

6
А-3

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

На правах рукописи

С. А. ГОЛОСОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКТИВНОЙ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГУДРОНА РОМАШКИНСКОЙ НЕФТИ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ 30 АТМОСФЕР**

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель —
кандидат технических наук
Я. Р. КАЦОБАШВИЛИ

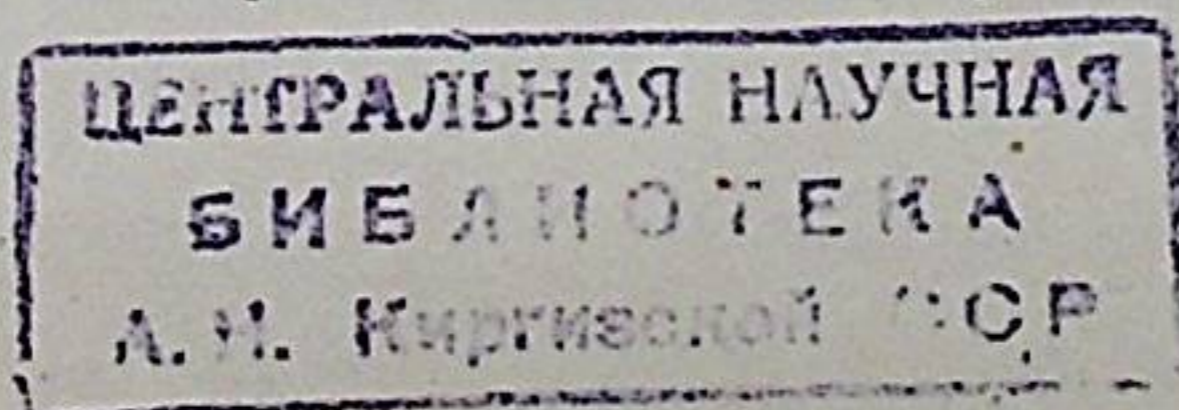
Москва — 1960

ВВЕДЕНИЕ

Семилетним планом развития народного хозяйства СССР предусмотрен значительный рост добычи нефти, особенно в восточных областях страны. Важной особенностью развития нефтеперерабатывающей промышленности в текущем семилетии является существенное возрастание доли сернистых и высокосернистых нефтей. Это значительно осложняет решение задачи по переработке нефтей и улучшению качества вырабатываемых из них нефтепродуктов. Решение партии и правительства об ускоренном строительстве электростанций, работающих на нефтяном топливе, ставит перед нефтяной промышленностью задачу массового производства котельных топлив из сернистых и высокосернистых нефтей восточных районов страны.

Большое значение имеют также энергетические балансы отдельных экономических районов страны. Выпуск котельных топлив и увеличение отбора светлых нефтепродуктов должны быть увязаны с энергетическими ресурсами каждого экономического района. Углубление переработки нефти за счет вовлечения в переработку нефтяных остатков будет рационально в экономических районах, имеющих угольные бассейны, особенно открытые способы добычи угля. В районах, удаленных от угольных бассейнов и не имеющих достаточных ресурсов дешевой электроэнергии рационален выпуск малосернистых котельных топлив.

Следует обратить внимание на следующее: углубление переработки нефти, с целью увеличения выхода светлых продуктов может быть достигнуто переработкой нефтяных остатков (мазут, гудрон, крекинг-остаток и др.). Для этого могут быть использованы два принципиально отличных способа: деструктивная переработка без применения водорода и деструктивная переработка с применением водорода.



171455-

3 Если вопрос углубления переработки нефти может решаться этими двумя способами, то получение малосернистых моторных и котельных топлив из сернистых и высокосернистых нефтей практически возможно только при применении гидрогенизационной переработки нефтей в целом или их остатков.

Применение термодетактных методов переработки нефтяных остатков сернистых, смолистых нефтей приводит к получению сернистых ароматизированных керосино-газойлевых и более высококипящих дистиллатов, требующих гидрогенизационного облагораживания, как для удаления серы, так и для гидрирования непредельных и ароматических соединений.

