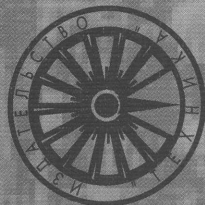


Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян,
Б. И. Белинский

ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ



Введение

Одним из эффективных и гибких вторичных процессов переработки мазутов и гудронов является висбрекинг, отличительной особенностью которого, по сравнению с другими процессами переработки нефти и нефтепродуктов, являются низкие капитальные и энергетические затраты. Висбрекинг при относительной простоте технологического и аппаратного оформления позволяет вырабатывать из нефтяных остатков котельные топлива требуемого качества без разбавления легкими топливными фракциями, перерабатывать остаточные фракции в дистиллятные, получать дополнительно некоторое количество средних и легких фракций [1–3].

Включение процесса висбрекинга в схему заводов особенно актуально в связи с вовлечением в переработку тяжелых нефтей, а также повышением спроса на дистиллятные продукты. Еще более привлекателен этот процесс для НПЗ, имеющих неиспользуемые производственные мощности.

Решение о включении висбрекинга в схему НПЗ принимается обычно исходя из следующих задач:

- уменьшения вязкости остаточных потоков с целью сокращения расхода высококачественных дистиллятов, добавляемых в котельное топливо для доведения его вязкости до требования спецификаций на готовый продукт;
- необходимости переработки части остатков в дистилляты, в частности в вакуумный газойль — сырье крекинга;
- сокращения производства котельного топлива при одновременном снижении температуры его застывания и вязкости (в печи термокрекинга в дополнение к печи висбрекинга для разрушения содержащихся в сырье парафинов).

Висбрекинг — особая разновидность термического крекинга, термодеструктивный процесс превращения тяжелого нефтяного сырья в жидкие, газообразные и твердые продукты. Сырьем процесса являются, главным образом, гудроны, полугудроны и мазуты. Эти нефтяные остатки характеризуются сложным химическим составом и агрегатным состоянием отдельных компонентов, строением, свойствами и размерами частиц структурных образований, уровнем молекулярного взаимодействия в системе.

Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский
Висбрекинг нефтяного сырья. — М.: Издательство «Техника».
ООО «ТУМА ГРУПП», 2002. — 64 с.

ISBN 5-93969-015-7

© Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский, 2002
© Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2002

Согласно представлениям [4] остаточный нефтепродукт может быть представлен как коллоидная система, в котором дисперсная фаза состоит из мицеллы содержащей асфальтены, смолисто-асфальтеновые вещества и высокомолекулярные мальтены.

Мицелла состоит из ядра асфальтенов, на которых адсорбированы высокомолекулярные ароматические углеводороды из мальтеновой фракции. Эти высокомолекулярные углеводороды с повышенным (по сравнению с асфальтенами) содержанием водорода адсорбируются на ядрах. В стабильном нефтепродукте система сорбируемых мальтенов такова, что все сорбиционные силы оказываются нейтрализованными. Мицелла находится в физическом равновесии с окружающей вязкой фазой. Другими словами, асфальтены пептизированы и находятся в коллоидно-дисперсном состоянии.

Сорбиционное равновесие может быть нарушено несколькими способами, например, добавлением углеводородов с высоким содержанием водорода (алифатические углеводороды), повышением температуры или другими воздействиями. Часть сорбированных компонентов растворяются в сплошной мальтеновой фазе, за счет преципитации асфальтеновых цепей [4].

Представления о нефти и о нефтепродуктах как о нефтяных дисперсных системах, во многом проясняют химизм и механизм реакций, протекающих в них и, таким образом, позволяют прогнозировать поведение системы и пути интенсификации процессов [5].

1. Современные представления о строении нефти и нефтепродуктов

В практике нефтепереработки наиболее распространенными являются нефтяные дисперсные системы с дисперсионной фазой в твердом, жидком и газообразном состоянии и жидкой дисперсной средой. Реальные нефтяные системы ввиду сложности их состава являются политерофазными дисперсными системами различных типов, что чрезвычайно усложняет выявление особенностей их поведения. Различными нефтяными дисперсными системами являются парафиносодержащие нефти и нефтепродукты. В различных нефтях

содержание парафинов колеблется от долей процента до двадцати процентов. По мере понижения температуры из нефти выделяются кристаллы парафина (твердых углеводородов), образующие структуру, размеры и количество которых в объеме изменяются. Благодаря действию алгезионных сил часть жидкой фазы ориентируется вокруг надмолекулярных структур в виде сольватных слоев определенной толщины. При определенной, достаточно низкой температуре, кристаллы парафинов сцепляются, что приводит к возникновению пространственной телеобразной структуры, в ячейках которой иммобилизована часть дисперсионной среды. Система при этом приобретает структурно-механическую прочность. Установлено [6, 7], что присутствие сложных асфальтеновых веществ способствует стабилизации устойчивости дисперсий парафина.

