

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

**ГИДРОКРЕКИНГ –
ПРОЦЕСС ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

Учебное пособие

Саратов
2019

УДК 66.021.2+6.023.2

ББК 35.514

Г46

Г46 Гидрокрекинг – процесс глубокой переработки нефтяных остатков / Р.И. Кузьмина, В.Т. Ливенцев, Т.В. Аниськова, С.Б. Ромаденкина. Учебное пособие для студентов Института химии. – Саратов: Амирит, 2019. – 79 с.

ISBN 978-5-00140-408-8

В методическом пособии обобщен материал по гидрокрекингу вакуумных дистиллятов. Рассмотрены теоретические основы данного процесса, механизм и основные параметры процесса гидрокрекинга, описаны катализаторы и промышленные технологии гидрокрекинга вакуумных дистиллятов.

Пособие предназначено для студентов (бакалавров и магистров) и аспирантов химико-технологических специальностей, а также может быть использовано работниками химической перерабатывающей промышленности.

Рекомендует к печати:

кафедра физической химии Института химии
Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского
Кандидат химических наук, доцент Гамаюнова И.М.

Печатается по решению научно-методической комиссии Института химии
Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского

УДК 66.021.2+66.023.2
ББК 35.514

© Кузьмина Р.И., Ливенцев В.Т.,
Аниськова Т.В., Ромаденкина С.Б., 2019
© ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского», 2019

ISBN 978-5-00140-408-8

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА.....	6
1.1. Химизм процесса гидрокрекинга	8
Глава 2. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА	17
2.1. Структура и особенности формирования Ni-Mo-S фазы катализаторов гидрокрекинга	17
2.2. Кислотные центры катализаторов гидрокрекинга	21
2.3. Катализаторы гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов	24
2.4. Катализаторы гидрокрекинга на основе цеолитов	25
Глава 3. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА	29
3.1. Основные параметры процесса гидрокрекинга	29
3.1.1. Температура	29
3.1.2. Качество сырья	33
3.1.3. Объемная скорость подачи сырья	36
3.1.4. Объем циркулирующего остатка	36
3.1.5. Парциальное давление водорода	38
3.1.6. Расход рециркулирующего газа	40
3.1.7. Подача свежего ВСГ	40
3.2. Описание технологической схемы гидрокрекинга	42
3.2.1. Реакторный блок	43
3.2.2. Блок фракционирования	53
Глава 4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВАРИАНТЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА	61
4.1. Процесс легкого гидрокрекинга	61
4.2. Процесс гидрокрекинга высокого давления	63
4.3. Процесс гидрокрекинга остаточного сырья	69
4.3.1. Гидрокрекинг остатков с неподвижным слоем катализатора ...	69
4.3.2. Гидрокрекинг остатков с псевдоожиженным слоем катализатора	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	76

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

WABT – средневзвешенная температура слоя катализатора

ААС – аморфный алюмосиликат

ВГО – вакуумный газойль

ВСГ – водородсодержащий газ

ГКВД – гидрокрекинг вакуумных дистиллятов

КОС – коэффициент объединенного сырья

КЦ – кислотный центр

ЛГК – легкий гидрокрекинг

ММЦМ – микро-мезопористый цеолитный материал

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

УВ – углеводород

УВГ – углеводородный газ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах гидрогенизационные процессы получают все большее распространение. Это связано, в первую очередь, с увеличением доли перерабатываемых сернистых и высокосернистых нефтей. Увеличение доли сернистых нефтей в мировом объеме переработки нефти привело к катастрофическому увеличению количества оксидов серы, выбрасываемых в атмосферу. Гидрогенизационные процессы осуществляются в среде водорода и позволяют превращать сернистые соединения нефтей в углеводороды и сероводород, направляемый на выработку элементарной серы или серной кислоты. Полученные в результате данных процессов углеводороды при сжигании выделяют гораздо меньшее количество вредных веществ в атмосферу.

Однако перед современными НПЗ стоит и другая задача. Она заключается в увеличении глубины переработки нефти, снижению выработки мазутов и гудронов и увеличению количества светлых нефтепродуктов. Гидрокрекинг тяжелого сырья отвечает данным запросам нефтеперерабатывающей промышленности, что приводит к увеличению мощностей гидрокрекинга. В 2025 году на российских НПЗ ожидается завершение реконструкции и ввод в эксплуатацию новых установок, среди которых 15 установок гидрокрекинга суммарной мощностью 28,6 млн. тонн в год. Среди процессов гидрокрекинга наибольший интерес представляют процессы, направленные на получение в качестве основных продуктов керосиновой и дизельной фракций ввиду высокого качества продуктов и высокого спроса на них.

Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

Процесс гидрокрекинга вакуумного газойля проводят в трехфазном реакторе с неподвижным слоем катализатора (газ – жидкость – твердый катализатор). Газообразный водород контактирует с жидкой в условиях проведения процесса нефтяной фракцией, проходя сверху вниз через реактор, заполненный гранулами катализатора. Наиболее широко распространенным сырьем для процесса гидрокрекинга является вакуумный газойль, хотя в некоторых случаях могут использоваться тяжелые вторичные фракции процессов коксования и каталитического крекинга. В зависимости от условий процесса и используемых катализаторов основным продуктом гидрокрекинга могут быть: бензиновая, керосиновая, дизельная либо масляная фракция.

Процессы гидрокрекинга можно классифицировать по степени конверсии сырья, так выделяют мягкий, средний и глубокий гидрокрекинг. Типичная температура процессов гидрокрекинга составляет 350–430 °С, давление 100–200 атм. (для мягкого гидрокрекинга 50–80 атм), объемный расход сырья 0.2–2 ч⁻¹, объемное соотношение водород/сырье 800–2000 нм³/м³.

Можно выделить, по крайней мере, три типа конфигурации процесса гидрокрекинга (рис. 1).

Самые затратные с точки зрения инвестиций и эксплуатации двухстадийные установки гидрокрекинга состоят из двух реакторов, причем происходит разделение продуктов перед их подачей во второй реактор. Таким образом, сероводород и аммиак могут не подаваться во второй реактор, что позволяет использовать в нём катализаторы с благородными металлами (Pt, Pd). Считается, что более рентабельными являются одностадийные установки гидрокрекинга с рециклом тяжелого остатка, но без разделения продуктов перед подачей во второй реактор. Наконец наиболее простая конфигурация гидрокрекинга – однопроводный вариант, в этом

случае достигается меньшая конверсия, поскольку образуется остаток после фракционирования продуктов, который используется в качестве сырья для других процессов, например, для производства смазочных масел или каталитического крекинга.

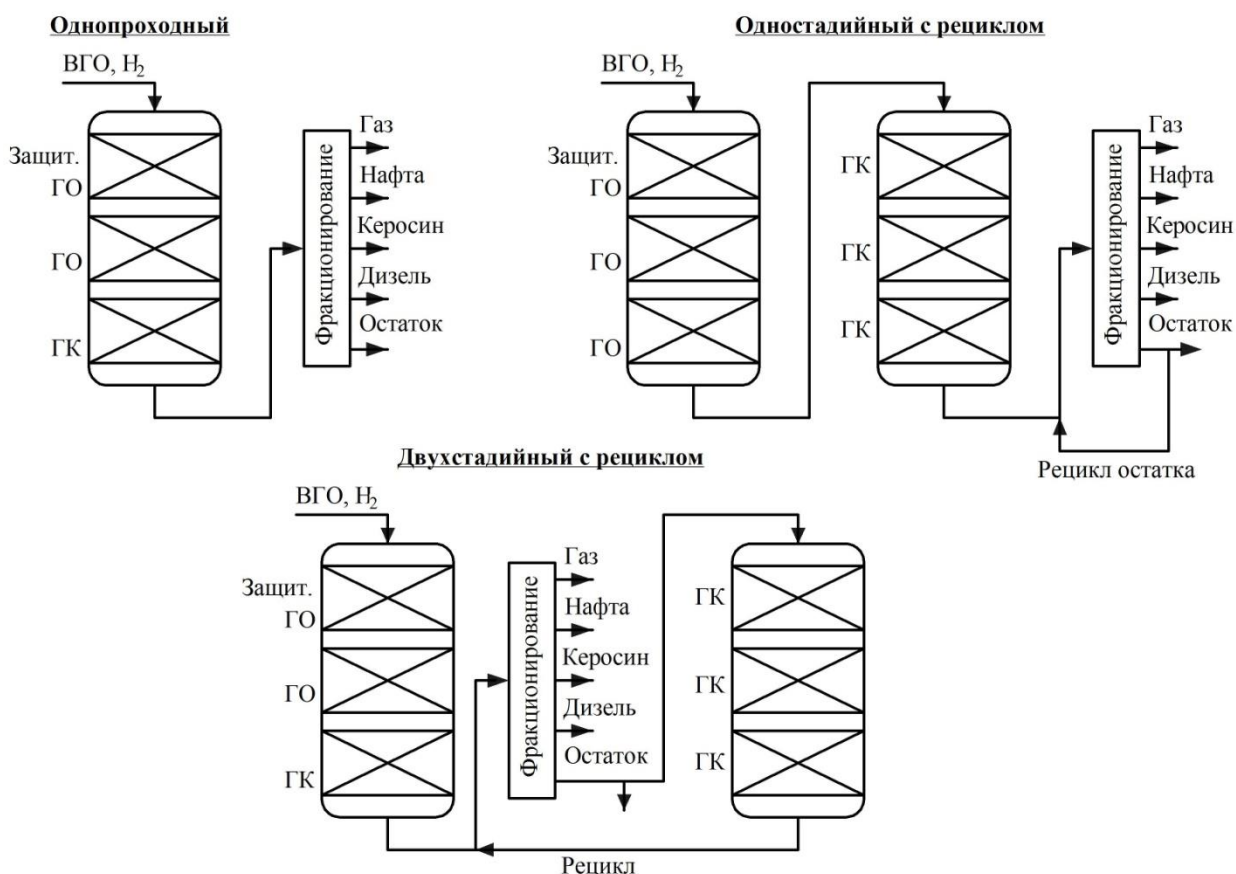


Рис. 1 – Варианты процессов гидрокрекинга вакуумного газойля
 Защит. – защитный слой катализатора, ГО – катализатор гидроочистки,
 ГК – катализатор гидрокрекинга

