

Научная статья

УДК 66.094.25

<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-2-60-65>

EDN ZIHQWF

Актуальность исследования и разработки модернизации гидрогенизационного процесса «гидрокрекинг»

Антон Дмитриевич Татжиков[✉], Виктория Алексеевна Белякова,
Михаил Владимирович Давыдов, Элина Рашидовна Рудникова

Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Россия, Zelharior@gmail.com[✉]

Аннотация. Отражена перспективность изучения процесса гидрокрекинга с целью интенсификации переработки нефти. За основу взят химизм процесса, обуславливающий углубленную переработку сырья, к которой стремятся нефтеперерабатывающие заводы. Внедрением процесса гидрокрекинга удастся избавиться сырье от гетероатомов, ухудшающих переработку нефти, негативно воздействующих на аппараты технологического процесса и окружающую среду. В качестве доказательной базы развития технологического процесса были приведены научные исследования зарубежных авторов, в ходе которых процесс гидрокрекинга был изучен и усовершенствован. Все результаты работ показали положительную динамику. Перерабатывая остаточное сырье и легкие масла удалось достичь повышения выхода высококачественных автомобильных бензинов. Необходимо продолжать изучать процесс гидрокрекинга с целью его внедрения и модернизации на нефтеперерабатывающих заводах.

Ключевые слова: интенсификация переработки нефти, вторичная переработка, гидрокрекинг, перспективные направления

Для цитирования: Татжиков А. Д., Белякова В. А., Давыдов М. В., Рудникова Э. Р. Актуальность исследования и разработки модернизации гидрогенизационного процесса «гидрокрекинг» // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2024. № 2. С. 60–65. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-2-60-65>. EDN ZIHQWF.

Original article

The relevance of research and development of modernization of the hydrogenation process “Hydrocracking”

Anton D. Tatzhikov[✉], Viktoria A. Belyakova,
Mikhail V. Davydov, Elina R. Rudnikova

Astrakhan State Technical University,
Astrakhan, Russia, Zelharior@gmail.com[✉]

Abstract. The article reflects the prospectivity of studying the hydrocracking process in order to intensify oil refining. The chemistry of the process is taken as a basis, which determines the advanced processing of raw materials, which oil refineries strive for. Introduction of hydrocracking process allows to get rid of heteroatoms from raw materials, which worsen oil refining and negatively affect the apparatuses of technological process and the environment. As a proof base for the technological process development, scientific researches of foreign colleagues were given as an example, in the course of which the hydrocracking process was studied and improved. All the results of the works showed positive dynamics. By processing residual feedstock and light oils, it was possible to achieve an increase in the yield of high quality motor petrol. Thus, there is a need to continue to study the hydrocracking process in order to implement and modernise it at oil refineries.

Keywords: intensification of oil refining, secondary processing, hydrocracking, promising directions

For citation: Tatzhikov A. D., Belyakova V. A., Davydov M. V., Rudnikova E. R. The relevance of research and development of modernization of the hydrogenation process “Hydrocracking”. *Oil and gas technologies and environmental safety*. 2024;2:60-65. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-2-60-65>. EDN ZIHQWF.

Введение

В отечественном нефтегазовом секторе остается актуальной интенсификация процессов переработки нефти. Планируется завершение программы модернизации нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), предусматривающая ввод более 50 установок вторичной переработки и нефтехимического синтеза с достижением технологического уровня развитых стран.

Перерабатывающая промышленность РФ по общему объему конверсии сырья (нефти) в продукт занимает третье место после США и Китая. В соответствии с данными Центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса (ЦДУ ТЭК) Россия за 2021 г. смогла увеличить объем нефтепереработки на 3,9 % (до 280,7 млн т), производство бензина на 6,1 % (до 40,8 млн т). За 2022 г. объем нефтепереработки снизился на 3 % (до 272 млн т), но благодаря модернизации НПЗ произошел рост выпуска бензинового и дизельного топлива на 4,4 % (до 42,6 млн т) и на 6 % (до 85 млн т) соответственно [1].