Наличием межмолекулярных взаимодействий между компонентами смесей парафинонафтеновых и тяжелых ароматических углеводородов объясняется неподчинением правилу аддитивности таких их свойств, как диэлектрическая проницаемость и экстинкция. В некоторых работах [8] показано, что бензольное кольцо является специфическим центром межмолекулярных взаимодействий за счет чего ароматические углеводороды в растворах образуют ассоциаты, состав и устойчивость которых зависит от химического строения взаимодействующих молекул.

Одной из важнейших характеристик нефтяных дисперсных систем является межфазная, удельная поверхность, которая определяет интенсивность массо- и теплообмена в большинстве нефтехнологических процессов. Регулирование различными способами степени развития межфазной поверхности нефтяных дисперсных систем, например введением добавок, механическими и акустическими воздействиями и др., позволяет существенно изменять их свойства и поведение в технологических процессах, связанных с нефтяным сырьем.

Как известно, нефть и нефтепродукты содержат в своем составе углеводородные и неуглеводородные компоненты различной природы, молекулярной массы и строения. Рассматривая химический состав нефтей и нефтепродуктов, можно условно выделить четыре составляющие их группы: низкомолекулярные и высокомолекулярные углеводороды, смолисто-асфальтеновые вещества неуглеводородного характера, гетероатомные соединения. Физико-химические свойства нефтей и

нефтепродуктов во многом зависят от количественного содержания в них компонентов указанных составляющих групп, их качественных характеристик и степени взаимодействия.

До последнего времени в процессах переработки нефтяного сырья, при хранении и компаундировании нефтепродуктов не учитывались или учитывались косвенно физические и коллоидно-химические взаимодействия между компонентами в объеме нефтяной системы, которые усиливаются или ослабляются при определенных условиях. Эти взаимодействия могут оказывать влияние на изменение структурной организации нефтяной системы, в частности привести к возникновению надмолекулярных структур и к значительному изменению свойств нефти и нефтепродуктов.

Под структурными элементами нефтяной дисперсной системы понимают совокупности взаимодействующих элементов дисперсной фазы, сохраняющие свои физико-химические характеристики и состав в пространстве и во времени. Частицы дисперсной фазы нефтяной дисперсной системы характеризуются некоторой структурной организацией, определяющей в общем свойства системы, восприимчивость ее к различным внешним воздействиям. Причем, как правило, структурная организация частиц дисперсной фазы не предельна с точки зрения упорядоченности их взаимного расположения. В этой связи элемент дисперсной фазы нефтяной дисперсной системы отличается несовершенством, под которым подразумевается любое отклонение от строгой периодичности в его структурной организации [5].

Очевидно, любая реальная нефтяная дисперсная система характеризуется несовершенством. Типы несовершенств в нефтяных дисперсных системах могут быть различны. Особенности нефтяных дисперсных систем состоит в том, что частицы дисперсной фазы в них не обязательно несут надмолекулярный характер, а могут быть образованы отдельными макромолекулами или их достаточно упакованными фрагментами.

Таким образом, в общем случае нефтяную систему можно представить как непрерывную жидкую дисперсионную среду с хаотично распределенными в ней неоднородными частицами дисперсной фазы, сосуществующими раздельно либо взаимосвязанно в виде слабосшитого или прочного геля.

В реальных условиях при внешних воздействиях на нефтяные дисперсные системы, например в процессах их переработки, структурные элементы нефтяной дисперсной системы претерпевают непрерывные количественные изменения, приводящие в какой-то момент к изменению их качества. По аналогии с классическими положениями структурные элементы нефтяной дисперсной системы в момент их качественного изменения можно назвать конфигурациями. Конфигурации могут возникать в нефтяных дисперсных системах не только во время внешних воздействий на них — нагрев, вибрация, введение присадок и т. п., но и в состоянии покоя, если с течением времени в нефтяной дисперсной системе происходит самопроизвольные изменения состава структурных элементов, обзанные взаимодействием их составляющих [5].

