

## Добыча, транспорт и переработка нефти и газа

УДК 62-631.2:665.65

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ СМЕСЕЙ ПРЯМОГОННЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И БЕНЗИНА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ\*

*Н.В. Жаворонкова<sup>1</sup>, В.В. Коновалов<sup>2</sup>, П.П. Минаев<sup>2</sup>, А.А. Пимерзин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»  
446207, Самарская обл., г. Новокуйбышевск

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*Представлены результаты исследования процесса гидроочистки смесей прямогонных нефтяных фракций и бензина замедленного коксования установки 21-10/5К ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» на промышленных катализаторах.*

**Ключевые слова:** гидроочистка, бензин замедленного коксования, прямогонная бензиновая и дизельная фракция, проточная установка, содержание общей серы, олефиновые углеводороды, содержание азота.

Мировой рынок моторных топлив претерпевает в настоящее время серьезные изменения в связи с вводом новых, более жестких требований по содержанию вредных и нежелательных примесей. Это происходит на фоне ухудшения качества перерабатываемой нефти и необходимости повышения глубины переработки нефти (ГПН).

В связи с необходимостью увеличения ГПН повышается и количество низкокачественных бензинов термических процессов (термокрекинга, замедленного коксования, висбрекинга), вырабатываемых на НПЗ. Экологические и эксплуатационные характеристики перечисленных бензинов не соответствуют современным требованиям к автомобильным бензинам (низкое октановое число, высокое содержание серы, смол и т. д.), и поэтому важной задачей становится разработка квалифицированной схемы их переработки.

К настоящему моменту рассматриваются несколько вариантов утилизации низкокачественных бензинов вторичных процессов: вовлечение в сырье каталитического крекинга [1, 2] и пиролиза [3], гидроочистка в чистом виде [1, 4] и в смеси с пря-

---

\* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, контракт 14.В37.21.0304.

*Наталья Владимировна Жаворонкова, аспирант.  
Виктор Викторович Коновалов (к.х.н.), заведующий кафедрой «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».*

*Павел Петрович Минаев, аспирант.*

*Андрей Алексеевич Пимерзин (д.х.н., профессор), первый проректор.*

могонными нефтяными фракциями [1, 3 – 9], производство олефинов и ароматических соединений [5, 10 – 11], олигомеризационное облагораживание [12], алкилирование [13] и некоторые другие.

Наиболее целесообразным вариантом переработки бензинов термических процессов является их гидроочистка в смеси прямогонными нефтяными фракциями с последующим облагораживанием в процессе каталитического риформинга. Данная технология легко осуществима, поскольку процессы гидроочистки и риформинга являются базовыми для отечественной нефтепереработки. Несмотря на то, что изучению процессов совместного гидрооблагораживания смесевое сырье посвящено множество публикаций [1, 5 – 9], в последнее время интерес к продолжению исследований в данной области возобновляется, поскольку ужесточились требования к товарным автобензинам, ухудшилось качество перерабатываемой нефти и увеличился объем производства низкокачественных бензинов на НПЗ.

Решение вопроса о возможности вовлечения бензинов термических процессов в сырье процесса гидроочистки (для конкретной промышленной установки) требует проведения предварительных лабораторных испытаний с целью оценки влияния вторичного бензина на эффективность процесса гидроочистки и стабильности работы каталитической композиции, выбора оптимальных технологических параметров ведения процесса.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса гидроочистки бензина замедленного коксования установки 21-10/5К ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» в смеси с прямогонными бензиновой (ПБФ) и дизельной фракциями (ПДФ) на промышленных катализаторах. Эксперименты проведены на лабораторной установке проточного типа под давлением водорода. Катализаторы в оксидной форме подвергались сульфидированию в среде  $H_2S/H_2$  при 400 °С с использованием в качестве сульфидирующего агента дитретбутилполисульфида. Продукт установки отбирался раз в час. За час перед отбором пробы сбрасывалась нулевая проба. Для полученных гидрогенизатов определялся индивидуальный углеводородный состав (ГОСТ Р 52714), содержание общей серы (ГОСТ Р 51947) и азота (МИ 009-2008).

