец)	Саа (число антраценовых колец)
----------------------------	------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

Режим:  $t=450^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  атм;  $V=0,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час

Легкая ароматика	14	2	—	—
Средняя ароматика	23	11	9	—
Тяжелая ароматика	31	9	23	4

Режим:  $t=460^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  атм;  $V=0,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час

Легкая ароматика	14	2	—	—
Средняя ароматика	24	11	8	—
Тяжелая ароматика	—	8	20	4

Режим:  $t=465^{\circ}\text{C}$ ;  $P=200$  атм;  $V=0,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час

Легкая ароматика	16	2	—	—
Средняя ароматика	25	9	7	—
Тяжелая ароматика	—	7	18	4

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Исследовано влияние глубины обессмоливания (по коксуемости) гудрона нефти месторождения «Нефтяные камни» на результаты деструктивной гидрогенизации деасфальтизата. Установлено, что повышение коксуемости деасфальтизата с 2 до 3% ведет к ухудшению физико-химических свойств гидрогенизата и масляных фракций, полученных из него; с повышением коксуемости, при прочих равных условиях, требуется проведение процесса деструктивной гидрогенизации при более повышенной температуре.

Для получения высококачественных масел, в том числе авиамасла типа МС—20 методом деструктивной гидрогенизации, гудрон нефти месторождения «Нефтяные камни» целесообразно деасфальтировать до коксуемости 2%.

2. При деструктивной гидрогенизации деасфальтизатов нефти месторождения «Нефтяные камни» на катализаторах сернистый вольфрам и алюмо-кобальт-молибден, повышение температуры процесса приводит к усилению деструкции молекул сырья и улучшению качеств полученных гидрогенизатов и готовых продуктов.

3. Катализатор сернистый вольфрам обладает более высокой крекирующей и гидрирующей эффективностью, чем катализатор алюмо-кобальт-молибден, поэтому для получения высококачественных продуктов, гидрирование сырья на катализаторе сернистый вольфрам должно проводиться при температуре на 30—35°C ниже, чем на катализаторе алюмо-кобальт-молибден.

Оптимальной температурой деструктивной гидрогенизации деасфальтизата нефти месторождения «Нефтяные камни» с коксуемостью 2% на катализаторе сернистый вольфрам является 435°C и на катализаторе алюмо-кобальт-молибден 465°C.



4. Установлено, что понижение давления при прочих равных условиях процесса деструктивной гидрогенизации деасфальтизата нефти месторождения «Нефтяные камни» ниже 200 атм ведет к снижению эффекта гидрирования, снижению выхода топливных фракций, выкипающих до 350°C и увеличению масляных фракций, при этом качества полученных продуктов ухудшаются. Повышение давления приводит, как правило, к улучшению качеств продуктов гидрирования и углублению процесса деструкции сырья, в результате чего выход масляных фракций, особенно высококипящих, резко падает. Для исследованных катализаторов оптимальным давлением является 200 атм.

5. Изменение скорости подачи сырья заметно отражается на выходах и качествах продуктов деструктивной гидрогенизации. Установлено, что оптимальной скоростью подачи сырья при гидрировании деасфальтизатов нефти «Нефтяные камни» на катализаторах сернистый вольфрам и алюмо-кобальт-молибден является 0,5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час.

Повышение скорости подачи сырья с 0,5 до 1,0 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час приводит к снижению крекирующего и гидрирующего эффекта, а также к резкому уменьшению выхода топливных и увеличению масляных фракций. При этом качества продуктов гидрирования резко ухудшаются.

Понижение скорости подачи сырья до 0,3 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час приводит к усилению деструкции молекул сырья и заметному снижению вязкости гидрогенизатов, резкому увеличению выхода топливных и уменьшению выхода масляных фракций.

Влияние скорости подачи сырья, особенно ее уменьшение заметно влияет на результаты гидрокрекинга при проведении процесса на катализаторе сернистый вольфрам. Уменьшение скорости подачи сырья с 0,5 до 0,3 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> час, на этом катализаторе, приводит к уменьшению выхода масляных фракций с 63,6 до 39,3% на гидрогенизат, причем выход остаточных масляных фракций с вязкостью при 100°C 18—19 сст снижается более чем в пять раз.