В нефтяных системах частицы дисперсной фазы могут быть обратимы или необратимы в зависимости от условий их образования за счет сил слабого взаимодействия между молекулами либо при химическом взаимодействии. Примерами указанных типов структур могут служить зародышевые комплексы соответственно твердых углеводородов нефти при пониженных температурах либо частиц смолисто-асфальтеновых веществ в условиях повышенных температур.

Асфальтены — сложные высокомолекулярные углеводородные соединения нефти обедненные водородом, имеющие ароматический характер и включающие алифатические боковые цепи. Они также содержат серу, азот и кислород. Данные спектроскопии ЯМР на протонах и ядрах ^{13}C показывают, что доля ароматических атомов углерода в молекулах нативных асфальтенов составляет 40–50 %, асфальтены из слабометаморфизованных нефтей обладают меньшей степенью ароматичности — до 40 %. Относительное распределение атомов углерода в алифатических (C_n) и алифатических (C_n) структурах, входящих в молекулы САВ нефтей различных месторождений, изменяется в широких пределах — от 44 до 69 %. Многочисленные работы по спектральному и масс-спектрометрическому методам анализа показали, что самыми распространенными заместителями в циклических структурах смолисто-асфальтеновых веществ являются алкильные группы C_1 – C_5 , а первую очередь метильные, но в небольших количествах обнаружены и более крупные алкильные группы, содержащие до 10–11 атомов углерода, причем относительное содержание алифатических заместителей снижается с удлинением цепи [9]. Много работ

посвящено изучению парамагнитных свойств смолисто-асфальтеновых веществ, а также определению природы металлических комплексов в этих веществах. Спектры ЭПР указывают на присутствие в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ развитых полисопряженных систем, по которым делокализованы электроны. В соответствии со спектрами ЭПР концентрации парамагнитных центров в этих молекулах может достигать значений 10^{18} — 10^{20} на грамм. Носителями парамагнитных свойств в нефтяных системах являются свободные стабильные радикалы, образующиеся вследствие гомолитической диссоциации молекул асфальтенов. Все свободные радикалы нефти сконцентрированы в составе асфальтенов, молекулы которых и состоят из таких радикалов и продуктов их рекомбинации [10].

Исследования, проведенные в [11], показывают увеличение радикального парамагнетизма нефтей связано с относительным увеличением концентрации никеля и характерно для нефтяного сырья с пониженным содержанием ванадия, ванадилпорфиринов, асфальтенов, серы и более низкой плотностью. Усиление радикального парамагнетизма, сопровождающееся симбатным снижением парамагнетизма ванадилных комплексов, вероятно объясняется окислительно-восстановительным равновесием в асфальтенах и смолах. Нефти с высоким содержанием радикалов, как правило, наиболее окисленные, а нефти с высокой концентрацией ванадилных комплексов отличаются повышенной разветвленностью.

2. Химизм висбрекинга

Преобразование компонентов исходного сырья происходит в результате последовательно-параллельных реакций, протекающих преимущественно по радикально-цепному механизму. Анализ реакций, типичных для термодеструктивных процессов показывает, что термодинамическая вероятность их протекания возрастает с повышением температуры. Процесс висбрекинга является высокотемпературным. Превращения при висбрекинге обусловлены переходом нефтяного сырья с большим запасом свободной энергии в низкомолекулярные газообразные, среднемолекулярные дистиллятные фракции и в кокс.

В ходе процесса висбрекинга крупные молекулы сплошной вязкой фазы крекируются с образованием молекул меньшего размера. Новые асфальтены образуются из мальтенов, а мальтеновая фаза меняет свой состав так, что, в конце концов, равновесие между асфальтенами и мальтенами нарушается в такой мере, что часть асфальтенов будет флокулирована. В этот момент крекируемое сырье становится неустойчивым.

Крекирующая реакционная способность различных углеводородов неодинакова для различных классов углеводородов и уменьшается в следующей последовательности: нормальные парафины > изопарафины > циклопарафины > ароматические > нафто-ароматические > многоядерные ароматические.

Парафиновые углеводороды крекируются, главным образом, в парафиновые и олефиновые молекулы меньшей молекулярной массы. Коксообразование не имеет места в первичной реакции — реакции крекинга, так как ни углерод, ни водород практически не образуются.

Олефин крекируется так, что образуются два меньших олефина или олефин и диолефин. Диолефины обычно имеют малую длину цепи, а их суммарное количество уменьшается при понижении температуры крекинга.