### **Исследование процесса гидроочистки смеси прямогонной бензиновой фракции и бензина замедленного коксования**

Эксперименты проведены на лабораторной микропроточной установке. В среднюю часть реактора загружался катализатор HR-506 (фракция 0,25 – 0,5 мм) в количестве 1 см<sup>3</sup> катализатора (фракция 0,25 – 0,5 мм) в смеси с 1 см<sup>3</sup> инертного разбавителя (кварц фракция 0,5 – 1,0 мм). Параметры испытаний: ОСПС – 5 ч<sup>-1</sup>, давление – 3МПа, кратность ВСГ – 250 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья, температура в реакторе – 220, 260, 300, 340 °С. Значения ОСПС, давления и кратности ВСГ приняты исходя из промышленных данных эксплуатации установки гидроочистки сырья риформинга ОАО «НкНПЗ».

В качестве сырья установки использованы смеси, состоящие из прямогонной бензиновой фракции (фр. 75-180 °С), БК и тяжелой фракции БК 75 °С-кк. Количество БК и фракции 75 °С-кк составляло 10 и 50 % масс. Групповой углеводородный состав, содержание общей серы и октановые характеристики исходного БК, а также фр. нк-75 °С и фр. 75-кк °С, выделенных из него, представлены в табл. 1. Характеристики приготовленных смесей – сырья процесса гидроочистки – представлены в табл. 2.

**Групповой углеводородный состав и октановые характеристики БК  
и узких фракций БК**

Показатель	БК	фр. нк-75 °С	фр. 75 °С-кк
Содержание серы, % масс.	0,562	0,368	0,871
Октановое число, пунктов по ИМ	67,8	91,8	61,7
н-Парафины, % масс.	27,2	30,5	22,5
и-Парафины, % масс.	26,08	18,9	29,1
Ароматические соединения, % масс.	3,18	1,8	8,3
Нафтены, % масс.	17,21	7,6	24,1
Олефины, % масс.	26,3	41,2	16,0

Легкая фракция БК характеризуется высоким октановым числом – 91,8 пунктов по ИМ, октановые характеристики тяжелой фракции БК существенно ниже – 61,7 по ИМ. Содержание общей серы для фр. нк-75 °С составляет 3680 ppm, а для фр. 75 °С-кк – 8710 ppm. Сопоставление углеводородного состава фр. 75 °С-кк и ПБФ показывает, что для них характерны близкие значения концентраций ароматических соединений и нафтенов (табл. 1. и 2), содержание парафинов в тяжелой фракции БК с учетом гидрирования олефинов выше на 6,6 % масс. Таким образом, тяжелая фракция БК принципиальным образом не отличается по углеводородному составу от ПБФ – сырья процесса каталитического риформинга.

Таблица 2

**Групповой углеводородный состав, содержание общей серы и азота в исходных смесях**

Показатель	ПБФ	БК 10% + ПБФ 90%	БК 50% + ПБФ 50%	Фр. БК 75°С- кк 10% + ПБФ 90%	Фр. БК 75°С- кк + ПБФ 50%
Общая сера, ppm	3016	3716	5593	3902	7275
Общий азот, ppm	1	5	20	9	27
н-Парафины, % масс.	27,0	26,9	27,4	26,5	25,7
и-Парафины, % масс.	33,0	32,4	30,0	32,6	28,4
Ароматика, % масс.	12,0	11,6	8,7	12,0	10,8
Нафтены, % масс.	27,0	26,4	23,2	26,8	27,7
Олефины, % масс.	1,0	2,7	11,8	2,1	7,5

Результаты испытаний катализатора на смесевом сырье представлены в табл. 3.

Согласно представленным данным скорость гидрирования олефиновых углеводородов повышается с ростом температуры процесса. При гидроочистке ПБФ содержание непредельных углеводородов при 220 °С составляет 0,39 % масс., дальнейшее ужесточение процесса (до температур 260, 300 и 340 °С) снижает их концентрацию до практически полного отсутствия (0,03% масс.). Гидроочистка смесевого сырья (ПБФ+БК) не позволяет достичь подобного уровня содержания олефинов, даже при температуре 340 °С остаточное содержание непредельных соединений составляет 0,4 % масс. (табл. 3).

Исходная концентрация серосодержащих соединений в ПБФ составляет 0,3 % масс., добавление в ПБФ 10 % БК повышает уровень общей серы до 0,37 % масс., а

50 % – до 0,56 % масс. (см. табл. 3). В лабораторных условиях при температуре в реакторе 300 °С удается получить гидрогенизат с содержанием серы на уровне 5 ppm, повышение температуры до 340 °С снижает концентрацию сернистых соединений до 1 ppm. Вовлечение в сырье гидроочистки БК существенно ухудшает качество получаемого продукта, при температуре 300 °С концентрация серы в гидрогенизате составляет 138 ppm для сырья, содержащего 10 % БК, и 557 ppm для сырья с концентрацией БК 50 %. Повышение температуры в реакторе до 340 °С также не позволяет получить гидрогенизаты с содержанием общей серы, характерным для гидроочистки ПБФ.