Каждый из вариантов, помимо различий в организации движения потоков реагентов и продуктов, отличается условиями процесса и, соответственно, характеристиками используемых катализаторов. Например, в случае одностадийного гидрокрекинга возможно использовать только катализаторы толерантные к сероводороду, а в случае вариантов с рециклом необходимо использовать катализаторы, обеспечивающие превращение массивных молекул полинафтенных и, особенно, полициклических конденсированных арома-

тических соединений, поскольку в противном случае произойдет их накопление в рециркулирующем остатке, что может привести к снижению конверсии, сокращению срока службы катализаторов и даже выходу из строя оборудования. В любом варианте гидрокрекинга сырье сначала подают на катализаторы защитного слоя для удаления нежелательных примесей, затем гидроочищают и только затем гидрокрекируют.

1.1. Химизм процесса гидрокрекинга

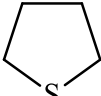
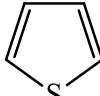
Химизм превращений различных соединений при гидрокрекинге изучен достаточно хорошо. Можно выделить реакции крекинга, приводящие к облегчению фракционного состава:

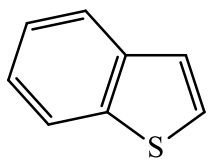
- гидрокрекинг парафинов (разрыв $-C-C-$ связи с образованием соединений меньшей молекулярной массы);
- гидродеалкилирование ароматических колец (отщепление алифатического радикала от бензольного кольца);
- гидродециклизация (разрыв связей в циклических алифатических соединениях).

Помимо реакций, приводящих к изменению фракционного состава сырья, протекают реакции, приводящие к улучшению качества получаемых продуктов:

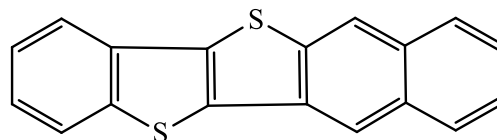
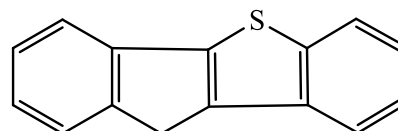
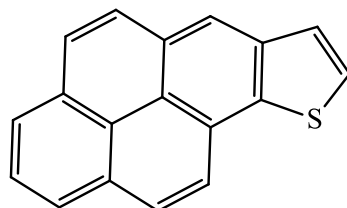
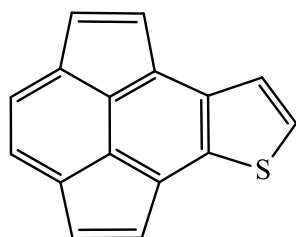
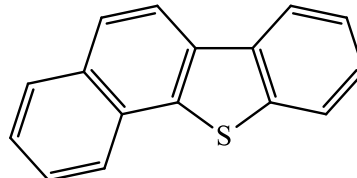
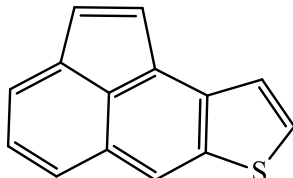
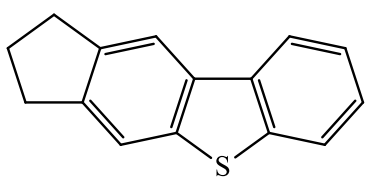
- гидрирование гетероатомных соединений (удаление серы, азота, кислорода, металлов);
- гидрирование непредельных и ароматических соединений;
- изомеризация парафинов и алифатических радикалов циклических нефтяных и ароматических соединений.

Гидрообессеривание. Сера в компонентах нефтей и нефтепродуктах представлена различными соединениями: это меркаптаны RSH , сульфиды

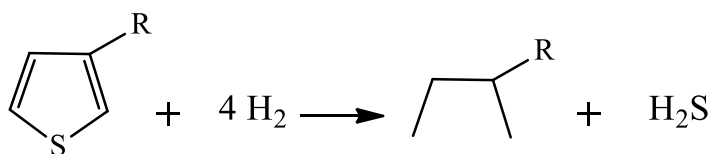
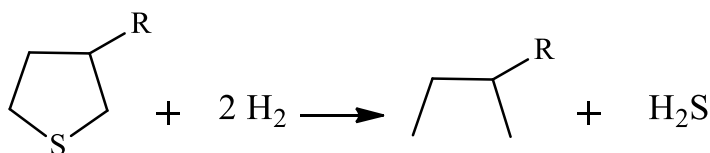
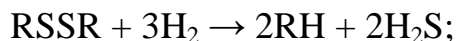
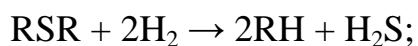
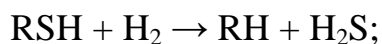
RSR , дисульфиды $RSSR$, тиофаны , тиофены , бензотиофены



. Также в тяжелых фракциях нефти присутствуют высокоароматизированные соединения более сложных структур:



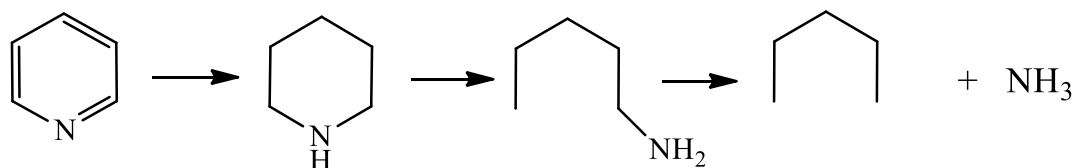
В условиях гидроочистки и гидрокрекинга в первую очередь обессериванию подвергаются меркаптаны и сульфиды, затем тиофены и бензотиофены. При увеличении числа ароматических колец в молекуле сернистого соединения его реакционная способность уменьшается. Превращение идет через разрыв связи C – S с образованием сероводорода и соответствующего углеводорода. Схематически превращение можно представить в следующем виде:



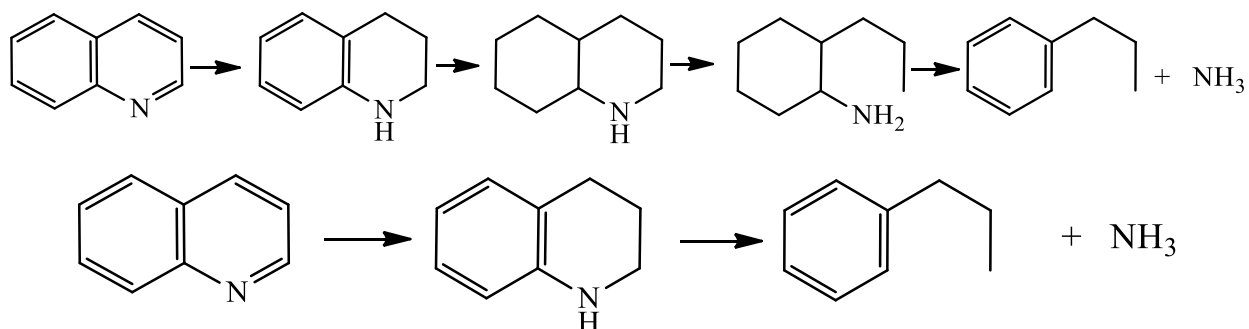
Гидродеазотирование. При гидроочистке и гидрокрекинге наибольшую трудность представляет удаление азотистых соединений. Их степень удаления ниже, чем сернистых. В нефтепродуктах встречаются основные и неосновные азотистые соединения. К основным относятся амины RNH_2 ,



Известно, что органические азотсодержащие соединения, особенно основные, прочно адсорбируются на кислотных центрах катализаторов гидрокрекинга, что приводит к существенному снижению скорости реакций гидрокрекинга. Труднее всего крекируются соединения, в которых азот входит в состав стабильного шестичленного кольца. Так, пиридин проходит стадию гидрирования кольца, превращаясь в пиперидин, который затем переходит в пентиламин. Пентиламин гидрируется до пентана и аммиака:



Хинолин гидрируется сложнее. Реакция проходит двумя путями с равной степенью вероятности, так как в продуктах гидрирования хинолина содержится равное количество гомологов бензола и гомологов циклогексана:



С увеличением молекулярной массы углеводородов нефтяных фракций удаление азота происходит тяжелее. Это связано, во-первых, с увеличением содержания гетероциклических азотистых соединений. Во-вторых, чем больше углеводородная часть молекулы азотистого соединения, тем труднее происходит контакт азотсодержащей группы с катализатором.

Гидрирование кислородсодержащих и металлоорганических соединений. Кислородные соединения нефти при гидроочистке и гидрокрекинге претерпевают практически полное превращение. При этом образуется соответствующий углеводород и вода.