По причине того, что один из основных источников дохода страны – это экспорт углеводородов в зарубежные страны, принятие стратегии развития нефтеперерабатывающего комплекса является обусловленным.

Переработка нефти в РФ осуществляется крупными предприятиями, которые составляют 90 % нефтепереработки в стране и 10 % мелкими заводами (модульные установки по переработке нефти).

Технологический уровень нефтеперерабатывающих заводов и их эффективность определяется с помощью основного показателя – глубины переработки нефти (ГПН).

В России ГПН, %, определяется по формуле:

$$\text{ГПН} = ((C - M - P) / C) \cdot 100 \%,$$

где C – объем переработки нефти; M – объем производства мазута; P – объем потерь и топливо на собственные нужды.

В соответствии с итоговым отчетом Министерства энергетики РФ за 2020 г., ГПН в среднем по России находилась на уровне 84,1 %. Для сравнения, ГПН в странах Европы – 90 %, в США – 95–98 % [2].

Вторичная переработка нефти включает в себя термические (термокрекинг, пиролиз, коксование) и каталитические (риформинг, каталитический крекинг и гидрокрекинг, алкилирование, изомеризация, гидроочистка и т. д.) процессы, где у каждого процесса свой каталог получаемой продукции из различного сырья. На сегодняшний день гидрокрекинг является развивающимся направлением переработки вторичного сырья, и одно из главных направлений развития процесса является подготовка сырьевой базы непосредственно перед введением его в установку гидрокрекинга.

Актуальность работы заключается в необходимости внедрения новых разработок, увеличива-

ющих качество продукции при минимальных затратах, и применение нетрадиционных способов интенсификации процессов переработки углеводородного сырья в процессе гидрокрекинга.

Основная цель – обоснование популярности и перспективности процесса гидрокрекинга, опираясь на зарубежные научные труды, посвященные исследованию и модернизации процесса гидрокрекинга в условиях использования в промышленности. *Задача* – поиск необходимой литературы в достоверных и доступных иностранных библиотеках научных трудов, их дополненный перевод и формулировка вывода по отношению к популярности и перспективности процесса гидрокрекинга.

Гидрокрекинг

В современном мире для обеспечения качественной жизни населения необходимы всевозможные источники энергии, в число которых входит топливо. С ежегодным увеличением производственных мощностей выявляется ряд трудностей, в т. ч. причинение экологического вреда. По данной причине возникает необходимость внедрения в процесс переработки технологии, позволяющие с большей глубиной перерабатывать остатки, повышать выход светлых нефтепродуктов и минимизировать выбросы в атмосферу отравляющих веществ. Решение этих задач возможно вводом в эксплуатацию установок гидрокрекинга.

Перспективностью процесса являются преимущества данного вида переработки высококипящих и остаточных дистиллятов: высокий уровень качества получаемых дистиллятов; образование большого количества изобутана, необходимого в процессе алкилирования; возможность переключения мощностей НПЗ с помощью установки гидрокрекинга (УГК), за счет чего происходит регулирование выпуска требуемой продукции; относительная дешевизна катализаторов, участвующих в процессе [3].

Гидрокрекинг представляет собой процесс, в ходе которого газообразный водород под давлением вступает в контакт с жидкой фазой – тяжелыми фракциями углеводородов, и далее смесь проходит через реактор, заполненный гранулами катализатора. Продуктами на выходе являются бензиновая, керосиновая, дизельная или масляная фракция, в зависимости от условий протекания процесса и выбранного катализатора.

Большая часть реакций, протекающих в реакторе гидрокрекинга, экзотермична. Процесс облагораживания сырья базируется на протекании химических реакций, которые облегчают фракционный состав (гидрокрекинг, гидродециклизация, гидродеалкилирование ароматических колец) и улучшают качество выпускаемой продукции (гидрирование гетероатомных, непредельных и ароматических соединений, изомеризация).