Нафтеновые и ароматические с длинными боковыми цепями главным образом крекируются так, что боковые цепи укорачиваются до метиловых или этиловых групп. Крекинг нафеновых колец обычно не начинается при температуре ниже 490°C . Отдельно от реакций крекинга имеет место ряд других реакций, например, меж- и внутри молекулярная конденсация ароматических или полиароматических углеводородов [4].

При висбрекинге утяжеленных гудронов выход и качество продуктов во многом определяется в зависимости от содержания асфальтенов в исходном сырье. Влияние количества асфальтенов в сырье на структуру продуктов при висбрекинге видно из табл. 1 [12]. Из остатка висбрекинга асфальтены не высаживаются, если сырье содержит не менее 10,5 % мас. водорода. Чем больше асфальтенов в тяжелых остатках, тем меньше снижается их вязкость при висбрекинге.

При высоком содержании асфальтенов (в частности, в сочетании с высоким содержанием парафиновых углеводородов) снижается относительная конверсия, позволяющая получать стабильное топливо разбавлением остатка висбрекинга более легкими фракциями [13].

Влияние качества сырья на выходы продуктов при висбрекинге гудрона

Таблица 1

	Выход продуктов % мас.			
	Содержание в сырье асфальтенов, % мас.			
Сухой газ	4%	12%	20%	28%
Бутан-бугеновая фракция	2,3	1,8	1,7	1,3
Пентан-пентеновая фракция	1,4	1,3	1,1	1,0
Бензин нестабилизированный (к. к. — 240°C)	0,7	0,6	0,5	0,4
Фракция 240–343°C	14,3	11,6	10,4	8,2
Фракция 343–482°C	16,2	13,5	12,3	10,7
Остаток > 482°C	30,6	26,0	22,8	20,3
	34,5	45,2	51,2	58,1

Сырье с низким содержанием веществ, нерастворимых в *n*-пентане, и низкой температурой размягчения легче поддается висбрекингу. Потенциальная возможность увеличения степени конверсии гудрона (> 482°C) с понижением содержанием веществ, нерастворимых в *n*-пентане, показана на рис. 1 [1, 2].

Остатки с низкими температу-

рой размягчения и содержанием нерастворимых в *n*-пентане веществ содержат больше тяжелого дистиллата или тяжелого неасфальтенового масла. Именно этот компонент крекируется в более низкокипящие и менее вязкие продукты, что приводит к общему снижению вязкости сырья. Асфальтены как фракция нерастворимых в *n*-пентане проходят через печь без каких-либо серьезных изменений при умеренной жесткости режима. Содержание (% мас.) нерастворимых в *n*-пентане веществ в гудронах нефтей разных типов составляет: парафи-

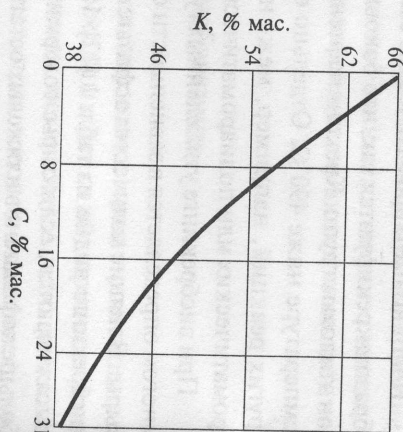


Рис. 1. Зависимость степени конверсии сырья висбрекинга K (осцилка > 482°C) от содержания в нем веществ (C), не растворимых в *n*-пентане

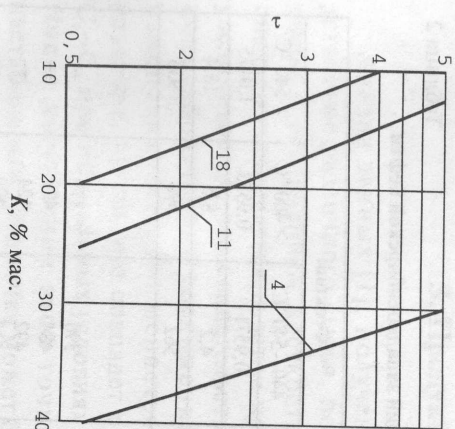


Рис. 2. Зависимость относительной пробегности t межремонтного пробега от степени конверсии сырья K различной коксуемости по Конрадсону (цифры на прямых, % мас.)