Таблица 3

**Групповой углеводородный состав, содержание общей серы и азота в полученных гидрогенизатах**

Показатель процесса	Температура, °С			
	220	260	300	340
<b>Сырье</b>	<b>Прямогонная бензиновая фракция</b>			
Олефины, % масс.	0,39	0,03	0,03	0,03
Общая сера, ppm	457	27	5	1
Общий азот, ppm	0,7	0,55	0,35	0,2
<b>Сырье</b>	<b>Бензин коксования 10% + прямогонная бензиновая фракция 90 %</b>			
Олефины, % масс.	1,7	0,8	0,4	0,4
Общая сера, ppm	1785	423	138	20
Общий азот, ppm	0,9	0,6	0,4	0,4
<b>Сырье</b>	<b>Бензин коксования 50% + прямогонная бензиновая фракция 50 %</b>			
Олефины, % масс.	9,6	5,2	0,5	0,4
Общая сера, ppm	3522	817	557	29
Общий азот, ppm	2,9	2,0	1,2	0,7
<b>Сырье</b>	<b>Фракция БК 75<sup>0</sup>С-кк 10% + прямогонная бензиновая фракция 90 %</b>			
Олефины, % масс.	1,3	0,5	0,4	0,4
Общая сера, ppm	1408	392	122	8
Общий азот, ppm	1,3	0,8	0,7	0,5
<b>Сырье</b>	<b>Фракция БК 75 °С-кк 50 % + прямогонная бензиновая фракция 50 %</b>			
Олефины, % масс.	7,5	5,1	1,4	0,5
Общая сера, ppm	5373	2949	722	149
Общий азот, ppm	3,8	2,6	1,6	0,8

Как было показано ранее [14, 15], основная доля олефиновых углеводородов концентрируется в легкой части бензина коксования в отличие от сернистых соединений, концентрация которых повышается по мере увеличения фракционного состава бензина. Таким образом, замена БК в смесевом сырье на фр. БК 75 °С-кк приводит к снижению концентрации олефиновых углеводородов, но при этом повышается содержание общей серы в сырье. Экспериментальное изучение процесса гидроочистки

с использованием в качестве сырья смеси ПБФ и 10 % фр. БК 75 °С-кк и сопоставление с результатами испытаний сырья, состоящего из ПБФ и 10 % БК, показало, что содержание олефинов в гидрогенизате осталось практически на одинаковом уровне, а концентрация сернистых соединений в продуктах реакции ниже при гидроочистке смеси ПБФ и фракции БК 75 °С-кк. Увеличение доли бензина коксования до 50 % снижает активность катализатора как в реакции гидрогенолиза серосодержащих соединений, так и в гидрировании непредельных соединений.

Важным с точки зрения подготовки сырья процесса риформинга является удаление азотсодержащих соединений. Гидроочистка ПБФ показала, что концентрация общего азота в гидрогенизатах при температурах 300 и 340 °С составляет 0,35 и 0,2 ppm соответственно. Вовлечение БК и фр. 75 °С-кк в сырье процесса гидроочистки увеличивает содержание азота в продуктах реакции, максимальная концентрация азота наблюдается в гидрогенизатах при гидроочистке смесей, содержащих 50 % БК и фр. 75°С-кк.

### **Исследование процесса гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции и бензина замедленного коксования**

Для оценки влияния бензина коксования на гидроочистку прямогонной дизельной фракции была приготовлена смесь ПДФ 80 % и БК 20 %. Гидроочистка проведена в условиях проточной установки на промышленном катализаторе НК-100. В проточный реактор загружали 10 см<sup>3</sup> фракции катализатора (0,25 – 0,5 мм). Процесс проводился при температуре 310 °С, давлении 3,5 МПа, кратности водорода 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> и обратной скорости подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>. Технологические параметры процесса приняты исходя из данных промышленной эксплуатации установки гидроочистки «Парекс» ОАО «Нк НПЗ». Процесс гидроочистки проводился с использованием в качестве сырья ПДФ до выхода катализатора на стабильную активность, затем сырье менялось на смесь ПДФ 80 % + БК 20 %. Соотношение выбиралось исходя из заводских данных по производительности установки «Парекс» и объемов производства бензина коксования на ОАО «НкНПЗ». Содержание общей серы в сырье и полученных гидрогенизатах представлено в табл. 4.