Сернистые соединения, входящие в компонентный состав нефтепродуктов, пагубно влияют на ка-

чество получаемых дистиллятов и продолжительность службы аппаратов, поэтому необходимость гидрообессеривания очевидна. К числу серосодержащих соединений относят меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, тиофаны и тиофены. В настоящее время химизм процесса гидрообессеривания изучен. В условиях гидрокрекинга первоочередно подвергаются обессериванию меркаптаны и сульфиды, затем тиофены и бензотиофены. Химическое превращение представляют в следующем виде (рис. 1).

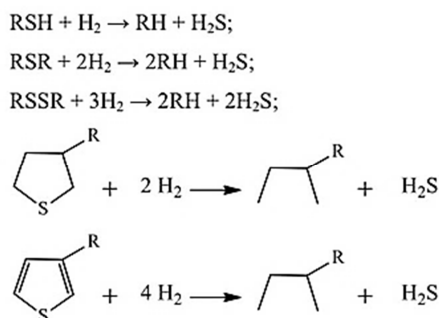


Рис. 1. Химизм процесса гидрообессеривания

Fig. 1. Chemistry of the hydro desulfurization process

Удаление азотсодержащих соединений затруднительно, но является необходимой мерой в переработке. Эти гетероатомные соединения не влияют

на эксплуатационные характеристики продуктов, но отрицательно воздействуют на катализаторы гидрокрекинга, снижая активность и, соответственно, срок службы, а также вызывают потемнение и смолообразование. К азотсодержащим соединениям нефти относят амины, пиридины, хинолины и пиперидины. Удаление азота из шестичленных циклов включает в себя стадию гидрирования ароматического кольца и дальнейшего выведения азота в виде аммиака (рис. 2).

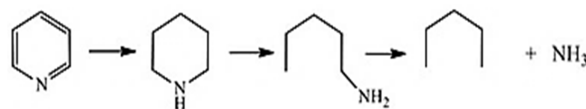


Рис. 2. Дегидродеазотирование пиридина

Fig. 2. Pyridine dehydrodesaturation

Гидрирование металлоорганических и кислородсодержащих соединений нефти проходит практически полностью. Продуктами реакции являются: в случае гидрирования кислородсодержащих соединений – углеводород и вода, в случае металлоорганических соединений – металл и углеводород.

Гидрокрекинг совместно с изомеризацией являются также неотъемлемой частью процесса. Химизм рассмотрен на примере гидрокрекинга и изомеризации октана (рис. 3) [4].

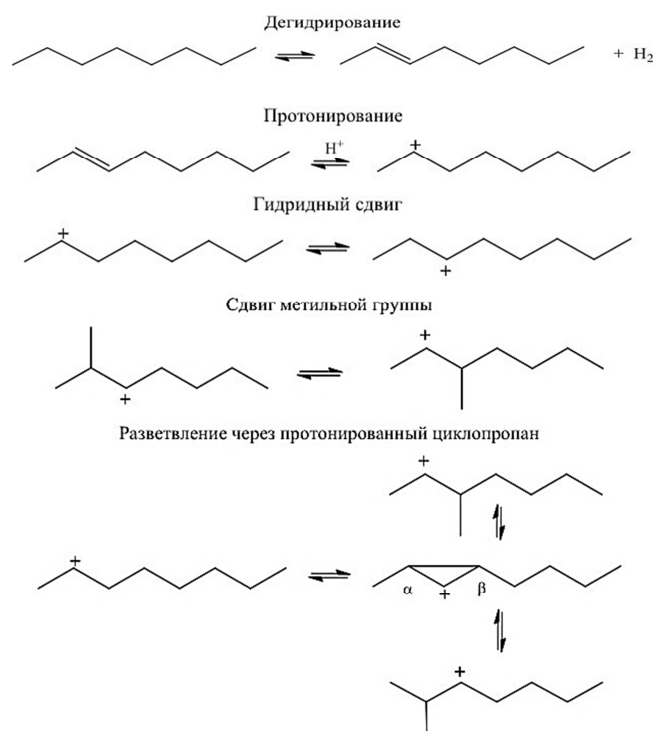


Рис. 3. Стадии процесса гидрокрекинга и изомеризации октана

Fig. 3. Stages of the process of hydrocracking and isomerization of octane

Обзор зарубежной литературы

В связи с актуальностью реализации вышеописанных составляющих процесса гидрокрекинга, в настоящее время публикуется большое количество научных трудов. Они посвящены решению тех или иных задач, сопутствующих внедрению процесса гидрокрекинга в переработку нефти и газа.