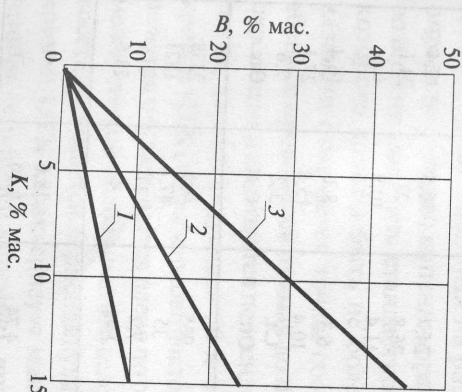


Рис. 3. Зависимость выхода B продуктов висбрекинга от степени конверсии сырья K : 1 — газ; 2 — бензин; 3 — газойль

нистых — 2–10; смешанных — 10–20; нафтовых — 18–28 [1, 12].

Степень конверсии ограничивается не только содержанием асфальтенов, но и коксуемостью по Конрадсону. Сырье с высоким содержанием асфальтенов характеризуется меньшей степенью конверсии, чем сырье с содержанием асфальтенов, не превышающим нормы, при одинаковом объеме производства стабильного котельного топлива. При заданной степени конверсии с ухудшением качества сырья, в т. е. с увеличением коксуемости по Конрадсону, коксообразование в трубах печи усиливается и межремонтный пробег уменьшается (рис. 2). Эта зависимость получена для мазута различной коксуемости.

Выход продуктов висбрекинга от степени конверсии сырья (рис. 3) находится в прямой зависимости, причем наибольший прирост выхода наблюдается для газойлевой фракции [1].

Различные типы сырья висбрекинга представлены в табл. 2. Как видно, сырье может значительно различаться по фракционному и химическому составу. В данном случае все типы сырья являются продуктами разделения западносибирской нефти [14].

Физико-химические свойства фракций западносибирской нефти

Таблица 2

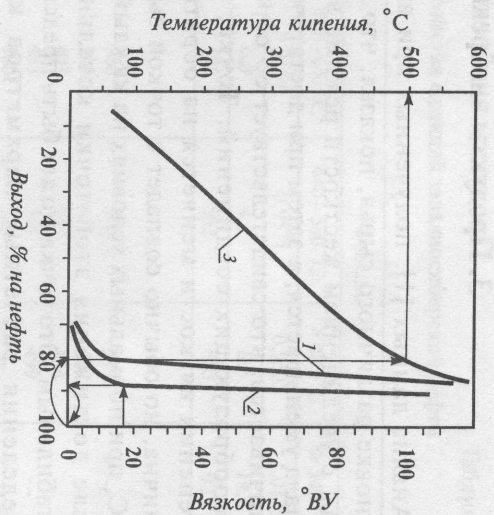
Показатель	Фракции			
	400–440 °С	440–540 °С	> 400 °С	> 540 °С
Плотность ρ_{20}^4	0,9154	0,9571	0,9533	1,0175
Коксумость, % мас.	0,8	4,2	8,5	18,4
Молекулярная масса	425	562	590	933
Фракционный состав по Богданову, °С:				
н.к.	368	390	377	—
5 % выкипает при	395	484	409	—
10 % выкипает при	403	492	424	—
50 % выкипает при	433	518	499	—
90 % выкипает при	468	543	—	—
к.к.	504	—	—	—
Групповой химический состав, %:				
парафино-нафеновые углеводороды	37,1	20,4	22,6	5,8
ароматические углеводороды:				
легкие	4,8	24,7	16,5	12,4
средние	21,5	26,8	23	24,1
тяжелые	8,1	11,4	10,8	6,6
смолы:				
бензолынные	3,2	6,3	8,1	16,4
спирто-бензолынные	5,3	10,4	15,8	27,1
асфальтены	Отс.	Сл.	3,2	7,6
карбонды	Отс.	Отс.	Сл.	Отс.
Вязкость динамическая, сП:				
при 50°С	49,88	965	666	2338
при 100°С	8,96	35	47,7	1821
при 150°С	2,93	7,2	11	118
при 200°С	1,5	2,98	4	23,6
Вязкость условная, град				
$^{\circ}\text{VU}_{80}$	2,57	—	18,6	—
$^{\circ}\text{VU}_{100}$	1,4	4,74	6,66	—
Элементный состав, % мас.:				
S	2,4	1,7	2,3	2,6
H	11,9	11,5	11,1	10,5
C	85,7	86,8	86,6	86,9