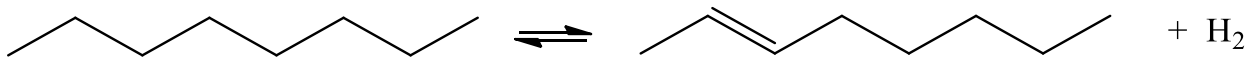
Также практически полностью происходит гидрирование металлоорганических соединений, и во всех случаях металлы отлагаются на поверхности катализатора. По скорости гидрогенолиза металлы можно расположить в следующем порядке: $V > Fe > Ni > Mg > Cu > Cr > Na$.

Гидрокрекинг и изомеризация парафинов. Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными, то есть содержат два типа каталитических центров: гидрирующие-дегидрирующие центры и кислотные центры. Гидрирующую-дегидрирующую функцию обычно выполняет пара сульфидов NiMo либо NiW, реже благородные металлы – Pt либо Pd, а кислотную функцию выполняют цеолиты или аморфные алюмосиликаты.

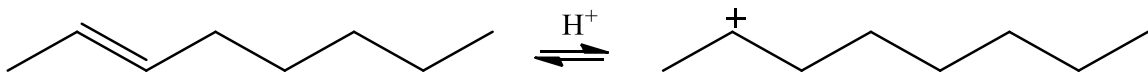
Наиболее распространённый механизм гидрокрекинга парафинов состоит из стадий, приведённых на рисунке 2. После адсорбции алканы дегидрируются на гидрирующе-дегидрирующем компоненте катализатора, давая олефины, являющиеся промежуточными соединениями. Олефины протонируются на брэнстедовских кислотных центрах с образованием алкилкарбокатионов. Происходит изомеризация алкилкарбокатионов посредством гидридного сдвига, сдвига метильной группы или через маршрут с образованием протонированного циклопропана. Причем маршрут через протонированный циклопропан даёт более разветвлённые продукты, которые сильнее подвержены разрыву C-C связи в β -положении по отношению к атому углерода, несущего положительный заряд. При β -разрыве образуется карбокатион и олефин. С образовавшимся карбокатионом может снова произойти β -разрыв или же он может депротонироваться, давая олефин. Образовавшиеся олефины могут протонироваться и снова претерпевать крекинг или гидрироваться на гидрирующе-дегидрирующем компоненте катализатора с образованием алканов. Вероятность β -разрыва продуктов,

протонирования или гидрирования зависит от относительной силы кислотного и гидрирующе-дегидрирующего компонентов бифункционального катализатора. Высокая селективность катализаторов гидрокрекинга к дизельной фракции достигается тогда, когда продукты не вступают в повторную реакцию крекинга.

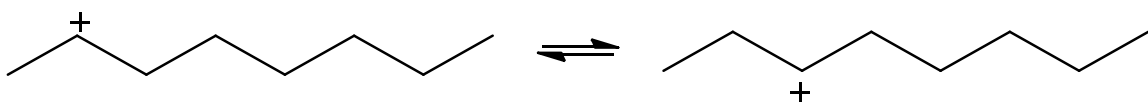
Дегидрирование



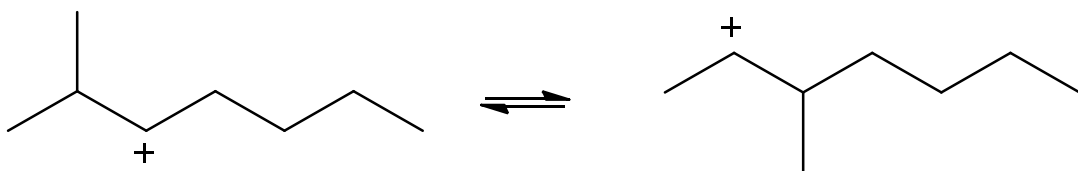
Протонирование



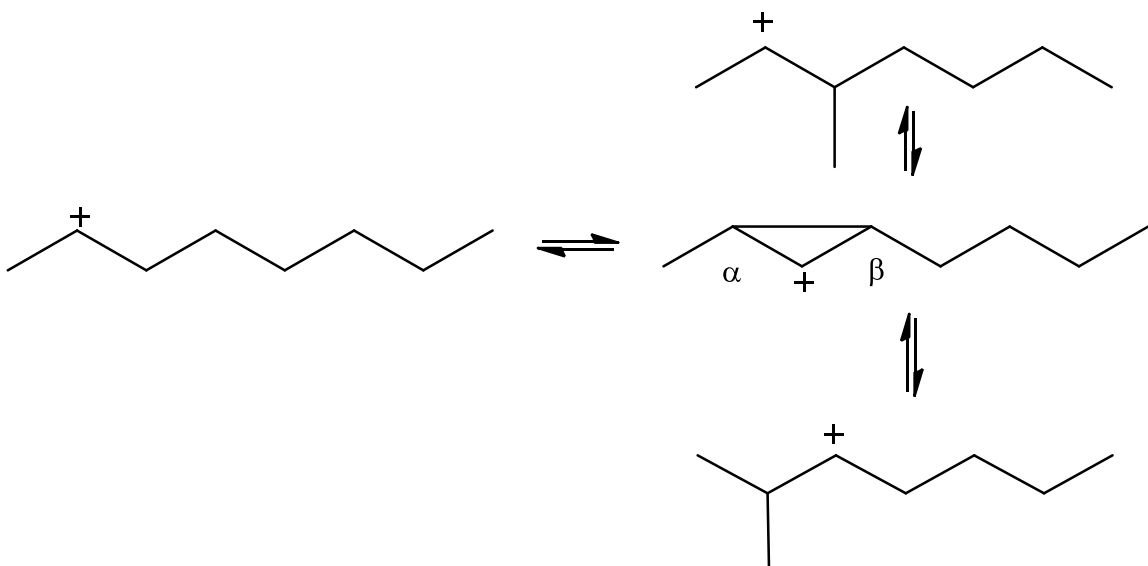
Гидридный сдвиг



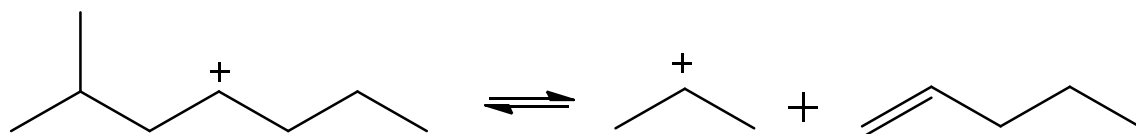
Сдвиг метильной группы



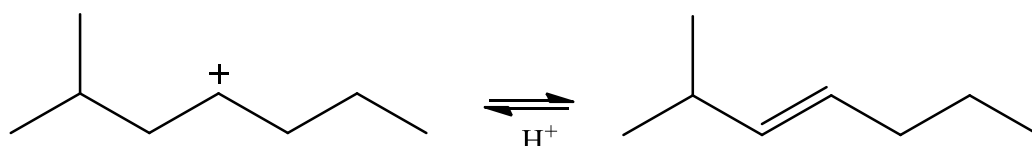
Разветвление через протонированный циклопропан



Ациклический β -разрыв



Депротонирование



Гидрирование

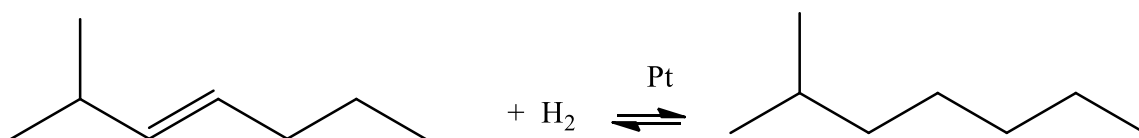


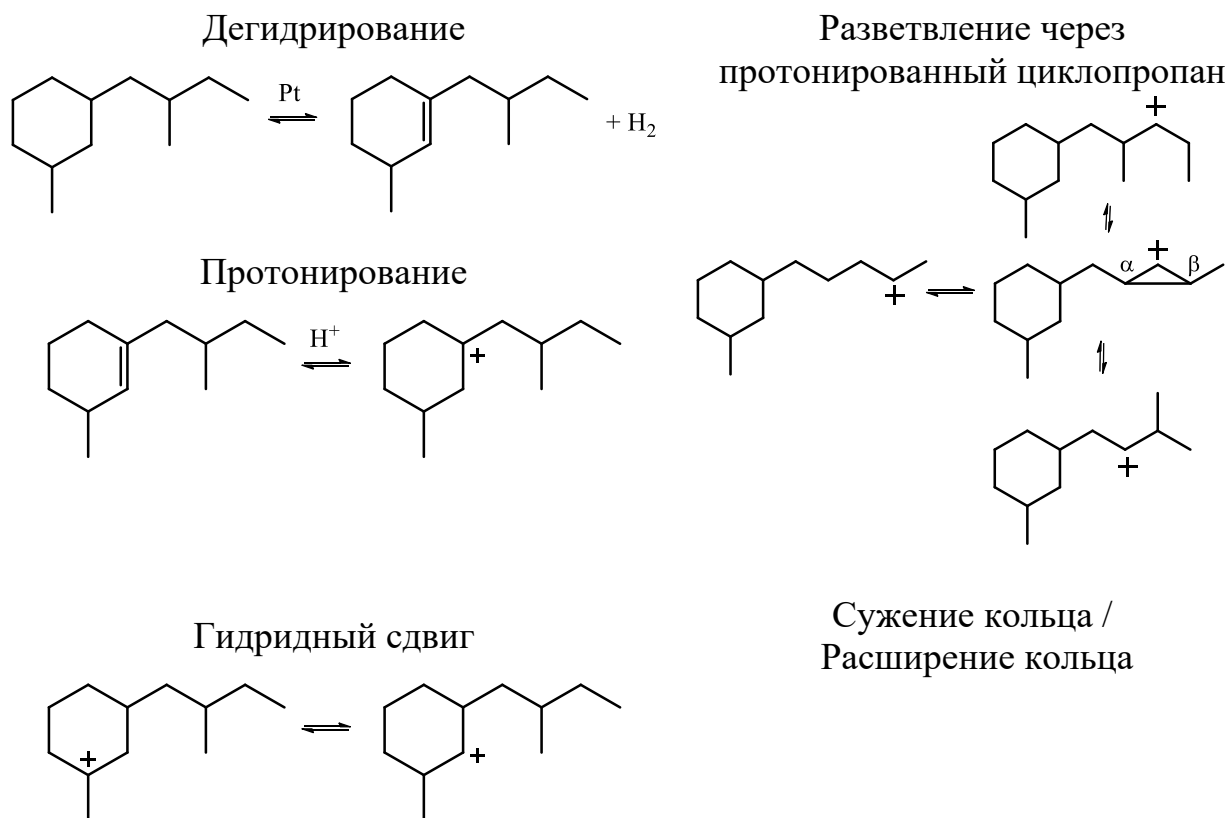
Рис. 2 – Элементарные стадии гидрокрекинга и изомеризации парафинов