Применение водорода при переработке нефтяных остатков позволяет готовить моторные и котельные топлива более целесообразно как с точки зрения рационального использования сырья, так и достижения требуемых качеств получающихся продуктов. В промышленности получил оформление процесс деструктивной гидрогенизации продуктов переработки углей и нефтяных остатков в жидкой фазе с суспендированным катализатором под давлением 300—700 ат. Однако, его широкому внедрению препятствуют связанные с высоким давлением сложность технологической схемы и аппаратного оформления, высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Анализ литературных данных по этому вопросу показывает, что большинство исследователей переоценили те преимущества, которые может дать применение высокого давления водорода в процессе деструктивной гидрогенизации нефтяных остатков. Возможность снижения давления в этом процессе и применение активных, регенерируемых катализаторов впервые была показана работами Я. Р. Кацобашвили с сотрудниками в Институте нефтехимического синтеза АН СССР (бывший Институт нефти АН СССР), где с 1951 г. разрабатывается процесс деструктивной гидрогенизации нефтей и нефтяных остатков.

Распоряжением Совета Министров СССР от 13 мая 1953 года № 69 и рядом последующих решений Правительства предусмотрено проектирование и строительство на комбинате № 16 Иркутского Совнархоза установки деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением (30 атм) и установки производства катализаторов для этой установки.

Большинство опубликованных работ по изучению процесса деструктивной гидрогенизации посвящено процессам под высоким давлением и только с 1955 года появились сообщения по исследованию за рубежом процесса деструктивной гидро-

генизации нефтяных остатков при низких давлениях. Этому процессу уделяется большое внимание, особенно в нефтеперерабатывающей промышленности США.

Целью настоящего исследования было:

1) Изучение влияния параметров процесса деструктивной гидрогенизации гудрона ромашкинской нефти (разбавление, температура, объемная скорость, продолжительность опыта, соотношение между водородом и гидрируемым сырьем).

2) Разработка рациональной комплексной схемы переработки сернистых нефтей с включением в их состав гидрогенизационной переработки гудрона методом деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением.

I.

Деструктивная гидрогенизация гудрона ромашкинской нефти, характеристика которого приведена в табл. 1, проводилась на различных катализаторах и контактах, характеристика которых дана в табл. 2.

Характеристика гудрона ромашкинской нефти

Выкипает до 500° С % вес.	Удельный вес, d_4^{20}	Молекулярный вес	Содержание асфальтенов, % вес	Элементарный состав, % вес			
				С	Н	S	O+N
7,0	1,0468	670	12,0	85,51	10,9	3,22	8,37

Катализаторы алюмомолибденовый № 7360 и кобальт-алюмомолибденовый являются промышленными катализаторами. Катализаторы алюмомолибденовый 20М и алюмоникелевый 27Н приготовлены по прописи группы деструктивной гидрогенизации Института нефтехимического синтеза АН СССР и характеризуются повышенной прочностью и износостойкостью. Активная окись алюминия № 21 получена из азотнокислого алюминия в тех же условиях, что и катализаторы 20М и 27Н.

Деструктивная гидрогенизация проводилась в смеси с разбавителями. В качестве разбавителей применялись фракции, характеристики которых приведены в табл. 3.

Опыты проводились на установке проточного типа с реактором емкостью 250 и 400 см³ и автоматическим регулированием температур и давлений. Для снятия балансов опытов определялось количество коксовых отложений на катализаторе, количество отходящих газов и содержание в них водорода.

Характеристика катализаторов и контактов, применявшихся в опытах

Показатели	Al ₂ O ₃ —MoO ₃ 7360	Al ₂ O ₃ —MoO ₃ 20M	Al ₂ O ₃ —NiO 27H	Al ₂ O ₃ —MoO ₃ 100	Al ₂ O ₃ № 21	Кварц
Состав в % вес. на сухой прокаленный катализатор:						
MoO ₃	14,1	8,2	—	12,0	—	—
CoO	—	—	—	8,0	—	—
NiO	—	—	11,6	—	—	—
SO ₄	—	0,74	0,002	—	0,96	—
CaO	—	1,75	2,78	—	1,3	—
Fe ₂ O ₃	—	0,02	0,1	—	2,5	—
Насыпной вес г/см ³	0,56	0,74	0,79	0,73	0,685	1,16
Поверхность, м ² /г	170	142	128	142	155	—
Индекс прочности, % вес	—	97	82	—	—	—
Прочность на раскол г/мм диаметра	—	4000	3600	—	—	—
Ситовой состав, мм	1,5—3,0	1,5—3,0	1,0—1,6	5,0	1,2—1,6	1,5—3,0

Характеристика разбавителей

Удельный вес <i>d</i> ₄ ²⁰	Объемная разгонка					Содержание серы % вес	Групповой состав % вес		
	н. к.	30%	50%	90%	к. к.		непрельных	ароматических	парафиновых и нефтяных
	Разбавитель № 1								
0,7800	135°	170°	177°	203°	235°	0,195	0,5	30,1	70,4
	Разбавитель № 2								
0,8368	200°	246°	269°	332°	356°	1,12	2,2	29,8	68,0

II.