3. Продукты висбрекинга

Анализ данных [1], полученных при висбрекинге на пилотной установке различного сырья, показал, что для каждого конкретного сырья с увеличением жесткости режима вязкость фракции $>204^{\circ}\text{C}$ сначала уменьшается, а затем при достаточно жестком режиме резко увеличивается, что свидетельствует об образовании промежуточных коксообразующих соединений. Точка, в которой направление изменения вязкости меняется на обратное, для каждого сырья различна, но обычно совпадает с точкой выхода $20,2\text{--}23,6\text{ м}^3/\text{м}^3$ газа $\text{C}_1\text{--C}_3$ при нормальных условиях на каждый метр кубического сырья. После достижения этой точки котельное топливо становится нестабильным. Это точка может быть предсказана и использована для определения расчетных параметров конкретного сырья при проектировании, чтобы избежать образования нестабильного котельного топлива и добиться максимальной конверсии сырья.

Для приближенной оценки уровня снижения вязкости остатка висбрекинга любой из фракций западносибирской нефти (табл. 2) получен график, представленный на рис. 4 [9]. С помощью этого графика можно определить начало кипения фракции нефти, из которой висбрекингом еще возможно получить стандартное котельное топливо марки 100, вязкость которого должна быть не более 16°VU при температуре 80°C . На оси вязкости отмечается точка, соответствующая 16°VU , параллельного оси абсцисс проводится прямая до пересечения с линией вязкости 2. Из точки пересечения проводится перпендикуляр к оси абсцисс и при этом получается точка, характеризующая 50 \% -ный выход остатка искомой фракции по кривой ИТК (точка «половинчатого» деления). Затем от точки половинчатого деления откладывается влево по оси отрезок, равный отрезку, заключенному между точкой половинчатого деления и 100 \% -ным выходом, и из этой точки восстанавливается перпендикуляр до пересечения с кривой ИТК. Точка на кривой ИТК характеризует максимально возможный отбор вакуумного газойля (его конец кипения), при котором висбрекингом можно получить котельное топливо с вязкостью 16°VU при температуре 80°C . При этом по оси абсцисс определяется выход остатка, а вязкость исходного остатка определяется восстановлением перпендикуляра из точки половинчатого деления до кривой вязкости исходного остатка (см. рис. 4 кривая 1).

Рис. 4. График для определения вязкости остатка висбрекинга различных фракций западносибирской нефти: 1 — вязкость исходных фракций, ВУ^{80°}; 2 — вязкость остатка висбрекинга, ВУ^{80°}; 3 — кривая ИТК



Одним из показателей, характеризующих качество котельного топлива, является его стабильность. Под стабильностью понимается способность топлива храниться длительное время без образования осадка, например за счет выпадающих асфальтенов. Стабильность котельного топлива из одного и того же сырья выше в процессе висбрекинга с реакционной камерой, в которой нет значительных температурных перегревов, наблюдающихся в трубчатом змеевике и процесс в целом (печь + камера) проводится при относительно пониженных температурах.

Качество продуктов висбрекинга, получаемых в печи одинаково. Отличие наблюдается лишь в составе газа, это различие определяется разницей в температуре крекинга.

Материальный баланс висбрекинга гудрона западносибирской нефти представлен в табл. 3 [14]. Процесс проводили в трубчатом змеевике;

Материальный баланс висбрекинга гудрона западносибирской нефти

Таблица 3

Показатель	Выход, % мас.
Взято гудрона	100
Получено газ до C_4	3,3
бензин $C_5 - 200^\circ C$	5,5
остаток висбрекинга $> 20^\circ C$	89,9
Потери	1,3

характеристики сырья — остатка, выкипающего выше $490^\circ C$ с выходом на нефть около 24 % мас. — относительная плотность $\rho_{20}^{40} = 0,9941$, коксуюмость 11,7 % мас., условная вязкость при $100^\circ C$ около $40^\circ ВУ$.

Газ состоит в основном из углеводородов $C_1 - C_4$. Отношение парафины/олефины ≈ 2 . Содержание серы в газе (в виде H_2S и меркаптанов) в 2—5 раз больше, чем в сырье.

Углеводородный состав газа висбрекинга (в % мас.): $H_2 - 0,2$; $H_2S - 7,4$; $C_1 - 18,2$; $C_2H_6 - 17,7$; $C_2H_4 - 3,1$; $C_3H_8 - 21,5$; $C_3H_6 - 9,4$; $i - C_4H_{10} - 2,1$; $n - C_4H_{10} - 10,5$; $i + n C_4H_8 - 7,0$; *транс* — $C_4H_8 - 1,5$; *цис* — $C_4H_8 - 1,4$.