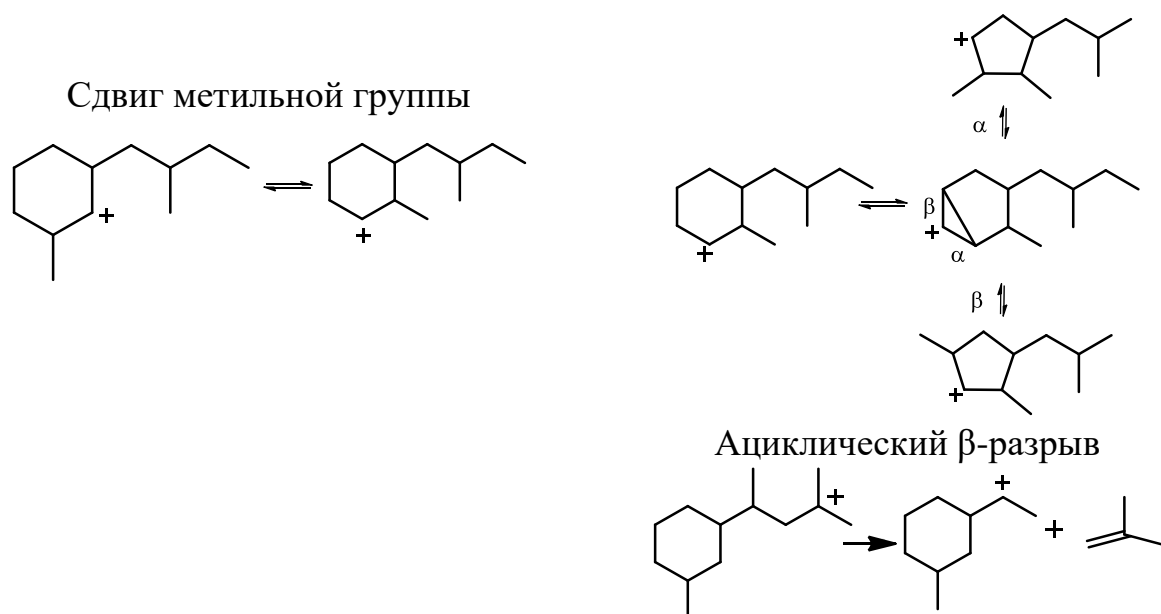
Особенность гидрокрекинга парафинов заключается в том, что чем больше их молекулярная масса, тем выше их реакционная способность. Еще одна особенность гидрокрекинга алканов заключается в высоком соотношении изо- к н-алканам в продуктах. Однако соотношение изо-/н-алканы в продуктах может зависеть от применяемого катализатора. Так наблюдается в 2.5 раза меньшее соотношение изо-/н-пентан для NiW катализаторов по сравнению с CoMo катализатором, приготовленным на том же носителе, что может быть связано с высокой гидрирующей способностью таких катализаторов.

Гидрокрекинг циклоалканов. На рис. 3 показаны типичные стадии гидрокрекинга циклоалканов. По аналогии с гидрокрекингом алканов, циклоалканы сначала дегидрируются в циклоалкены, затем при протонировании превращаются в циклический карбокатион, который может изомеризоваться посредством гибридного либо метильного сдвигов и по маршруту

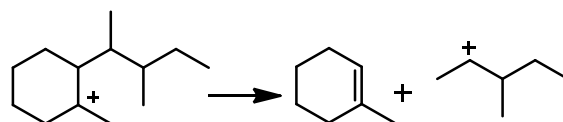
через протонированный циклопропан. Также через маршрут протонированного циклопропана возможно сужение или расширение нафтенного кольца. β -разрыв происходящий в боковых алкильных заместителях называют ациклическим, β -разрыв внутри кольца называют эндоциклическим, а разрыв связи между кольцом и алкильным заместителем называют экзоциклическим. Также для полиметилзамещенных циклогексанов характерна реакция «Paring», (рис. 4), *paring* – англ. подрезание, приводящая к образованию циклоалканов с меньшим количеством метильных групп и углеводородов C_3-C_4 .

Гидрокрекинг ароматических соединений. Гидрокрекинг ароматических соединений начинается с гидрирования в нафтены. Также для алкилароматических соединений возможна реакция деалкилирования, причем для полиметилзамещенных ароматических соединений по аналогии с полиметилзамещенными нафтенами характерна реакция «Paring».

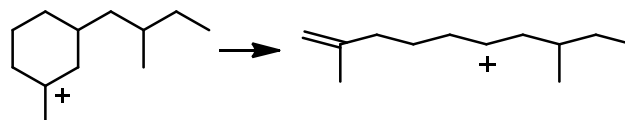




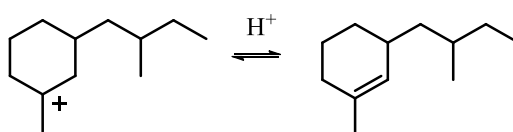
Экзоциклический β -разрыв



Эндоциклический β -разрыв



Депротонирование



Гидрирование

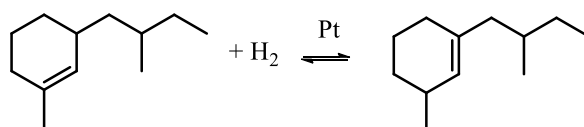


Рис. 3 – Элементарные стадии гидрокрекинга
и изомеризации циклоалканов

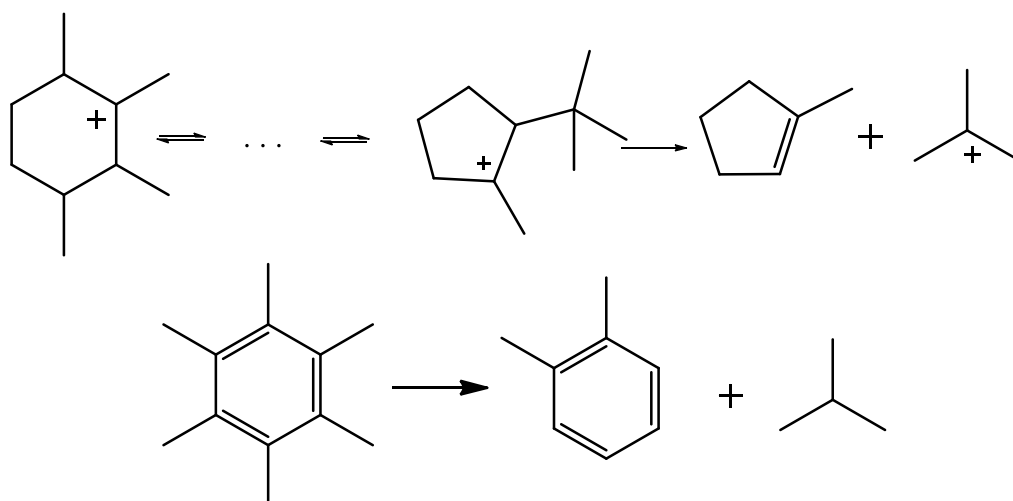


Рис. 4 – Реакция «Paring» для циклоалканов и мезитилена

Глава 2. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА

Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными. Носители для промышленных катализаторов гидрокрекинга должны обладать следующими свойствами: иметь требуемую силу и концентрацию кислотных центров, иметь оптимальные текстурные характеристики для нанесения металлов, диффузии реагентов и продуктов, иметь требуемую форму и размер гранул, иметь высокую механическую прочность. Гранулы современных катализаторов гидрокрекинга представляют собой экструдаты с поперечным сечением в форме круга, трилистника, симметричного или несимметричного четырехлистника с размером описанной окружности 1.2–2 мм. Такая форма и размер гранул обеспечивает требуемую прочность катализатора, минимальный перепад давления между входом и выходом из реактора, а также позволяет увеличить степень использования внутренней поверхности катализатора. Гидрирующе-дегидрирующую функцию, а также все реакции, связанные с гидроочисткой, как правило, выполняют сульфиды MoS_2 или WS_2 промотированные сульфидом никеля, а крекирующую функцию, как правило, аморфные или кристаллические алюмосиликаты.