Стремление к уменьшению дезактивации катализатора при применении активных катализаторов привело к строгому лимитированию содержания асфальто-смолистых веществ в сырье в известных промышленных многоступенчатых процессах деструктивной гидрогенизации при давлении 300—700 ати.

При таких условиях активные катализаторы работают длительное время без регенерации. Однако применение активных катализаторов для гидрогенизации сырья, содержащего большое количество асфальто-смолистых веществ, например, мазуты и гудроны нефтей восточных районов СССР, неизбежно приводит к быстрой дезактивации катализатора, несмотря на применение высоких давлений (300—700 ати).

Работами, проведенными в Институте нефтехимического синтеза АН СССР по деструктивной гидрогенизации нефтей и нефтяных остатков под давлением 10—30 ати показано преимущество гидрогенизации нефтяных остатков, разбавленных испаряющимися в условиях процесса углеводородными фракциями, и этот принцип лег в основу разработки схем переработки остатков нефтей восточных районов СССР. Позднее в зарубежной литературе был опубликован ряд работ по гидрокрекингу нефтяных остатков над активными катализаторами с применением в качестве разбавителей дистиллятных продуктов и углеводородных газов.

Как показали исследования, с увеличением соотношения разбавителя к сырью возрастают степени расщепления и обессеривания гудрона, уменьшается выход остатка, выкипающего выше 350°, качества гидрогенизатов и их фракций улучшаются: уменьшается содержание серы, сульфорирующихся соединений и иодные числа. Однако с увеличением степени разбавления падает выход средних фракций за счет большего бензинообразования и в случае применения более тяжелого разбавителя (200—350°) в количестве более 67% выход фракций 200—350° в процессе становится недостаточным для покрытия количества разбавителя, расщепившегося на более легкие продукты — кокс и газ, т. е. применение разбавителя с концом кипения выше 300° связано с расщеплением его высококипящих фракций. Исходя из этого, исследования параметров процесса производились с более легкокипящим разбавителем № 1.

Определено оптимальное количество разбавителя, равное 30—40% к гудрону и показано, что поведение разбавителей в процессе связано с глубоким обессериванием последних, при незначительном изменении группового состава.

В качестве разбавителя могут быть применены как фракции гидрогенизата, так и побочные сернистые дистилляты, имеющиеся в схеме нефтеперерабатывающего завода и нуждающиеся в обессеривании.

III.

Исследовалось влияние продолжительности опыта на деструктивную гидрогенизацию гудрона. Сравнение результатов опытов различной продолжительности показало, что с уменьшением продолжительности облегчается фракционный состав гидрогенизата и улучшается его качество.

Таблица 4

Продолжительность опыта, мин.	60	120	180	240
Степень расщепления	0,986	0,960	0,869	0,842
Степень обессеривания по гудрону	0,928	0,741	0,569	0,513

В табл. 4 представлено изменение степеней расщепления и обессеривания гудрона при 455°, объемной скорости по гудрону 1,0 кгл⁻¹ час⁻¹ над катализатором 20М.

С уменьшением продолжительности опыта возрастает выход кокса на сырье, поэтому учитывая изменение качества получаемых продуктов и выход кокса в процессе, оптималь-

ным следует считать продолжительность опыта 60 мин. При такой продолжительности были проведены исследования основных параметров процесса — температуры, объемной скорости, активности катализаторов.

IV.

Влияние температуры и объемной скорости исследовалось на катализаторах 20М, 7360 и 27Н в интервале 430—475° и 0,7—2,9 кгл⁻¹ час⁻¹.

Было установлено, что при повышении температуры с 430 до 470° увеличивались степени расщепления и обессеривания гудрона. Так, на катализаторе 7360 при объемной скорости 1,4 кгл⁻¹ час⁻¹, давлении 30 ати при изменении температур с 430 до 470° степень расщепления увеличивалась с 0,690 до 0,970, а степень обессеривания по гудрону с 0,618 до 0,798.

