

И.А. Львов, В.А. Литвишникова, С.П. Дубограй, Л.И. Михальская

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ ГИДРОКРЕКИНГА – ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА ИЗ СМЕСИ СЕРНИСТЫХ ТАТАРСКИХ НЕФТЕЙ

Углубленное изучение сырья гидрокрекинга позволяет правильно выбрать схему проведения технологического процесса, тип катализатора, изучить химизм процесса и подобрать оптимальные рабочие параметры для получения целевых продуктов нужного качества [1–2].

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования физико-химических свойств и группового химического состава вакуумного дистиллята, являющегося исходным сырьем для процесса одноступенчатого гидрокрекинга с целью получения высокоиндексных базовых масел.

Вакуумный дистиллят из смеси сернистых татарских нефтей получен непосредственно на АВТ нефтезавода в виде широкой масляной фракции с пределами выкипания  $350-500^{\circ}\text{C}$ .

Сырье гидрокрекинга изучалось как по обычным физико-химическим показателям, так и методами молекулярной спектроскопии [3–5]. Физико-химические свойства неочищенного и депарафинированного вакуумного дистиллята представлены данными табл. 1.

Табличные данные указывают на ряд особенностей исследуемого дистиллята. Высокие плотность (0,9178), показатель преломления (1,5010) и низкий молекулярный вес (392) свидетельствуют о наличии значительного количества полициклических ароматических углеводородов. Высокая температура застывания ( $+34^{\circ}\text{C}$ ) обусловлена присутствием парафиновых углеводородов с углеродным числом не менее 30. В неочищенном вакуумном дистилляте содержатся также значительные количества серы (1,84%), азота (0,13%) и асфальтенов (0,5%).

В табл. 2 представлен групповой углеводородный состав вакуумного дистиллята и физико-химические свойства отдельных углеводородных групп. Групповой углеводородный состав определяли методом адсорбционного разделения на силикагеле АСК по методике, разработанной ВНИИ НП.

Обращает на себя внимание высокий индекс вязкости (134) насыщенной части вакуумного дистиллята, обусловленный значительной долей парафиновых углеводородов в вакуумном дистилляте в целом (37,5%) и в парафино-нафтеновой фракции (23%).

Фракция легких ароматических углеводородов характеризуется довольно высоким индексом вязкости (89) и сравнительно низкой сернистостью (0,62% вес). Для средней ароматики характерно уменьшение индекса вязкости и возрастание содержания серы до 2,5%. Тяжелая группа ароматики имеет отрицательный индекс вязкости (-67), высокую сернистость (4,3%) и азотистость (0,23%). Основная масса азотистых соединений концентрируется во фракции смол (до 1%), вы-

Табл. 1. Физико-химические свойства вакуумного дистиллята из смеси сернистых татарских нефтей

№	Наименование показателей	Неочищенный вакуумный дистиллят	Депарафинированный вакуумный дистиллят
1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9178	0,9339
2	Вязкость кинематическая при 50°С, сст	36,4	62,40
3	Вязкость кинематическая при 100°С, сст	7,01	9,56
4	Индекс вязкости	65	48
5	Температура застывания, °С	+ 34	- 15
6	Температура вспышки, °С	212	-
7	Содержание механических примесей, % вес	0,01	отс.
8	Коксуемость, % вес	0,28	-
9	Кислотное число, мгКОН на 1 гр.	0,017	0,023
10	Содержание серы, % вес.	1,84	2,04
11	Элементарный состав, % вес.		
	С	86,69	85,88
	Н	12,29	11,70
	N	0,13	0,17
12	Коэффициент рефракции, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5010	-
13	Фракционный состав, °С н.к.	319	-
	10%	368	-
	50%	403	-
	98%	483	-
	к.к.	489	-
		0,5	-
14	Асфальтены, % вес	392	-
15	Молекулярный вес		394

Табл. 2. Углеводородный состав и физико-химические показатели углеводородных групп вакуумного дистиллята

№	Показатели	Парафино-нафтеновые углеводороды	Ароматические углеводороды		Смолы	
			легкие.	средние тяжелые		
1	Выход, вес, % на сырье	37,5	10,7	19,2	29,2	3,4
2	Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,4647--1,4751	1,4786--1,4965	1,5025--1,5469	1,5550--1,5928	
3	Плотность, $\rho_4^{20}$	0,8600--0,8703	0,8747--0,9045	0,9128--0,9748	0,9871--1,0147	1,0260
4	Удельная дисперсия, F, C	92--96	99--115	127--178	178--225	-
5	Вязкость кинематическая, сст. $\nu$ 100 $\nu$ 50	5,20 18,19	5,75 24,8	7,83 42,65	16,27 213,86	-
6	Индекс вязкости	134	89	68	-67	-
7	Молекулярный вес	425	454	413	382	402
8	Элементарный состав, % вес. C H N S	85,58	85,9	85,70	85,06	79,33
		14,42	13,32	11,76	9,88	9,66
		отс.	отс.	отс.	0,23	1,00
		отс.	0,62	2,50	4,23	3,34
9	Содержание парафинов в парафино-нафтеновой фракции, % вес.	23	-	-	-	-

Табл. 3. Структурно-групповой состав по методу n-d - м вакуумного дистиллята и его углеводородных групп