В работах упоминается, что комбинация NiW обладает большей гидрирующей активностью по сравнению с NiMo, однако практически не встречается работ по сравнению Mo и W в составе катализаторов при гидрокрекинге вакуумного газойля за исключением работы, где однако не приводятся данные по гидрирующей активности катализаторов. В тоже время вольфрамсодержащие катализаторы наряду с молибденсодержащими катализаторами получили широкое распространение в промышленности.

2.1. Структура и особенности формирования Ni-Mo-S фазы катализаторов гидрокрекинга

Наиболее хорошо изучены сульфидные CoMo катализаторы гидроочистки, однако вследствие большего давления в процессе гидрокрекинга

используют NiMo и NiW катализаторы, которые в этих условиях проявляют большую гидрирующую активность по сравнению с CoMo катализаторами.

Для строения активного компонента CoMo катализаторов получила широкое распространение модель т.н. Co-Mo-S фазы. Согласно современным представлениям о строении катализаторов, активный компонент CoMo и NiMo катализаторов гидроочистки представляет собой гексагональные пакеты MoS₂, в боковых гранях которых локализованы атомы кобальта или никеля, эти частицы формируют так называемую Co(Ni)-Mo-S фазу. Причем выделяют два типа Co(Ni)-Mo-S фазы: для Co(Ni)-Mo-S фазы Типа I характерно более сильное взаимодействие с поверхностными группами носителя с образованием связей Mo-O-Al, и соответственно более низкая степень сульфидирования; для Co(Ni)-Mo-S фазы Типа II характерно полное сульфидирование и связь с носителем только посредством сил Ван-дер-Ваальса. Удельная каталитическая активность (отнесенная к количеству атомов в Co(Ni)-Mo-S фазе) значительно выше для Co(Ni)-Mo-S фазы Типа II чем для фазы типа I. Методом сканирующей туннельной микроскопии и теоретических расчетов при помощи DFT метода была исследована на атомарном уровне структура сульфидов Co(Ni)Mo нанесенных на грань (111) кристалла золота. Было показано, что частицы непромотированного MoS₂ имеют тригональную форму, частицы, промотированные кобальтом – гексагональную форму, а частицы, промотированные никелем – в зависимости от их размера, искаженную тригональную (тип А) (рис. 5) или двенадцатиугольную (тип Б) форму (рис. 6).

Ni-Mo-S частицы типа А имеют два типа граней: одна из граней не содержит промотора (Ni) и имеет структуру грани (1010) MoS₂; на грани (1010) Ni полностью замещает все атомы Mo, степень заполнения серой составляет 50%. Изображение сканирующей туннельной микроскопии отражает существенно отличающуюся электронную структуру, относящуюся к двум различным типам Ni-Mo-S состояний. Одно из этих состояний полностью идентично состоянию в структуре Co-Mo-S, а другое не имеет аналогичных по структуре частиц Co-Mo-S или MoS₂.

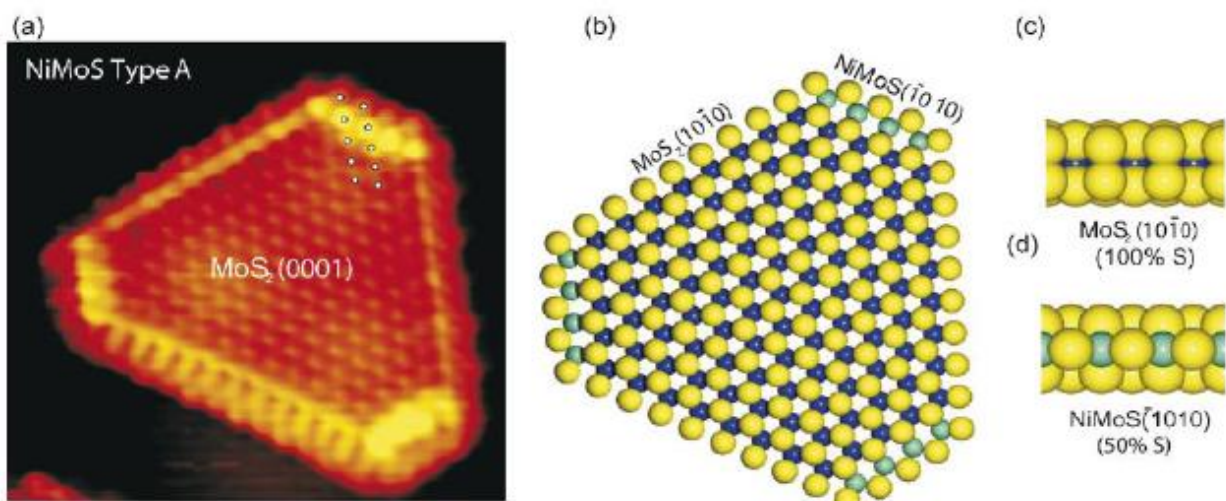


Рис. 5 – (а) изображение сканирующей туннельной микроскопии типа А Ni–Mo–S; (b) модель типа А Ni–Mo–S; (c) вид сбоку грани (1010) MoS₂; (d) вид сбоку грани (1010) Ni–Mo–S

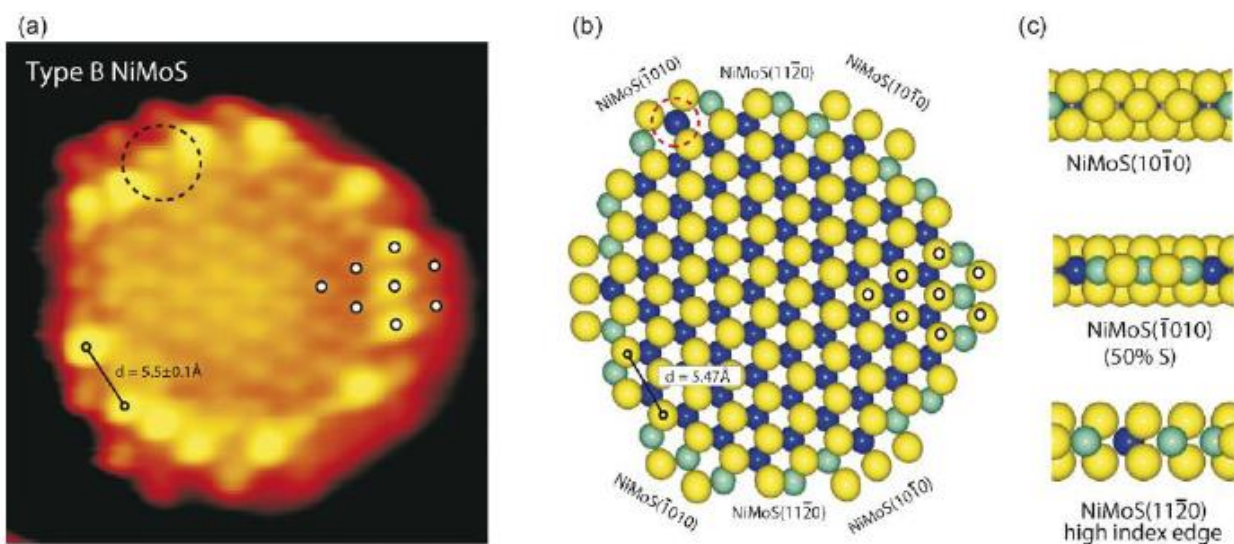


Рис. 6 – (а) изображение сканирующей туннельной микроскопии типа Б Ni–Mo–S; (b) модель типа Б Ni–Mo–S; (c) вид сбоку Ni–Mo–S (1010), Ni–Mo–S (1010) и Ni–Mo–S(1120) граней

Частицы меньшего размера двенадцатиугольной формы (тип Б) содержит три различных типа граней. Одна из них полностью соответствует грани (1010) Ni–Mo–S частиц типа А. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, атомы Ni частично замещают атомы Mo на грани (1010) Ni–Mo–S типа. Последний тип граней в Ni–Mo–S это

высокоиндексная грань (1120). Можно предположить, что обнаруженные структурные отличия размещения атомов промоторов в Co-Mo-S и Ni-Mo-S сульфидных частицах могут служить объяснением отличий в их каталитических свойствах.

Важной структурной характеристикой активного компонента является количество слоев дисульфида молибдена в частице. Селективность протекания десульфуризации дибензотиофена на MoS_2 по прямому маршруту или через гидрирование одного из ароматических колец, зависит от количества слоев дисульфида молибдена. Авторами была предложена обручево-краевая модель, объясняющая полученные результаты (рис. 7), согласно которой на центрах, расположенных на обручах, могут протекать реакции десульфуризации по прямому маршруту и реакции гидрирования, а на центрах, расположенных на краях могут протекать только реакции десульфуризации по прямому маршруту.