Повышение температуры выше 480° сопровождается термическим расщеплением гудрона.

Выход кокса возрастал при увеличении температуры и уменьшении объемных скоростей и в опытах с наиболее активным катализатором 20М составлял 9,7—12,1% при изменении температур с 430 до 475°, при объемной скорости 0,7 кгл⁻¹ час⁻¹ и 7,6—10,3% при объемной скорости 1,4 кгл⁻¹ час⁻¹.

На алюмомолибденовых катализаторах 7360 и 20М в интервале температур 450—475° и объемных скоростей 0,7—1,4 могут быть получены бензин с содержанием серы менее 0,1%, дизельное топливо с содержанием серы 0,2% и малосернистое котельное топливо с содержанием серы менее 1,0%.

Как по глубине расщепления, так и по качеству жидких продуктов следует считать оптимальными температуры 450—475° и объемные скорости 1,5—2,5 кгл⁻¹ час⁻¹ для деструктивной гидрогенизации гудрона над алюмомолибденовыми катализаторами и 470—480° и объемные скорости 1,5—2,0 кгл⁻¹ час⁻¹ над алюмоникелевыми катализаторами.

Ниже приведены свойства топлив, выделенных из гидрогенизатов при проведении процесса над катализатором 20М при 475°, объемной скорости по гудрону 1,4 кгл⁻¹ час⁻¹ и давлении 30 ати без применения возвратного продукта.

Фракция до 200°	
d ₄ ²⁰	0,7660
Содержание серы, вес. %	0,0063
Разгонка по Энглеру	
Начало кипения	42°

Как показали исследования, с увеличением соотношения разбавителя к сырью возрастают степени расщепления и обессеривания гудрона, уменьшается выход остатка, выкипающего выше 350°, качества гидрогенизатов и их фракций улучшаются: уменьшается содержание серы, сульфорирующихся соединений и иодные числа. Однако с увеличением степени разбавления падает выход средних фракций за счет большего бензинообразования и в случае применения более тяжелого разбавителя (200—350°) в количестве более 67% выход фракций 200—350° в процессе становится недостаточным для покрытия количества разбавителя, расщепившегося на более легкие продукты — кокс и газ, т. е. применение разбавителя с концом кипения выше 300° связано с расщеплением его высококипящих фракций. Исходя из этого, исследования параметров процесса производились с более легкокипящим разбавителем № 1.

Определено оптимальное количество разбавителя, равное 30—40% к гудрону и показано, что поведение разбавителей в процессе связано с глубоким обессериванием последних, при незначительном изменении группового состава.

В качестве разбавителя могут быть применены как фракции гидрогенизата, так и побочные сернистые дистилляты, имеющиеся в схеме нефтеперерабатывающего завода и нуждающиеся в обессеривании.

III.

Исследовалось влияние продолжительности опыта на деструктивную гидрогенизацию гудрона. Сравнение результатов опытов различной продолжительности показало, что с уменьшением продолжительности облегчается фракционный состав гидрогенизата и улучшается его качество.

Таблица 4

Продолжительность опыта, мин.	60	120	180	240
Степень расщепления	0,986	0,960	0,869	0,842
Степень обессеривания по гудрону	0,928	0,741	0,569	0,513

В табл. 4 представлено изменение степеней расщепления и обессеривания гудрона при 455°, объемной скорости по гудрону 1,0 кгл⁻¹ час⁻¹ над катализатором 20М.

С уменьшением продолжительности опыта возрастает выход кокса на сырье, поэтому учитывая изменение качества получаемых продуктов и выход кокса в процессе, оптималь-

ным следует считать продолжительность опыта 60 мин. При такой продолжительности были проведены исследования основных параметров процесса — температуры, объемной скорости, активности катализаторов.

IV.

Влияние температуры и объемной скорости исследовалось на катализаторах 20М, 7360 и 27Н в интервале 430—475° и 0,7—2,9 кгл⁻¹ час⁻¹.

Было установлено, что при повышении температуры с 430 до 470° увеличивались степени расщепления и обессеривания гудрона. Так, на катализаторе 7360 при объемной скорости 1,4 кгл⁻¹ час⁻¹, давлении 30 ати при изменении температур с 430 до 470° степень расщепления увеличивалась с 0,690 до 0,970, а степень обессеривания по гудрону с 0,618 до 0,798.