*Таблица 4*

**Содержание общей серы в сырье и полученных гидрогенизатах**

<b>Сырье и продукт установки</b>	<b>Содержание общей серы, ppm</b>
Сырье – прямогонная дизельная фракция	5650
Гидрогенизат (продукт гидроочистки ПДФ)	186
Сырье – ПДФ 80% + БК 20 %	5645
Гидрогенизат (продукт гидроочистки ПДФ 80 % + БК 20 %)	190

Согласно представленным данным, вовлечение бензина коксования в сырье процесса гидроочистки прямогонной дизельной фракции не сказывается на качестве получаемого продукта (см. табл. 4).

Полученный гидрогенизат был разогнан с получением фракции нк-180 °С (выход составил 25 % масс.). Характеристика бензин-отгона (БО) представлена в табл. 5. Концентрация непредельных углеводородов в бензин-отгоне – 0,37 % масс., содержание общей серы – 49 ppm, азота – 0,3 ppm.

## Исследование процесса гидроочистки смеси бензин-отгона и прямогонной бензиновой фракции

Полученный в процессе гидроочистки бензин-отгон использован для приготовления смесей с ПБФ. Концентрация БО в смесях составляла 10 и 50 % масс. Физико-химические характеристики смесей представлены в табл. 5.

Таблица 5

### Физико-химические характеристики бензин-отгона

Показатель	Бензин-отгон	БО 10 % + ПБФ 90 %	БО 50 % + ПБФ 50 %
н-Парафины, % масс.	29,9	27,2	28,4
и-Парафины, % масс.	30,6	32,7	32,6
Ароматические соединения, % масс.	15,6	12,3	13,5
Нафтены, % масс.	23,6	26,8	24,7
Олефины, % масс.	0,37	1,0	0,9
Содержание общего азота, ppm	0,3	1,4	1,3
Содержание общей серы, ppm	49,4	2650	1614

Таблица 6

### Групповой углеводородный состав, содержание общей серы и азота в полученных гидрогенизатах

Показатель процесса	Температура, °С		
	260	300	340
<b>Сырье</b>	<b>Бензин-отгон 10 % + прямогонная бензиновая фракция 90 %</b>		
н-Парафины, % масс.	27,3	26,8	26,4
и-Парафины, % масс.	32,4	32,9	32,1
Ароматические соединения, % масс.	12,0	12,6	12,6
Нафтены, % масс.	27,8	27,5	28,6
Олефины, % масс.	0,05	0,04	0,03
Общая сера, ppm	21	5	1
Общий азот, ppm	0,5	0,4	0,3
<b>Сырье</b>	<b>Бензин-отгон 50 % + прямогонная бензиновая фракция 50 %</b>		
н-Парафины, % масс.	28,4	26,8	27,2
и-Парафины, % масс.	32,6	32,0	31,8
Ароматические соединения, % масс.	13,5	12,9	13,9
Нафтены, % масс.	24,7	28,0	27,0
Олефины, % масс.	0,03	0,02	0,02
Общая сера, ppm	18	3	1
Общий азот, ppm	0,4	0,3	0,1

Параметры испытаний: ОСПС – 5 ч<sup>-1</sup>, давление – 3 МПа, кратность ВСГ – 250 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья, температура в реакторе – 260, 300, 340 °С. Значения ОСПС, давления и

кратности ВСГ приняты исходя из промышленных данных эксплуатации установки гидроочистки сырья риформинга ОАО «НкНПЗ». Результаты экспериментальных исследований процесса гидроочистки с использованием в качестве сырья ПБФ и БО представлены в табл. 6.

Проведение процесса гидроочистки с использованием в качестве сырья полученного бензин-отгона и ПБФ показало, что вовлечение БО благоприятно сказывается на качестве получаемого продукта, и чем выше его концентрация, тем ниже содержание олефинов, общей серы и азота.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что вовлечение бензина коксования в прямогонную бензиновую фракцию значительным образом влияет на глубину гидрогенолиза гетероатомных компонентов и гидрирование непредельных соединений. При использовании существующего промышленного катализатора процесса предгидроочистки установки каталитического риформинга ОАО «НкНПЗ» не удается достигнуть требуемой глубины очистки от серосодержащих соединений и азота. Следовательно, одностадийная гидроочистка (вовлечение бензина коксования непосредственно в сырье гидроочистки блока каталитического риформинга) без использования более эффективных каталитических композиций или существенного ужесточения технологических параметров не позволяет достичь необходимого качества гидрогенизата – сырья процесса каталитического риформинга.