Характеристика бензина, легкого газойля и остатка висбрекинга с реакционной камерой представлена в табл. 4. Легкая часть бензинов с

Характеристика бензина, легкого газойля и остатка висбрекинга (Н. К. $-200^\circ C$)

Таблица 4

Показатель	Бензин (фракция н. к. $-200^\circ C$)	Легкий газойль	Остаток
Плотность ρ_{20}^{40}	0,7476	0,8940	0,9992
Вязкость: кинематическая, сСт при $20^\circ C$	0,81	4,17	—
при $50^\circ C$ условная, ВУ при $80^\circ C$ при $100^\circ C$	0,60	2,2	—
Температура, $^\circ C$: самовоспламенения застывания	485 —	395 —18	722
Октановое число, М. М.	60	—	—
Средняя молекулярная масса	120	231	—
Содержание серы, % мас.	0,35	1,34	—
Содержание общего азота, % мас.	0,0048—0,0050	0,11	—
Содержание фактических смол мг/100 мл % мас.	120 —	—	—
Коксуюмость, % мас.	—	25	—
Бромное число г/100 г	—	0,07	15,1
Зольность, % мас.	80	2,5	—
Дизельный индекс (после гидроочистки)	—	0,04	0,10
	—	50	—

необходимости преждевременного ремонта установки: кроме того, существует вероятность получения нестабильного котельного топлива [1, 3, 16–24].

В работе [13] приведены данные по влиянию температуры и времени пребывания в сырье в зоне реакции на распределение продуктов. Чтобы увеличить выход бензина и одновременно снизить вязкость остатка, температуру висбрекинга поддерживали в интервале 450–470 °С, при этом продолжительность пребывания составляла несколько минут (в зависимости от характеристик жидкого сырья). Для увеличения выхода газойля температура должна быть несколько выше (480–490 °С), а продолжительность пребывания — меньше [13].

Показатели двух установок висбрекинга, отличающихся по продолжительности процесса приведены в табл. 6. Сырье — атмосферный остаток киркукской нефти (Иран).

Как известно, между вязкостью и средней молекулярной массой нефтяных фракций существует определенная зависимость. Поэтому влияние времени пребывания в реакционном пространстве на изменение вязкости остатка в процессе висбрекинга можно проследить по изменению средней молекулярной массы. Данные, характеризующие влияние температуры, давления и времени пребывания в реакционном пространстве на среднюю молекулярную массу остатка висбрекинга представлены на рис. 5.

Как видно из рисунка 5, значение минимального снижения средней молекулярной массы практически не зависит от температуры. Минимума вязкости (по минимальному значению средней молекулярной массы)

Выходы продуктов висбрекинга при разных режимах

Таблица 6

Показатель	Продолжительность висбрекинга, мин	
	10–15	< 10
Температура, °С	450–470	480–490
Выходы, мас. %		
газ	1,7	1,3
бензин	5,2	4,3
газойль	7,5	16,9
остаток	85,6	77,5
Итого	100,0	100,0



Рис. 5. Влияние температуры и времени на изменение средней молекулярной массы остатка висбрекинга западно-сибирской нефти:
Давление: 1 — МПа, 2 — 5,0 МПа;
Температура: 1 — 470°С;
II — 470°С; III — 420°С

можно достигнуть при относительно повышенной температуре и малом времени пребывания интредиента в зоне реакции, так и при относительно пониженной температуре и длительном времени пребывания сырья в реакционной зоне. Отсюда вытекает целесообразность применения схемы висбрекинга с реакционной камерой, в которой поддерживается уровень жидкости при подаче интредиента в низ камеры [14].

Время пребывания гудрона в зоне реакции (τ) для достижения заданной глубины превращения рекомендуется определять по видеоизмененному уравнению реакции первого порядка [16]:

$$\tau = \frac{1}{k_1} \ln \frac{100}{G}, \quad (2.1)$$

где G — минимально возможный выход остатка с началом кипения 482°С, % об.; k_1 — константа скорости реакции первого порядка, с⁻¹.