Повышение температуры выше 480° сопровождается термическим расщеплением гудрона.

Выход кокса возрастал при увеличении температуры и уменьшении объемных скоростей и в опытах с наиболее активным катализатором 20М составлял 9,7—12,1% при изменении температур с 430 до 475°, при объемной скорости 0,7 кгл⁻¹ час⁻¹ и 7,6—10,3% при объемной скорости 1,4 кгл⁻¹ час⁻¹,

На алюмомолибденовых катализаторах 7360 и 20М в интервале температур 450—475° и объемных скоростей 0,7—1,4 могут быть получены бензин с содержанием серы менее 0,1%, дизельное топливо с содержанием серы 0,2% и малосернистое котельное топливо с содержанием серы менее 1,0%.

Как по глубине расщепления, так и по качеству жидких продуктов следует считать оптимальными температуры 450—475° и объемные скорости 1,5—2,5 кгл⁻¹ час⁻¹ для деструктивной гидрогенизации гудрона над алюмомолибденовыми катализаторами и 470—480° и объемные скорости 1,5—2,0 кгл⁻¹ час⁻¹ над алюмоникелевыми катализаторами.

Ниже приведены свойства топлив, выделенных из гидрогенизатов при проведении процесса над катализатором 20М при 475°, объемной скорости по гудрону 1,4 кгл⁻¹ час⁻¹ и давлении 30 ати без применения возвратного продукта.

Фракция до 200°	
d ₄ ²⁰	0,7660
Содержание серы, вес. %	0,0063
Разгонка по Энглеру	
Начало кипения	42°

10% перегоняется при температуре	78°
50% »	133°
90% »	186°
Конец кипения	202°
Групповой состав, вес. %	
непредельных	9,9
ароматических	25,1
парафинов и нафтен	65,0
Октановое число с 0,5 мм Р-9	69
Фракция 200—300°	
d_{4}^{20}	0,8307
Содержание серы, % вес	0,20
Разгонка по Энглеру	
Начало кипения	202°
10% перегоняется при	212°
50% »	262°
90% »	297°
Вязкость, ν_{20} сст	4,2
Температура застывания, °С	-29
Групповой состав, вес. %	
непредельных	7,3
ароматических	28,5
парафинов и нафтен	64,2
Цетановое число	47
Фракция выше 350°	
d_{4}^{20}	0,942
Содержание серы, вес. %	0,962
Вязкость условная в градусах ВУ при 80°С	1,65
Температура застывания, °С	+14
Температура вспышки в открытом тигле, °С	127

Полученные продукты удовлетворяют ГОСТ 2084-56 на автомобильный бензин А-66, ГОСТ 4749-49 на дизельное топливо и ГОСТ 1501-57 на малосернистое котельное топливо марки 60.

В исследованных условиях оптимальной объемной скоростью по гудрону, обеспечивающей выход гидрогенизата не ниже 75% вес и степень обессеривания 0,7—0,8 следует считать:

а) для алюмомолибденовых катализаторов при температуре 430°С 1,0—1,2 кгл⁻¹ час⁻¹

при температуре 455°С 1,5—2,0 кгл⁻¹ час⁻¹
 при температуре 475°С 2,5—3,0 кгл⁻¹ час⁻¹
 б) для алюмоникелевых катализаторов
 при температуре 430°С 0,8—1,0 кгл⁻¹ час⁻¹
 при температуре 455°С 1,0—1,2 кгл⁻¹ час⁻¹
 при температуре 475°С 1,5—2,0 кгл⁻¹ час⁻¹

V.

При повышении оперативного давления от 0,5 до 30 ати. показано, что интенсификация процессов расщепления наблюдается до 10 ати, последующее повышение давления не влияет на степень расщепления. Глубина обессеривания сырья непрерывно повышалась при изменении давления от 0,5 до 30 ати.

С увеличением давления увеличивается глубина гидрирования ароматических и непредельных углеводородов.

Показано, что применение давления порядка 30 ати достаточно для получения продуктов, отвечающих по качеству требованиям, предъявляемым к малосернистым моторным и остаточным топливам.

VI.