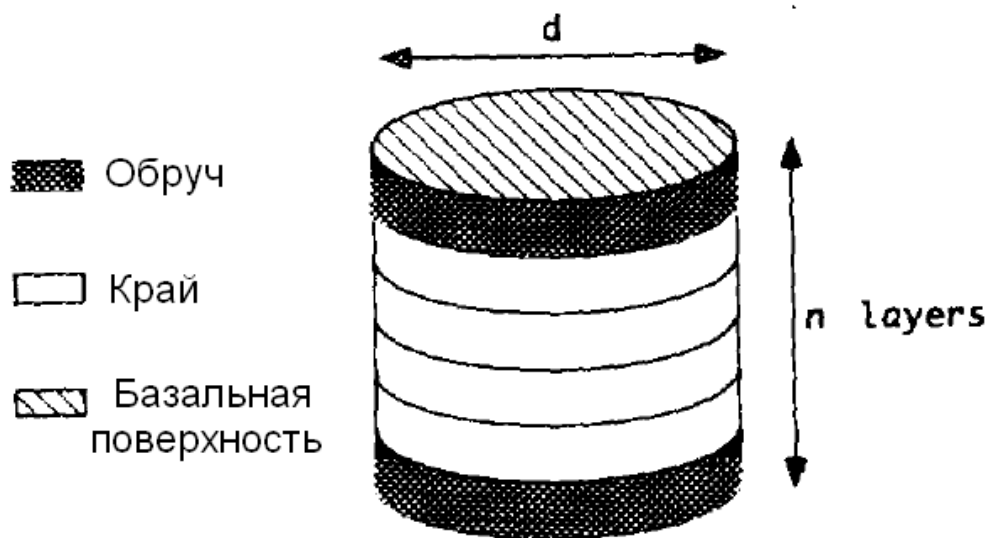


Рис. 7 – Обручево-краевая модель частиц MoS_2

Центры гидрирования в катализаторах гидрокрекинга играют важную роль, заключающуюся в поддержании кислотных центров в активном состоянии за счет гидрирования предшественников кокса. В свежем катализаторе все кислотные центры доступны для крекинга, однако со

временем катализатор подвергается старению, и центры, наиболее удаленные от гидрирующего компонента, вскоре дезактивируются коксом. Две стадии накопления кокса показаны схематически на (рис. 8).

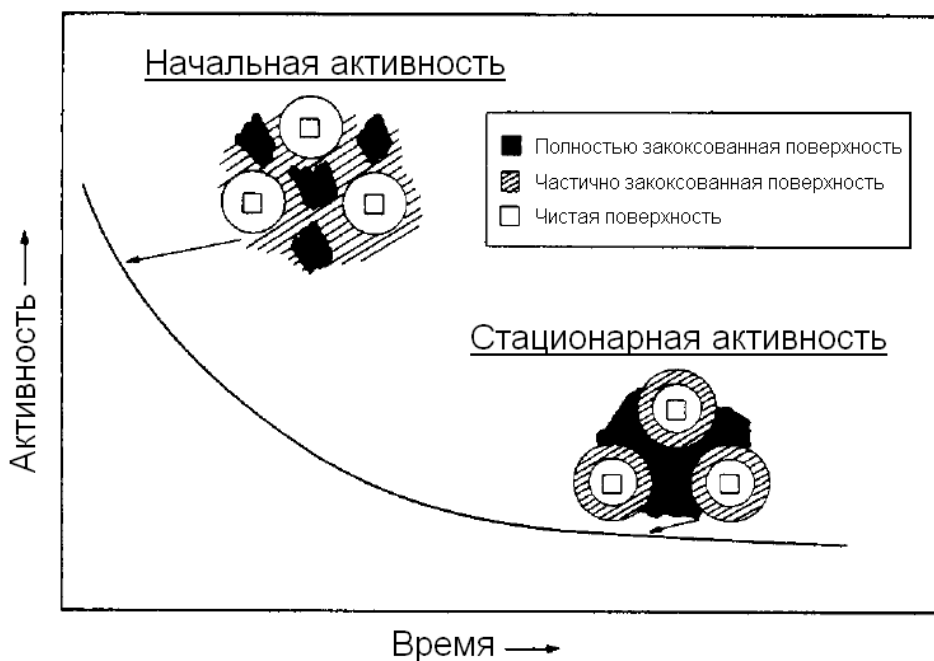


Рис. 8 – Модель поверхности катализатора при начальной и стационарной активности

Для обеспечения высокой конверсии сырья, в частности для превращения полиароматических углеводородов, от катализаторов гидрокрекинга требуется максимальная активность в реакциях гидрирования, поэтому согласно крае-обручевой модели предпочтительно, чтобы метод приготовления катализатора обеспечивал получение Ni-Mo-S фазы с как можно меньшим числом слоев дисульфида молибдена.

2.2. Кислотные центры катализаторов гидрокрекинга

Установлено, что существенное влияние на активность и селективность катализаторов оказывает природа кислотного компонента катализатора. Как правило, наблюдаемые тенденции приписывают разнице в силе и концентрации кислотных центров, а также текстурным характеристикам кислотных компонентов. В научной литературе наиболее часто используемые кислотные

компоненты для катализаторов гидрокрекинга: аморфные алюмосиликаты, цеолиты Y и их комбинации. Эти кислотные компоненты нашли также наибольшее применение в промышленности вследствие сочетания их разумной цены и каталитических свойств.

Кислотность кристаллических алюмосиликатов (цеолитов) объясняется тем, что при замещении атома кремния тетраэдрически координированным атомом алюминия на катионе Al^{3+} возникает отрицательный заряд, который необходимо компенсировать противоположно заряженным протоном. Координация Al к атому кислорода относится к Льюисовским кислотно-основным взаимодействиям, и чем сильнее взаимодействие, тем больше кислотность протона. Природа кислотных центров аморфных алюмосиликатов вследствие большей трудности этих объектов для изучения остается предметом дискуссий, подобно цеолитам её, как правило, связывают с мостиковыми группами Si-OH-Al. Однако как было показано при помощи теоретических расчетов с применением метода DFT, возможно образование псевдомостиковых OH групп координированных к атому кремния или алюминия (рис. 9).

Сила и концентрация кислотных центров в цеолите Y существенно выше, чем в аморфных алюмосиликатах. Этим объясняется существенно более высокая активность цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга по сравнению с катализаторами на основе аморфных алюмосиликатов.

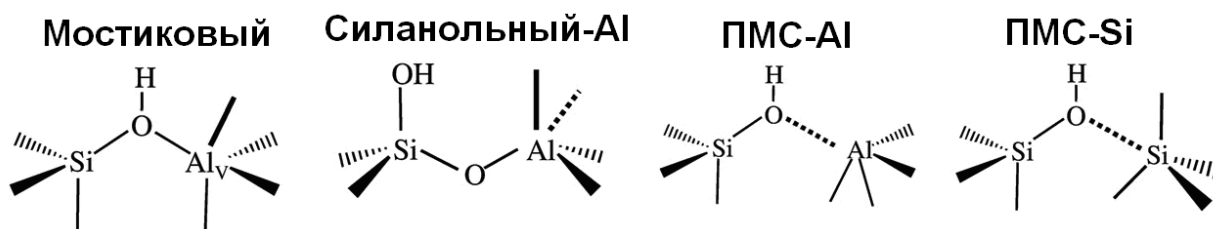


Рис. 9 – Структуры КЦ на поверхности аморфных алюмосиликатов, ПМС-Al – псевдомостиковый силанольный связанный с алюминием, ПМС-Si – псевдомостиковый силанольный связанный с кремнием

Невысокую активность катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов для достижения требуемой конверсии сырья компенсируют большей температурой процесса, что вследствие термодинамических ограничений приводит к большему содержанию ароматических соединений в керосиновой и дизельной фракциях. Это, в свою очередь, снижает их качество (высоту некоптящего пламени и цетановое число). Высокая температура процесса приводит к большей скорости отложения кокса на поверхности катализатора и, следовательно, к меньшему сроку его службы.

Во многих работах отмечается важность баланса гидрирующе-дегидрирующей функции и кислотной функции бифункциональных катализаторов. Когда гидрирующе-дегидрирующая функция значительно сильнее кислотной функции, то говорят об «идеальном гидрокрекинге». Это означает, что вторичный крекинг отсутствует. Регулировать соотношение гидрирующей и крекирующей функций можно путем изменения концентраций активных металлов и кислотного компонента в катализаторах гидрокрекинга.

Особенностью цеолитсодержащих катализаторов является их дезактивация в присутствии азотсодержащих органических соединений. Поэтому цеолитсодержащие катализаторы требуют предварительной гидроочистки сырья. С этой целью цеолитсодержащие катализаторы помещают во второй реактор, а в первый реактор загружают катализаторы гидроочистки, либо катализаторы загружают послойно: катализаторы гидроочистки загружают в верхнюю часть реактора, а в нижнюю часть загружают катализаторы гидрокрекинга на основе цеолитов. Такая послойная загрузка называется пакетом катализаторов (stackedbed). Для достижения максимальной конверсии и качества получаемых продуктов необходимо определенное соотношение объемов слоев катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга в пакете. Например, фирма Axens для достижения 80% конверсии и максимальных выходов дизельной фракции при однопроходном гидрокрекинге предлагает пакеты, содержащие три катализатора: катализатор марки НУК (на основе цеолита) в нижнем слое, катализатор марки HDK (на основе AAC) в среднем слое и катализатор марки HRK (на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в верхнем слое.

2.3. Катализаторы гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов

Аморфные алюмосиликаты (ААС) широко используются в качестве компонента катализаторов гидрокрекинга, поскольку они характеризуются большой удельной площадью поверхности и большим объемом пор, а также имеют как брэнстедовские, так и льюисовские кислотные центры на своей поверхности. Свойства ААС задаются способом его приготовления, условиями синтеза и природой соединений кремния и алюминия, являющихся исходными реагентами для синтеза, а также условиями отмывки и последующей термообработки.