Процесс гидрокрекинга также активно изучается и модифицируется за рубежом. Подтверждением являются множество научных работ, посвященных совмещению процесса гидрокрекинга и термического крекинга, разработке более эффективных катализаторов, реконструированию отдельных элементов установки или установки в совокупности для возможности провести процесс более эффективно или используя загрязненное сырье.

Авторы [5] посвятили исследование гидрокрекинга мазута с целью получения светлых нефтяных фракций. Мазут подвергли крекингу в присутствии галлуазита, модифицированного абсорбционным и ионообменными методами молибденом и никелем. Исследования проводили при температуре 430 °С и давлении 4 МПа. По завершению исследования была выявлена положительная динамика изменения выхода светлых фракций: 46,6 % масс. – выход светлых фракций без использования катализатора; 53,0 % масс. – в присутствии немодифицированного катализатора; 63,0 и 83,0 % масс. – в присутствии катализатора, модифицированного абсорбционным и ионообменными методами соответственно. По итогам научного эксперимента установлено, что полученные фракции могут служить компонентами топлива после гидрофайнирования [5].

В статье [6] авторами предлагается новая технология суспензионной фазы – это надежный процесс, позволяющий обрабатывать сильно загрязненное сырье. В процессе получения суспензионного слоя небольшое количество катализатора смешивается с сырьем, и смесь перекачивается в камеру реактора, где при повышенных температурах протекает реакция гидрокрекинга. Основная роль катализатора заключается в ингибировании коксообразования при термическом крекинге остаточных молекул до более легких фракций.

Для катализаторов с суспензионным слоем используется несколько материалов, среди которых эффективнее всего соединения железа.

В реакции гидрокрекинга остатков в суспензионной фазе конверсия вакуумного остатка при температуре более 550 °С выше по сравнению с другими технологиями обогащения остатков. Значительное количество образующихся жидких продуктов доказывает, что в суспензионной фазе каталитические пути реакции гидрокрекинга преобладают над реакцией термического коксования [6].

При использовании технологии гидрокрекинга высокая конверсия и высокое качество бензина не обеспечиваются одновременно. Напротив, процесс

мягкого гидрокрекинга не только эффективно способствовал реакции раскрытия кольца нафтоароматических соединений, но и приводил к более высокому содержанию ароматических соединений в бензиновом продукте. Масло легкого цикла, полученное в результате мягкого гидрокрекинга, может быть дополнительно обработано в установке жидкостного каталитического крекинга, при этом были оптимизированы условия эксплуатации для получения максимально высококачественного бензина. В конечном итоге авторами [7] был предложен новый комбинированный процесс мягкого гидрокрекинга и каталитического крекинга. Сначала масло подвергают мягкому гидрокрекингу, а затем отделяют и подвергают реакции каталитического крекинга, достигая удовлетворительной конверсии ~ 85 % масс. и высокого выхода высококачественного бензина ~ 65 % масс. [7].

Авторы [8] рассмотрели вопросы кинетики реакций гидрокрекинга и гидроочистки тяжелой нефти с использованием дисперсного катализатора. Целью настоящего исследования было определение кинетических параметров и кинетики потребления водорода при шламовой гидропереработке тяжелой нефти в системе CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor). Для описания кинетики гидрокрекинга была принята пятикомпонентная модель с десятью путями реакции, описанная ими ранее в предыдущих работах. Авторы по итогу работы предложили кинетическую модель гидрокрекинга, гидроочистки и потребления H₂, чтобы иметь последовательную модель для описания всей системы в CSTR. Модель имеет абсолютную погрешность ниже 10 %. Кроме того, была разработана модель подачи водорода для учета потребления при гидрокрекинге и гидроочистке. Прогноз потребления водорода можно было бы использовать для дальнейших задач, таких как проектирование реактора, моделирование процессов или экономического анализа.