При применении в процессе деструктивной гидрогенизации алюмомолибденовых и алюмоникелевого катализаторов наибольшую активность, как в процессах расщепления, так и в процессах обессеривания показал катализатор 20М. Близкую к нему активность показал катализатор 7360. Активность алюмоникелевого катализатора в исследованных границах температур и объемных скоростей была ниже алюмомолибденовых катализаторов.

Таблица 5

Показатели	оп. 43	оп. 87	оп. 49
Катализатор	7360	20М	27Н
ЛН ₂ /кг	1140	1060	952
Степень разложения	0,930	0,950	0,920
Степень обессеривания	0,752	0,830	0,735
Выход, % вес на гудрон			
фракция до 200°С	18,6	13,4	25,1
фракция 200—350°С	30,5	39,15	27,6
фракция 350—500°С	18,7	17,1	18,26
статок выше 500°С	6,5	4,65	7,44
Итого гидрогенизата	74,3	74,3	78,46
ккск	10,8	10,3	8,8
Углеводородные газы+потери	12,1	12,2	10,4
Удалено серы в виде Н ₂ С	2,8	3,2	2,4

В таблице 5 приведены результаты деструктивной гидрогенизации на 3-х исследованных катализаторах при температуре 475°, давлении 30 ати и объемной скорости по гудрону 1,4 кг. л.⁻¹ час.⁻¹.

Для выяснения влияния активного окисла металла в катализаторе, а также его носителя, были проведены опыты с активной окисью алюминия и с кварцем. Для сравнения обессеривающей активности катализаторов был проведен опыт с алюмокобальтмолибденовым катализатором Куйбышевского завода. При 455° и объемной скорости 0,7 кг. л.⁻¹ час.⁻¹ степень расщепления гудрона была самой высокой (0,984) в случае наличия в катализаторе окиси молибдена. Близкую расщепляющую активность показала чистая окись алюминия (0,975), кварц показал наименьшую расщепляющую способность и в опыте с его применением степень расщепления была 0,855. Степень обессеривания резко снижалась в зависимости от наличия в составе катализатора активного компонента и в опытах с катализатором 20М составила 0,697, с окисью алюминия 0,669 и с кварцем 0,5.

Эти данные показывают, что природа носителя оказывает влияние, главным образом, на глубину расщепления, а в процессе обессеривания основную роль играет добавка активной окиси металла.

Применение активных гидрокрекирующих катализаторов обеспечивает присоединение водорода в процессе деструктивной гидрогенизации под давлением 30 ати в количествах, меньших чем в процессах гидрогенизации под давлением 300—700 атм. Количество присоединившегося водорода в опытах с алюмомолибденовыми катализаторами 3,7—4,0% вес, для алюмоникелевых 3,0—3,5% вес.

Интенсивность обессеривания, определяемая показателем интенсивности обессеривания (количество серы, удаляемой единицей объема катализатора в час) в случае применения алюмомолибденовых катализаторов составляет величину 20—188 г/л час., а для катализатора 27Н 14—43 г/л час., в то время как интенсивность обессеривания мазута при жидкофазной гидрогенизации при 300 ати составляет 0,68—7,0 г/л час.

VII.

Была проведена кинетическая обработка данных, характеризующих зависимости степени расщепления и обессеривания от температуры в опытах с катализаторами 7360, 20М и 27Н.

Было установлено, что в исследованных условиях процессы расщепления и обессеривания описываются уравнением А. В. Фроста для мономолекулярных тормозящих реакций в струе:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y$$

По величинам констант скоростей при температурах 430, 455 и 475°C были вычислены кажущиеся энергии активации и температурные коэффициенты, представленные в таблице 6.

Таблица 6

Катализатор	20М	7360	27Н
Температура °С	430—475	430—445	430—475
E каж. кал. моль ⁻¹	15000	31300	53400
K _t	0,422	1,133	1,61

Значения кажущихся энергий активации и температурных коэффициентов соизмеримы с значениями последних, полученных при деструктивной гидрогенизации нефтяных остатков под давлением 200 и 300 ати в стационарном слое и значительно ниже их для процесса с плавающим катализатором.

Зависимости от температуры кажущихся констант скоростей процессов расщепления и обессеривания различны. С ростом температуры увеличение констант скорости обессеривания для трех исследованных катализаторов происходит равномерно; значения же констант скорости реакции расщепления в опытах с катализатором 27Н растут быстрее, чем в опытах с алюмомолибденовыми катализаторами, т. е. в этом случае роль реакций термического расщепления проявляется в большей степени.