Катализаторы гидрокрекинга на основе ААС менее активны, чем катализаторы на основе цеолитов, однако более устойчивы к гетероатомным соединениям сырья и могут быть использованы в гидрокрекинге ВГО без его предварительной глубокой гидроочистки. Кроме того, они проявляют более высокую селективность по отношению к средним дистиллятам. Для приготовления катализатора гидрокрекинга ВГО, ориентированного на максимальный выход малосернистых среднедистиллятных фракций, оптимальным по характеристикам является аморфный алюмосиликат с атомным соотношением Si/Al около 0,9. Схема приготовления катализаторов на основе ААС приведена на рис. 10.

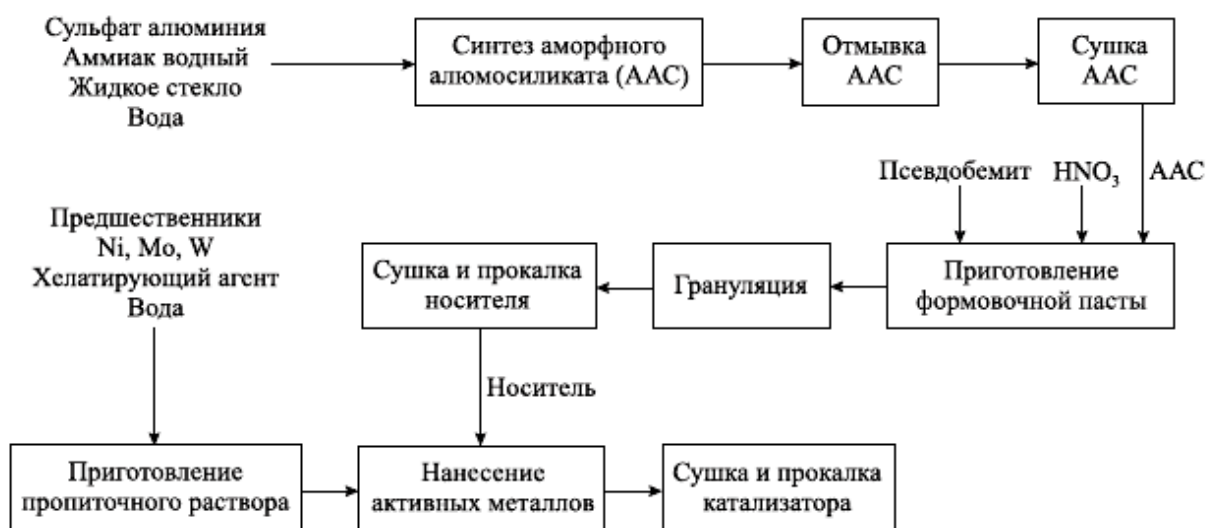


Рис. 10 – Схема приготовления катализаторов гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов

Физико-химические характеристики катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики катализаторов гидрокрекинга ВГО на основе аморфного алюмосиликата

Показатель	NiMo/КГК-ААС	NiW/КГК-ААС
Форма и размер гранул	Трилистник, диаметр 1,3 мм	
Основной компонент носителя	ААС, γ -Al ₂ O ₃	
Активные металлы	Ni-Mo	Ni-W
Насыпная плотность, г/см ³	0,5	0,5
Механическая прочность по методу Shell SMS 1471, МПа	1,3	1,3
Удельная площадь поверхности, м ² /г	204	207
Объем пор, см ³ /г	0,55	0,51

2.4. Катализаторы гидрокрекинга на основе цеолитов

В настоящее время цеолитная составляющая входит в состав большинства современных катализаторов гидрокрекинга. В составе носителей для катализаторов гидрокрекинга чаще всего используется ультрастабильный цеолит Y в H- или P3Э-форме. Предпринимаются также многочисленные попытки использовать другие типы цеолитов: цеолит бета, морденит, ZSM-5. Подробная информация об используемых цеолитах, их характеристиках и способах приготовления так же, как информация о составе промышленных катализаторов гидрокрекинга, в открытой литературе отсутствует.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают более высокой крекирующей активностью по сравнению с катализаторами на основе ААС, обусловленной кислотностью цеолитов, что позволяет увеличить глубину переработки ВГО. При использовании цеолитсодержащих катализаторов требуется более глубокая предварительная гидроочистка сырья в связи с тем, что гетероатомные соединения серы и азота сильно ингибируют кислотную функцию цеолитов и снижают эффективность их работы.

Различают два типа цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО: со средней и высокой кислотностью цеолита. Варьируя соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе цеолита, можно получать катализаторы обоих типов и таким образом варьировать селективность по продуктам гидрокрекинга (бензин, керосин, дизельная фракция). Оптимальная кислотность цеолита для катализаторов гидрокрекинга обеспечивается при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе цеолита не менее 20. Помимо кислотности цеолитов важную роль при переработке тяжелых нефтяных фракций играет доступность активных центров. Эффективный диаметр пор в цеолитах Y и BEA близок к 0,7 нм, что создает диффузионные ограничения для транспорта объемных молекул сырья к активным центрам цеолита. Для увеличения доступности активных центров необходимо сформировать транспортные мезопоры или уменьшить размер кристаллитов, увеличив тем самым соотношение внешней поверхности к внутренней. Это уменьшает внутридиффузионные ограничения и обеспечивает доступ больших молекул сырья к кислотным центрам цеолита, увеличивая активность и уменьшая вероятность протекания вторичных реакций крекинга.

В ИНХС РАН разрабатывается технология производства микро-мезопористых цеолитных материалов (ММЦМ) на основе цеолитов Y и BEA для катализаторов гидрокрекинга ВГО. Преимущества микро-мезопористых цеолитных материалов при их использовании в качестве катализаторов нефтепереработки связаны с увеличением доступности кислотных центров, приводящим к росту активности, и наличием транспортных мезопор, обеспечивающих высокую стабильность катализатора за счет снятия диффузионных ограничений при транспорте объемных молекул реагентов и продуктов реакции. Исследования ведутся по трем направлениям:

- 1) нанокристаллические цеолиты типа Y (НКЦ-Y);
- 2) нанокристаллические цеолиты типа бета (НКЦ-BEA);
- 3) рекристаллизованные мезопористые цеолиты типа Y (РМЦ-Y).

В качестве основного метода получения ММЦМ используется гидро-термальная кристаллизация.

С учетом характеристик разработанных цеолитов в ИК СО РАН оптимизирован метод приготовления цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО (рис. 11).

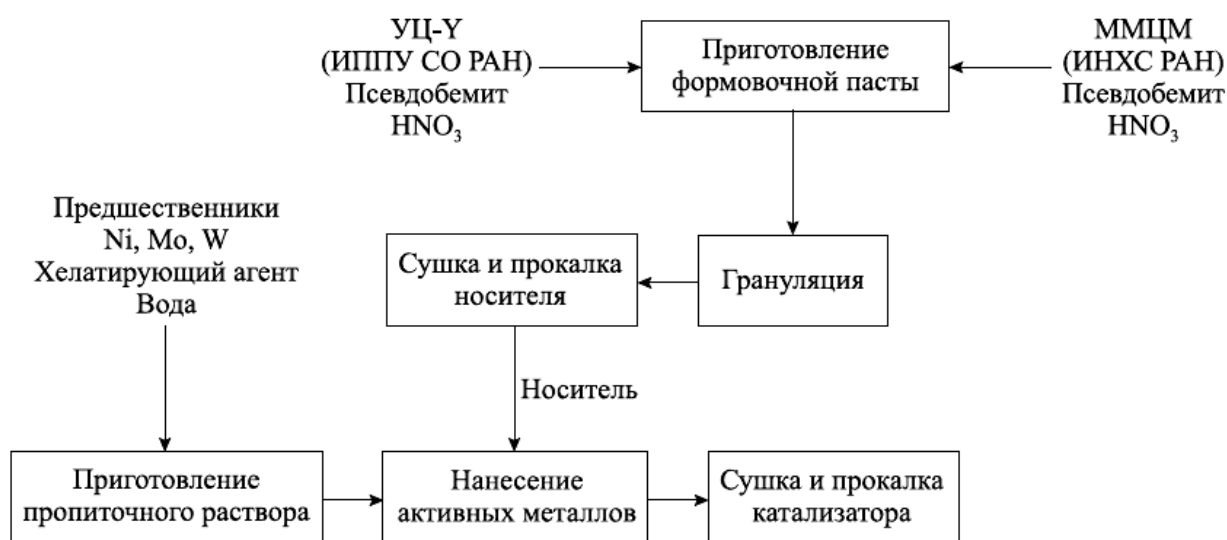


Рис. 11 – Схема приготовления цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга

Физико-химические характеристики цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга приведены в таблице 2.

С целью предотвращения дезактивации цеолита в катализаторах гидрокрекинга сырье предварительно подвергают гидроочистке в отдельном реакторе или части реактора гидрокрекинга на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторах, содержание оксидов гидрирующих металлов в которых составляет порядка 20% мас: HC-K, HC-T, HC-P, HC-R (Юникрекинг), S-424, S-434, S-444 (Шелл); ICR-132, ICR-134, ICR-154 (Шеврон); HR-343, HR-348 (ФИН); серии ТК-500, 600 (Хальдор Топсё); серии ГП (ВНИИ НП).