Авторы [9] рассмотрели вопрос интенсификации производства жидких топлив путем гидрокрекинга с использованием нефтяного тяжелого вакуумного газойля (HVGO) с нефтяным воском. Нефтяной тяжелый вакуумный газойль (HVGO), содержащий 10 % масс. нефтяного парафина, подвергался гидрокрекингу при температуре 390–430 °С и давлении 18 МПа на NiW / аморфном кремнеземно-глиноземном катализаторе в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем. С учетом фактического технологического потенциала возможна переработка «синтетического» воска из синтеза Фишера-Тропша (FTS) или «природного» нефтяного воска из процесса депарафинизации. Этот продукт (называемый воском FTS) может быть получен с высоким выходом, а затем преобразован в желаемые продукты с помощью технологий крекинга, таких как флюидный каталитический крекинг (FCC) и гидрокрекинг.

Общая цель гидрокрекинга состоит из трех частей: первая – расщепление молекул высокомолекулярного сырья на продукты с более низкой молекулярной массой, например, в дизельном топливе; вторая – удаление гетероатомов (S, N, O); третья – снижение содержания ароматических углеводородов, особенно полинуклеарных ароматических углеводородов, в соответствии со спецификациями конечного продукта. Авторы [10] провели гидрокрекинг HVGO, содержащего 10 % масс. воска FTS, с использованием сульфидированного NiMo/SiO₂-Al₂O₃ в диапазоне температур реакции 330–410 °С и давлении 9,5 МПа и LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 1,3 ч⁻¹. Полученное гидрокрекингом сырье, содержащее нефтяной воск, имело несколько лучшие физико-химические свойства, чем продукты, полученные путем аккуратного гидрокрекинга HVGO.

Заключение

В результате исследования были изучены зарубежные научные труды, посвященные новым технологиям в процессе гидрокрекинга, в частности использование технологии суспензионной фазы, возможность переработки легких масел и нефтяных остатков для получения автомобильных бензинов высокого качества. На основании описанных предложений можно сделать вывод о широком распространении процесса гидрокрекинга по всему миру и его длительном активном изучении для возможной модернизации, что также свидетельствует о большом потенциале эффективности и наукоемкости данного процесса, воплощение которого приведет к увеличению глубины переработки нефти и нефтяных остатков, а также к увеличению получаемой товарной продукции.

Список источников

1. Новак А. В. Россия в 2023 году направит в дружественные страны более 80 % экспорта нефти. URL: <https://www.interfax.ru/business/885909> (дата обращения: 19.02.2024).
2. Колодин В. С., Давыдова Г. В. Проблемы модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России в условиях санкционного давления // *Baikal Research Journal*. 2022. Т. 13, № 2.
3. Популярная нефтепереработка. М.: Платформа, 2016. 111 с.
4. Кузьмина Р. И., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В., Ромаденкина С. Б. Гидрокрекинг – процесс глубокой переработки нефтяных остатков. Саратов: Амирит, 2019. 79 с.
5. Hasanova A., Alizade A., Ahmadova R., Mukhtarova G., Abbasov V. Hydrocracking process of fuel oil using halloysite modified by diferent methods // *Applied Petrochemical Research*. 2019. P. 199–209.
6. Prajapati R., Kohli K., Maity S. K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels:

An experimental review // *Fuel*. 2021. V. 288 (4). P. 199686.

7. Miao P., Zhu X., Guo Y., Miao J., Yu M., Li C. Combined mild hydrocracking and fluid catalytic cracking process for efficient conversion of light cycle oil into high-quality gasoline // *Fuel*. 2021. V. 292. P. 120364.