В интервале объемных скоростей 0,7—2,0 кг. л.⁻¹ час.⁻¹ при таких высоких температурах, как 485—490° утрачивается селективность действия катализаторов и начинает преобладать роль термических процессов.

VIII.

В большинстве современных и проектируемых технологических схемах заводов по переработке сернистых и высокосернистых нефтей предусматривается предварительное разделение нефти на атмосферно-вакуумных установках с получением гудрона и вакуумного газойля.

Количество котельного топлива, которое получается при такой переработке в виде смеси крекинг-остатка после висбрекинга гудрона и тяжелого газойля каталитического крекинга составляет, примерно, 20% на исходную нефть.

Использование этой смеси в качестве котельного топлива, в связи с высоким содержанием серы (выше 3,0%), встречает большие трудности и экономическая эффективность его использования определяется выбором мощности тепловой электростанции, очистки дымовых газов от окислов серы и мероприятиями по защите котельного оборудования от коррозии.

Если для получения максимального выхода светлых продуктов могут быть использованы термодеструктивные процессы с последующим облагораживанием полученных дистиллатов, то получение малосернистых котельных топлив может быть осуществлено только методом гидрогенизации под высоким или невысоким давлением. На основании полученных экспериментальных данных разработаны принципиально новые технологические схемы переработки сернистых нефтей типа ромашкинской с включением в схемы деструктивной гидрогенизации гудронов и полугудронов и получением до 20% на нефть остатков, отвечающих требованиям на малосернистое котельное, металлургическое топливо и флотский мазут.

Для сравнения взята схема переработки ромашкинской нефти, выполненная Государственным проектным Институтом «Гипронефтезавод» в 1959 г., предусматривающая разделение нефти на атмосферно-вакуумной установке. По этой схеме фракция 62—85° и часть фракции 85—190° направляются на каталитический риформинг. Часть фракции 85—190° и фракция 190—350° подвергаются гидроочистке; фракция 350—460° направляется на установку каталитического крекинга, а остаток выше 460° на установку висбрекинга. Для удовлетворения потребности в водороде на заводе мощностью 12 млн. тонн нефти в год предусмотрена водородная установка мощностью 14 тыс. тонн в год. Получающиеся изобутан-бутиленовая и пропан-пропиленовая фракции перерабатываются на установках алкилирования и полимеризации.

Схемы с включением процесса деструктивной гидрогенизации разработаны в трех вариантах:

1) Вариант «А». В схеме Гипронефтезавода висбрекинг гудрона выше 460° заменен процессом деструктивной гидрогенизации этого же гудрона под давлением 30 ати. Остальная часть схемы сохраняется без изменения.

Таблица 7

Основные технико-экономические показатели переработки ромашкинской нефти по различным схемам

Показатели	Схема Гипронефтезавода с висбрекинг-гудрона выше 460°	Схема гидрогенизационной переработки по варианту		
		„А“	„Б“	„В“
Количество технологических установок в схеме блока	17	17	12	12
Мощность установки с каталитическими процессами, т. т./год	4919	7230	6332	6040
Выход светлых продуктов, % вес.	63,1	70,3	66,3	61,7
Выход товарного котельного топлива, % весы	17,0	8,4	14,8	20,1
Выход товарных продуктов, % вес.	89,2	88,0	87,0	87,6

Качество основных товарных продуктов

Автобензин				
Октановое число в чистом виде	78,5	77,6	77,6	76,4
Содержание серы, % вес.	0,1	0,1	0,1	0,1
Дизтопливо зимнее				
Цетановое число	45	46	47	48
Содержание серы, % вес.	0,30	0,20	0,23	0,20
Дизтопливо летнее				
Цетановое число	45	48	49	47
Содержание серы, % вес.	0,2	0,2	0,2	0,2
Котельное топливо				
Содержание серы, % вес.	3,0	0,82	0,70	0,76
Капитальные затраты по основным технологическим установкам, млн. руб.	473	550	490	448
Стоимость строительства 6-ти миллионного блока блока, млн. руб.	816	948	827	723
Штат основных технологических установок, чел.	509	524	454	449
Стоимость валовой продукции млн. руб.	1218	1385	1270	1218
Производительность труда, тыс. руб. чел.	2390	2650	2800	2710
Производительность труда, тыс. руб.				
Стоимость валовой продукции на 1000 руб. капитальных затрат, руб.	2580	2520	2600	2720

2) Вариант «Б». На деструктивную гидрогенизацию направляется остаток выше 400°. Каталитическому крекингу подвергается фракция 240—400°. Из схемы Гипронефтезавода кроме того исключены установки гидроочистки бензина и дизтоплив.