№	Наименование групп углеводородов	Распределение сернистых, % вес.	Расчет по методу n-d - м							Среднее эмпирическая формула	
			Содержание в средней молекуле атомов								
			$C_a$	$C_n$	$C_N$	$K_o$	$K_M$	$C_{\delta, \zeta}$	$H_m$ $C_s$		Формула гомологическ. ряда
1	Вакуумный дистиллят	22,5	10,3	38,0	50,8	3,8	3,3	22,4	1,68	$C_n H_{2n-x}$	$n=28$ $C_n H_{2n-9,1}$
2	Парафино-нафтеновые	-	-	69,4	30,6	2,2	2,2	26,2	2,00	$C_n H_{2n-x}$	$n=30$ $C_n H_{2n+0,24}$
3	Легкие ароматические	9,0	3,7	61,4	34,9	2,7	2,4	27,9	1,84	$C_n H_{2n-x}$	$n=32,5$ $C_n H_{2n-5,0}$
4	Средние ароматические	32,0	24,3	59,82	15,9	2,5	0,593	26,53	1,64	$C_n H_{2n-x}$	$n=29,5$ $C_n H_{2n-10,8}$
5	Тяжелые ароматические	50,4	40,1	36,9	23,0	3,9	1,6	23,1	1,38	$C_n H_{2n-x}$	$n=27,0$ $C_n H_{2n-26,7}$
6	Смолы	42,0	36,9	53,5	9,6	-	-	21,1	1,45	$C_n H_{2n-x}$	$C_n H_{2n-14,7}$

Табл. 4. Структурно-групповой состав ароматических углеводородов вакуумного дистиллята и его углеводородных групп

№	Наименование	Молек. вес	Содержание, С %	Доля С, приходящая на ароматические кольца по ИКС	Содержание, % вес							
					бензольных		нафталиновых		фенантреновых		антраценовых	
					ядер	углеводородов	ядер	углеводородов	ядер	углеводородов	ядер	углеводородов
1	Вакуумный дистиллят	392	86,68	19,67	7,10	33,51	3,72	10,54	4,29	8,68	0,64	1,29
2	Легкие ароматические соединения	454	86,5	7,57	5,99	32,7	1,05	3,4	0,52	1,5	отс.	отс.
3	Средние ароматические соединения	413	86	19,51	9,91	48,9	6,07	18,0	3,44	7,3	отс.	отс.
4	Тяжелые ароматические соединения	382	85	45,9	11,64	52,5	7,36	19,9	12,75	24,6	1,52	2,9

ход которой составляет 3,4% на вакуумный дистиллят.

В табл. 3 приведен структурно-групповой состав вакуумного дистиллята и его отдельных углеводородных групп, определенный по методу  $n-d-m$  [6].

Из табл. 3 видно, что доля углерода, содержащегося в парафиновых цепях парафино-нафтеновой фракции составляет 69,4%, парафиновые углеводороды в парафино-нафтеновой фракции имеют длинные боковые цепи ( $C_{б.ц.} = 26,2$ ).

Нафтеновые углеводороды, содержащиеся в вакуумном дистилляте, имеют высокую цикличность и короткие боковые цепи (от 2,2 до 3,9).

Моноциклические ароматические углеводороды (легкая ароматика) имеют длинные боковые цепи ( $C_{б.ц.} = 27,9$ ), что способствует высокому индексу вязкости (89) этой группы углеводородов. Средние ароматические соединения (бициклические ароматические углеводороды) характеризуются высоким содержанием сернистых соединений — 32% и имеют длинные боковые цепи ( $C_{б.ц.} = 22,6$ ). Тяжелые ароматические соединения содержат 50% сернистых соединений и 0,6% кислорода. Эта группа углеводородов характеризуется высокой цикличностью ароматических колец ( $\sim 3,9$ ). Ароматические кольца имеют короткие боковые цепи.

Смолистые соединения, очевидно, в основном состоят из конденсированных ароматических колец с мостиковыми соединениями: они содержат 42% сернистых соединений, очень большое количество азота (1%) и кислорода (6,67%).

В табл. 4 представлены данные по структурно-групповому составу ароматических углеводородов, полученные методом ультрафиолетовой спектроскопии и ИКС.

Как видно из табл. 4, вакуумный дистиллят содержит бензольных колец 33,5%, нафталиновых — 10,5%, фенантроновых — 8,7%, антраценовых — 1,3%.

Все три группы ароматических соединений характеризуются повышенным содержанием бензольных углеводородов (от 32,7 до 52,5%). В легких ароматических соединениях содержится незначительное количество нафталиновых (3,4%), фенантроновых (1,2%) и полностью отсутствуют антраценовые углеводороды. В группе тяжелой ароматики возрастает содержание нафталиновых (19,9), фенантроновых (24,6) и антраценовых (2,9) структур.

### Выводы

1. Исследован вакуумный дистиллят из смес и сернистых татарских нефтей как сырье гидрокрекинга для получения масел.

2. Особенностью химического состава исследуемой фракции является высокое содержание парафино-нафтеновых углеводородов (37,5% с повышенным индексом вязкости (134) и тяжелых ароматических углеводородов (34,4%) с отрицательным индексом вязкости (-67).

3. Вакуумный дистиллят обогащен сернистыми и азотистыми примесями, в связи с чем в условиях одноступенчатого гидрокрекинга не-

обходимо применение специфических гидрирующих серо- и азотоустойчивых катализаторов.

### Литература

1. Мат-лы отраслевых совещаний. Сер. "Нефтехимия и переработка нефти". М., 1968, 232, 261.
2. Н.В. Шаволина. Химия и технология топлив и масел, 5, 6, (1968).
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963, 96.
4. А. Гимем, Е. Штерн. Электронные спектры органических соединений. М., 1957, 174.
5. А.Г. Сирюк, А.В. Иогансен. Тр. комиссии по аналитической химии, т. XIII. М., 1963, 41.
6. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. Состав масляной фракции нефти и ее анализ. М., 1954, 101.