6. Из гидрогенизатов, полученных при деструктивной гидрогенизации деасфальтизата с коксуемостью 2% на катализаторах сернистый вольфрам и алюмо-кобальт-молибден при оптимальных условиях процесса удается выделить высококачественные дистиллятные и остаточные масляные фракции с выходом на гидрогенизат 63,6 и 73,8% соответственно.

Наиболее качественные масляные фракции получают при гидрировании деасфальтизата на катализаторе сернистый вольфрам.

7. Дистиллятные масляные фракции с вязкостью 7,0—7,5 сст при 50°C имеют положительную температуру застывания и обладают плохой восприимчивостью к депрессатору АзНИИ. Поэтому они должны быть подвергнуты процессу депарафинизации. Депарафинизация масляных фракций для получения готовых масел с температурой застывания до минус 45°C может быть осуществлена с помощью карбамида.

8. Дистиллятные масляные фракции после их депарафинизации могут быть рекомендованы в качестве ряда промышленных (И—6, И—8, швейное, вазелиновое и др.) масел, а также высокостабильного трансформаторного масла (высокостабильное масло с нужной температурой застывания удается получить при гидрировании на катализаторе сернистый вольфрам).

9. Остаточный компонент после депарафинизации в тройной смеси селективных растворителей представляет собой высококачественное авиамасло типа МС—20.

Авиационное масло, выделенное из гидрогенизата, полученного гидрированием деасфальтизата на катализаторе сернистый вольфрам, имеет высокие физико-химические свойства: оно обладает высоким индексом вязкости, низкой величиной плотности, ВВК, низкой коррозионной агрессивностью, хорошим цветом и другими показателями качеств.

Это масло по всем показателям качеств значительно превосходит товарные и опытные образцы масел отечественного производства.

10. Техничко-экономические расчеты получения авиамасла типа МС—20 из деасфальтизата нефти месторождения «Нефтяные камни» методом деструктивного гидрирования и сопоставление с существующими способами получения указанного масла показали, что себестоимость масла, полученного из деасфальтизата нефти «Нефтяные камни» деструктивной гидрогенизацией ниже себестоимости масла МС—20 Куйбышевского НПЗ на 23,6% и масла Орского НПЗ на 23,1%.

11. Детальное изучение влияния отдельных параметров (температуры, давления, скорости подачи сырья) процесса деструктивной гидрогенизации на физико-химические свойства и химический состав авиамасла показало, что с повышением температуры усиливается процесс деструкции молекул сырья, приводящий в основном к распаду низкокачественных ароматических углеводородов и смолистых веществ и переход их в более качественные углеводороды.

12. Повышение температуры и давления процесса деструктивной гидрогенизации деасфальтизата нефти «Нефтяные камни», независимо от применяемого в данном случае катализатора, приводит к уменьшению числа колец, увеличению количества метано-нафтеновых углеводородов и уменьшению содержания смолистых веществ.

13. Деструктивная гидрогенизация является одним из наиболее эффективных методов получения высококачественных вязких масел из бакинских смолистых нефтей типа нефти «Нефтяные камни».

Процесс деструктивной гидрогенизации может быть рекомендован к внедрению для организации производства высокоиндексных и высокостабильных масел, причем гидрирование целесообразно осуществлять на промышленном катализаторе сернистый вольфрам.

Основные положения диссертации опубликованы в статьях:

1. А. М. Расулов, Н. И. Черножуков, Р. Ш. Кулиев, Б. А. Садыхова—Влияние глубины обессмоливания гудрона на режим гидрогенизации и качества полученных масляных фракций. Журнал «Химия и технология топлив и масел», 1964 г. № 9.
2. А. М. Расулов, Н. И. Черножуков, Р. Ш. Кулиев, Б. А. Садыхова—Получение масел методом деструктивной гидрогенизации. Журнал «Химия и технология топлив и масел», 1964 г. № 11.
3. А. М. Расулов, Н. И. Черножуков, Р. Ш. Кулиев, Б. А. Садыхова, Э. К. Айрапетова—Влияние температуры процесса деструктивной гидрогенизации деасфальтизата нефти «Нефтяные камни» на химический состав полученных авиамасел. В печати Азербайджанского химического журнала.