3) Вариант «В». На деструктивную гидрогенизацию направляется остаток выше 400°. Из схемы исключены установки каталитического крекинга, алкилирования и полимеризации. Необходимое октановое число бензина (78,0) достигается риформингом фракций 85—190°, получающихся в процессах прямой гонки и деструктивной гидрогенизации.

В таблице 7 приведены основные технико-экономические показатели переработки ромашкинской нефти по четырем схемам.

Включение в схему нефтеперерабатывающего завода процесса деструктивной гидрогенизации остатка выше 400° позволяет исключить из схемы каталитический крекинг газойлей, сократить количество установок с 17 до 12, получить выход светлых продуктов 61—66%, малосернистых котельных топлив до 20% и выход товарных продуктов 87—88%.

Разработанные схемы отличаются от существующих и перспективных схем, не включающих переработку остатков лучшими технико-экономическими показателями.

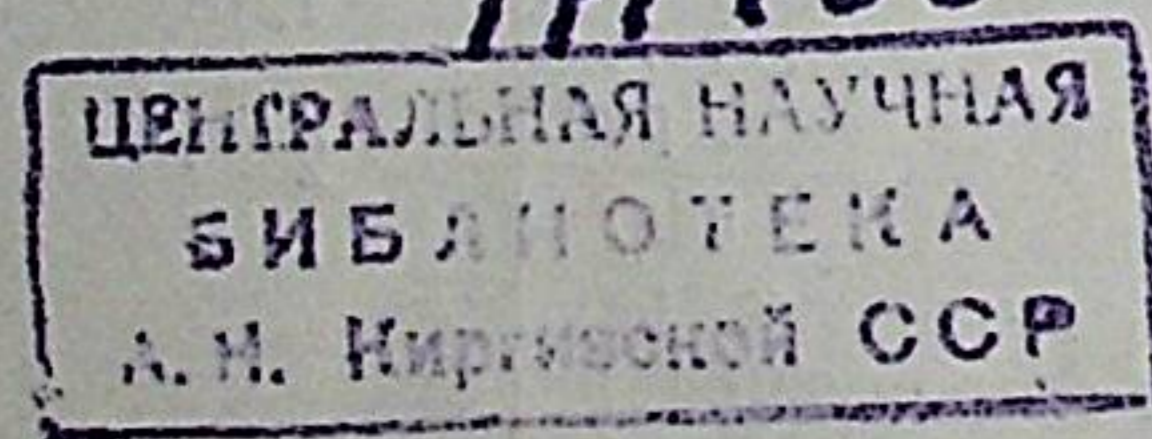
Так, производительность труда в схеме с деструктивной гидрогенизацией остатка выше 400° повышается на 13%, а стоимость валовой продукции на 1000 рублей капитальных затрат повышается на 11%.

При наличии в схеме мощных гидрогенизационной и водородной установок капитальные затраты на строительство завода меньше, чем на строительство аналогичного завода без гидрогенизационной переработки.

Основные материалы диссертации опубликованы в статьях:

1. С. А. Голосов, Я. Р. Кацобашвили. Известия АН СССР, ОТН. «Металлургия и топливо», № 5, 1959 г., стр. 168—173.
2. Я. Р. Кацобашвили, С. А. Голосов. Химия и технология топлив и масел, № 1, 1960 г. стр. 8—13.
3. Я. Р. Кацобашвили, С. А. Голосов. Журнал «Новости нефтяной техники» серия «нефтепереработка», № 2, 1960, стр. 14—18.
4. Я. Р. Кацобашвили, С. А. Голосов. Журнал прикладной химии, т. 33 № 6, 1960 г. стр. 1369—1374.

Работа доложена на конференции молодых ученых Института нефтехимического синтеза АН СССР в 1959 году.



Т 10014 от 25/VII 1960 г.

Зак. 2718

Тир. 200

Типография Хлебоиздата, Москва, Шелепиха, 4-я ул., д. 1а