8. Hung H. P., Kwang H. K., Kang S. G. Hydrocracking and hydrotreating reaction kinetics of heavy oil in CSTR using a dispersed catalyst // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. V. 197 (1). P. 107997.

9. Pleyer O., Kubičková I., Vráblík A., Maxa D., Pospíšil M., Zbuzek M., Schlehöfer D., Straka P. Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with Petroleum Wax // *Catalysts*. 2022. V. 12 (4). P. 384.

10. Halmenschlager C. M., Brar M., Apan I. T., de Klerk A. Hydrocracking vacuum gas oil with wax // *Catalysis Today*. 2020. V. 353. P. 187–196.

References

1. Novak A. V. *Rossija v 2023 godu napravit v druzhestvennyye strany bolee 80 % jeksporta nefiti* [Russia will send more than 80% of oil exports to friendly countries in 2023]. Available at: <https://www.interfax.ru/business/885909> (accessed: 19.02.2024).
2. Kolodin V. S., Davydova G. V. Problemy modernizacii neftepererabatyvajushhej promyshlennosti Rossii v uslovijah sankcionnogo davlenija [Problems of modernization of the Russian oil refining industry in the context of sanctions pressure]. *Baikal Research Journal*, 2022, T. 13, no. 2.
3. *Populjarnaja neftepererabotka* [Popular oil refining]. Moscow, Platforma Publ., 2016. 111 p.
4. Kuz'mina R. I., Livencev V. T., Anis'kova T. V., Romadenkina S. B. *Gidrokreking – process glubokoj pererabotki nefjnyh ostatkov* [Hydrocracking is the process of deep processing of oil residues]. Saratov, Amirit Publ., 2019. 79 p.
5. Hasanova A., Alizade A., Ahmadova R., Mukhtarova G., Abbasov V. Hydrocracking process of fuel oil using halloysite modified by diferent methods. *Applied Petrochemical Research*, 2019, pp. 199-209.

6. Prajapati R., Kohli K., Maity S. K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review. *Fuel*, 2021, vol. 288 (4), p. 199686.

7. Miao P., Zhu X., Guo Y., Miao J., Yu M., Li C. Combined mild hydrocracking and fluid catalytic cracking process for efficient conversion of light cycle oil into high-quality gasoline. *Fuel*, 2021, vol. 292, p. 120364.

8. Hung H. P., Kwang H. K., Kang S. G. Hydrocracking and hydrotreating reaction kinetics of heavy oil in CSTR using a dispersed catalyst. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 197 (1), p. 107997.

9. Pleyer O., Kubičková I., Vráblík A., Maxa D., Pospíšil M., Zbuzek M., Schlehöfer D., Straka P. Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with Petroleum Wax. *Catalysts*, 2022, vol. 12 (4), p. 384.

10. Halmenschlager C. M., Brar M., Apan I. T., de Klerk A. Hydrocracking vacuum gas oil with wax. *Catalysis Today*, 2020, vol. 353, pp. 187-196.

Статья поступила в редакцию 13.05.2024; одобрена после рецензирования 23.05.2024; принята к публикации 31.05.2024
The article was submitted 13.05.2024; approved after reviewing 23.05.2024; accepted for publication 31.05.2024

Информация об авторах / Information about the authors

Антон Дмитриевич Татжиков – магистр; аспирант кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; Zelhario@gmail.com

Anton D. Tatzhikov – Master; Postgraduate Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining; Astrakhan State Technical University; Zelhario@gmail.com

Виктория Алексеевна Белякова – студент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; viktori.03@inbox.ru

Viktoria A. Belyakova – Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining; Astrakhan State Technical University; viktori.03@inbox.ru

Михаил Владимирович Давыдов – студент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; davmi32@yandex.ru

Mikhail V. Davydov – Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining; Astrakhan State Technical University; davmi32@yandex.ru

Элина Рашидовна Рудникова – студент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; rudnikova.elina@mail.ru

Elina R. Rudnikova – Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining; Astrakhan State Technical University; rudnikova.elina@mail.ru