Анализ продуктов висбрекинга показывает, что снижение вязкости сырья происходит за счет дезинтеграции сложных структур углеводородов исходного сырья и образования газойлевых фракций — разбавителей остатка. В работе [20] показано, что требуемая конверсия (10,6 %) при объемной скорости подачи сырья 0,033 ч⁻¹ достигается при температуре

480°С, при этом выход газа составляет 5 %, а бензина 5,6 %. Так как глубина разложения остатка в змеевике печи не должна превышать 8 %, то для достижения заданной конверсии (10,6 %) устанавливается дополнительный аппарат — выносная реакционная камера.

Стабильность остатка висбрекента как товарного продукта является основным критерием жесткости режима процесса. Неверно выбранная жесткость, или степень конверсии, может привести к фазовому расщеплению котельного топлива даже после его компаундирования. Как отмечено ранее, увеличение жесткости режима и степени конверсии первоначально ведет к уменьшению вязкости получаемого котельного топлива. Однако это стабильность начинает уменьшаться, как только уровень жесткости режима и, следовательно, конверсия переходят при увеличении определенную точку, зависящую от характеристик сырья [1].

Важным параметром процесса висбрекента является давление. Давление, в особенности для сырья с пониженными температурами начала кипения, определяет как фазовое состояние реакционной системы, так и направление, и скорость реакций. Давление должно обеспечивать жидкое агрегативное состояние крекируемого сырья, так как крекинг в жидкой фазе обеспечивает наиболее высокие коэффициенты теплопередачи, отсутствие механических перегревов, минимальное коксообразование, возможность провести процесс в малогабаритных аппаратах, минимальный расход топлива и в конечном счете эффективность процесса. Кроме того, повышение давления позволяет несколько увеличить производительность установки [12].

С повышением давления уменьшается выход газообразных продуктов распада и сокращается объем газовой фазы, причем плотность ее растет примерно пропорционально давлению. Влияние высокого давления проявляется в реакциях гидрирования: по мере увеличения давления от 0,2 до 5 МПа, доля непредельных в легких продуктах крекинга снижается в полтора — два раза, при этом увеличивается доля продуктов уплотнения [22].

Давление при жидкостном висбрекенте не превышает 5 МПа. Для парожидкостного варианта висбрекента оно составляет 0,7–2,0 МПа при работе на сырье, от 20 до 40 % которого при выходе из печи превращается в пар [13].

5. Коксообразование в процессе висбрекента

Одной из основных проблем висбрекента, приводящей к снижению эффективности процесса, к уменьшению продолжительности непрерывного процесса, к отказам аппаратуры, является закоксовывание аппаратуры.

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима термического процесса. Сырье, содержащее парафиновые, нафтенные и алкилароматические углеводороды претерпевает вначале разложение, подготавливающее материал для последующих реакций уплотнения. Таким материалом являются головдерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и бензильные радикалы.

Последовательность и тип образующихся продуктов уплотнения показывает приведенная ниже схема (рис. 6) [22]. Каждый последующий продукт уплотнения обладает более высокой молекулярной массой и степенью ароматичностью, а также уменьшающейся растворимостью в органических растворителях. Карбоиды не растворимы в горячем бензоле,

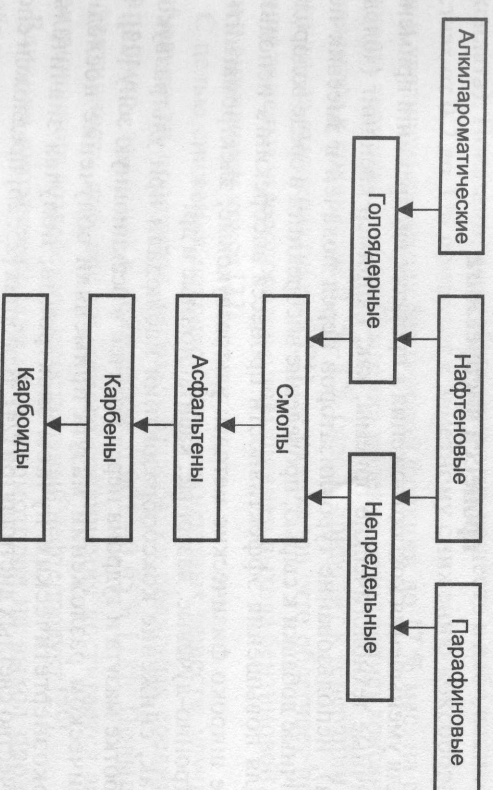


Рис. 6. Химизм образования коксовых отложений в термодеструктивных процессах