Экспериментально показано, что вовлечение 20 % бензина замедленного коксования в сырье процесса гидроочистки ПДФ при технологических параметрах, характерных для установки гидроочистки «Парекс» ОАО «НкНПЗ» на промышленном катализаторе НК-100, не оказывает существенного влияния на эффективность процесса гидроочистки дизельных фракций, а полученный бензин-отгон является желательным компонентом гидроочистки ПБФ. Таким образом, двухстадийная переработка бензина коксования (первая стадия – совместная переработка прямогонной дизельной фракции и бензина коксования, вторая стадия – вовлечение бензин-отгона в прямогонную бензиновую фракцию) позволяет подготовить сырье для процесса каталитического риформинга в соответствии с современными требованиями к катализаторам риформинга по содержанию серы, азота и олефинов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берг Г.А., Теляшев Г.Г. и др. Облагораживание бензинов от термических процессов // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 9. – С. 20-23.
2. Зиновьев В.Р., Одинцов О.К. и др. Каталитическое облагораживание бензинов термического происхождения в смеси со средними дистиллятными фракциями // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1988. – № 3. – С. 3-6.
3. Микшиев В.А., Сливкин Л.Г. и др. Гидроочистка бензина коксования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 8. – С. 15-18.
4. Хавкин В.А., Вязков А.Н. и др. О путях облагораживания бензинов коксования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. – № 8. – С. 20-22.
5. Галкина Н.И., Малолетнев А.С. и др. Облагораживание бензиновых фракций из тяжелых нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 4. – С. 12-13.
6. Шапиро Р.Н., Глозштейн А.Я. и др. Гидроочистка и каталитический риформинг вторичных бензинов термических процессов Краснодарского НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1990. – № 8. – С. 17-22.
7. Хавкин В.А., Гуляева Л.А. и др. Гидрогенизационные процессы на НПЗ России // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 3. – С. 15-21.
8. Патент РФ 2091436.
9. Патент РФ 2135548.

10. *Каракашев В.Г., Дорогочинский А.З. и др.* Превращение бензиновой фракции замедленного коксования на цеолитсодержащих катализаторах, промотированных переходным металлом // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1989. – № 7. – С. 5-7.
11. *Дорогочинский А.З., Каракашев В.Г. и др.* Бензины замедленного коксования – сырье для получения газообразных углеводородов // ХТТМ. – 1991. – № 9.
12. *Галимов Ж.Ф., Новоселов С.В. и др.* Олигомеризационное облагораживание бензиновых фракций термодеструктивных процессов // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 3. – С. 9-10.
13. *Патент РФ 2101323.*
14. *Жаворонкова Н.В., Коновалов В.В. и др.* Индивидуальные серосодержащие соединения бензина замедленного коксования // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2011. – № 4 (32). – С. 181-185.
15. *Жаворонкова Н.В., Коновалов В.В. и др.* Анализ критических показателей качества бензина замедленного коксования и выделенных из него узких фракций // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – № 1. – С. 62-65.

*Статья поступила в редакцию 21 февраля 2013 г.*

## **INVESTIGATION OF PROCESS OF HYDROTREATING OF PETROLEUM FRACTIONS AND SLOW CARBONIZED GASOLINE ON THE BASIS OF TECHNICAL CATALYSTS.**

***N.V. Zhavoronkova<sup>1</sup>, V.V. Konovalov<sup>2</sup>, P.P. Minaev<sup>2</sup>, A.A. Pimerzin<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> OJSC Novokuibyshevsk Refinery  
Novokuibyshevsk 446207, Samara region

<sup>2</sup> Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100

*In this paper the results of the investigation of the process of hydrotreating of petroleum fractions and slow carbonized gasoline on the basis of technical catalysts of the 21-10/5K OJSC Novokuibyshevsk Refinery complex are represented.*

***Keywords:*** *hydrotreating, slow carbonized gasoline, gasoline and diesel fraction, flow plant, general sulphur content, olefinic hydrocarbons, nitrogen content.*

---

*Natalia Zhavoronkova, Postgraduate Student.*  
*Victor Konovalov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.*  
*Pavel Minaev, Postgraduate Student.*  
*Andrey Pimerzin (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.*