Таблица 2 – Физико-химические характеристики цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО

Показатель	NiMo/УЦ-У	NiMo/ММЦМ
Форма и размер гранул	Трилистник, диаметр 1,3 мм	Трилистник, диаметр 1,3 мм
Основной компонент носителя	γ -Al ₂ O ₃ , УЦ-У	γ -Al ₂ O ₃ , ММЦМ
Активные металлы	Ni-Mo	Ni-Mo
Насыпная плотность, г/см ³	>0,6	>0,6
Механическая прочность по методу Shell SMS 1471, МПа	>1,2	>1,4
Удельная площадь поверхности, м ² /г	200-300	300-400
Объем пор, см ³ /г	0,4-0,5	0,5-0,6

Практически все перспективные процессы гидрокрекинга разработаны с использованием цеолитсодержащих катализаторов: ДНС-8, НС-33, ДНС-32, НС-26, ДНС-20 (процесс «Юникрекинг»), S-753, S-703 (Шелл); НУС-642 (ФИН); ICR-126, ICR-136, ICR-139, ICR-142, ICR-147, ICR-I50, 1CR-210, ICR-220 (Шеврон), ГКО-1, АНМЦ-1 (ВНИИ НП).

Глава 3. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

3.1. Основные параметры процесса гидрокрекинга

3.1.1. Температура

Все основные химические реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга, являются экзотермическими. Поэтому по мере прохождения сырья и рециркулирующего газа по слоям катализатора температура повышается. Очень важно, чтобы перепад температуры (ΔT) тщательно контролировался. Существует вероятность того, что в результате реакций выделится больше тепла, чем возможно удалить из реактора технологическими потоками. В этом случае температура может повыситься очень быстро. Это явление называется температурным скачком или срывом температурного режима. Срыв температурного режима представляет собой очень опасную ситуацию, поскольку в течение очень короткого времени температура может достигнуть чрезмерно высокого уровня, при котором может произойти повреждение катализаторов или реакторов.

В целом срыва температурного режима можно избежать, если соблюдать следующие правила по регулированию температуры:

- 1) В любом из слоев *цеолитных катализаторов с повышенной активностью*, средний подъем температуры (усредненная разность “температура на выходе – температура на входе”) не должен превышать 17°C , а максимальный подъем температуры (максимальная температура слоя – минимальная температура слоя) не должен превышать 28°C . В любом из слоев *аморфных или цеолитных катализаторов с пониженной активностью*, средний подъем температуры не должен превышать 28°C , а максимальный подъем температуры не должен превышать 33°C . Для катализаторов гидроочистки и аморфных катали-

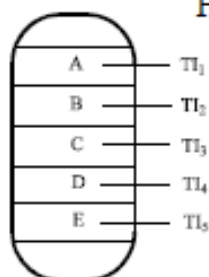
заторов крекинга, максимальный перепад температуры не должен превышать 42°C.

- 2) При изменении расхода сырья сначала необходимо увеличивать расход сырья, а затем повышать температуру катализатора. И наоборот, сначала необходимо снижать температуру катализатора, а затем уменьшать расход сырья.
- 3) Повышение температуры катализатора должно быть обязательно постепенным и плавным. Скорость нормального повышения температуры зависит от срока службы катализатора и жесткости режима работы. Свежий катализатор очень чувствителен к изменениям температуры. При температуре выше 345°C скорость повышения температуры свежего катализатора не должна превышать 3°C в час.
- 4) При появлении каких-либо отклонений в расходе (например, прекращение подачи жидкого рециркулята) незамедлительно понизить температуру на входе реакторов. В результате прекращения какого-либо потока, проходящего через реакторы, произойдет снижение способности по отводу теплоты, и это может привести к температурному скачку.

Для сравнения активности катализатора обычно используется средне-взвешенная температура слоя катализатора (WABT). Температура WABT рассчитывается для заданной загрузки катализатора с учетом показаний термопар в реакторе. Расчет температуры WABT будет изменяться каждый раз после выгрузки и перезагрузки катализатора при условии, что масса загруженного катализатора будет отличаться от предыдущей загрузки. Таким образом, необходимо точно фиксировать фактическое количество катализатора, загружаемого в реакторы. На рисунке 12 показан пример графика повышающейся средневзвешенной температуры слоя катализатора реактора в ходе рабочего цикла. Ниже приведен пример расчета средневзвешенной температуры слоя реактора:

WABT: СРЕДНЕВЗВЕШЕННАЯ ТЕМПЕРАТУРА СЛОЯ

Задать весовую долю слоя катализатора для каждого датчика температуры



Например:

A: 10% веса катализатора
B: 25% веса катализатора
C: 30% веса катализатора
D: 25% веса катализатора
E: 10% веса катализатора

Сумма: 100% веса катализатора

Следовательно:

0,10 x T1
+ 0,25 x T2
+ 0,30 x T3
+ 0,25 x T4
+ 0,10 x T5

WABT = 397°C

T1 = 385°C

T2 = 391

T3 = 398

T4 = 402

T5 = 407

Общий параметр, характеризующий условия деактивации и рабочего режима

Температуру повышают по мере снижения активности катализатора в результате реакций коксообразования и отравления примесями, содержащимися в сырье. Снижение активности катализатора гидроочистки проявляется в уменьшении его способности поддерживать постоянную концентрацию азота в продуктовой смеси реактора гидроочистки. В конструкции с одним реактором, в который загружаются катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга, снижение активности катализатора гидроочистки будет проявляться в виде уменьшения подъема температуры на первом слое катализатора гидрокрекинга. Для катализатора гидрокрекинга снижение активности катализатора будет обычно проявляться в его способности поддерживать постоянную конверсию для достижения требуемой структуры выхода продуктов. Поэтому выполняется постепенное повышение средневзвешенной температуры слоев реактора.

Скорость повышения температуры WABT реактора, необходимая для поддержания функций гидроочистки и гидрокрекинга, требуемых для достижения заданного уровня конверсии и качества продуктов, называется «скоростью деактивации катализатора», рис. 12. Эта величина является одним из основных параметров, используемых для контроля работы каталитической системы. Скорость деактивации может выражаться в $^{\circ}\text{C}/\text{M}^3$ переработанного сырья на кг катализатора или просто обозначается в $^{\circ}\text{C}$ в сутки.

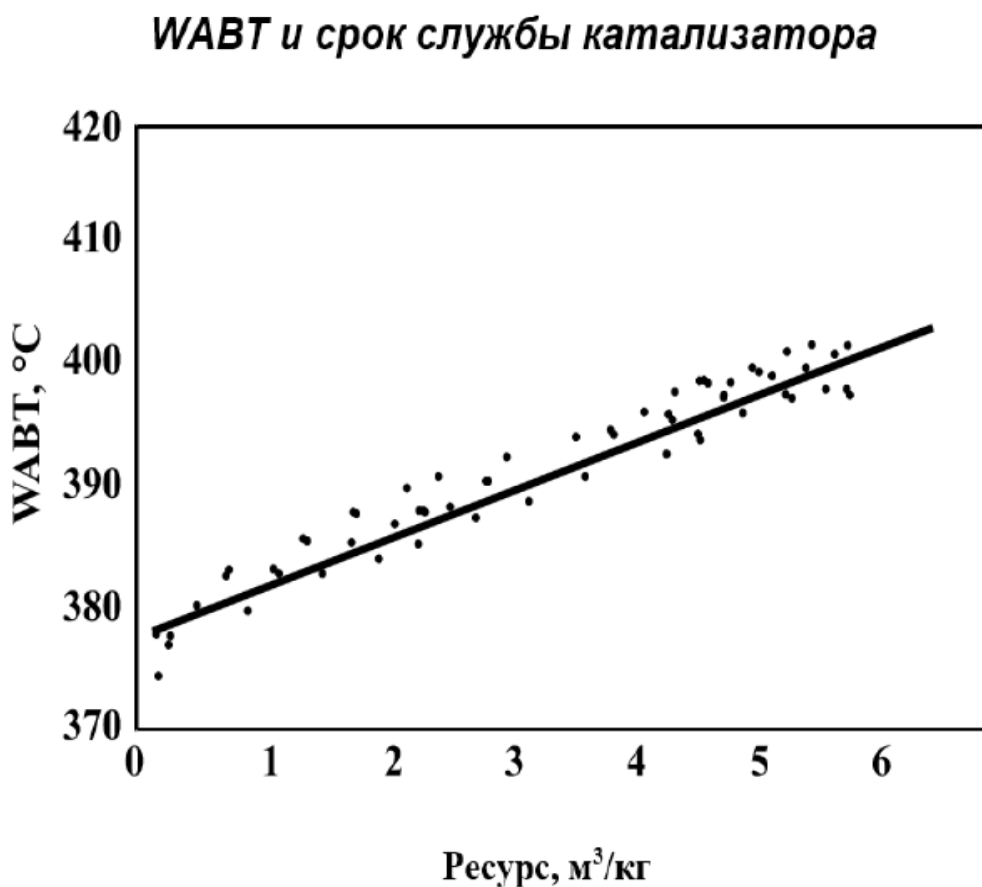


Рис. 12 – График средневзвешенной температуры слоя катализатора реактора в ходе рабочего цикла

Существует максимальная температура, при которой возможна безопасная эксплуатация катализатора. Эта максимальная температура зависит от типа используемой каталитической системы. Ни в коем случае нельзя превышать максимально допустимую рабочую температуру.

3.1.2. Качество сырья

Качество свежего сырья, загружаемого на установку гидрокрекинга, влияет на температуру слоя катализатора, которая необходима для достижения нужной конверсии, количество расходуемого в процессе водорода, продолжительность межрегенерационного периода катализатора и качество продуктов. Влияние характеристик сырья на рабочие показатели установки очень существенно, и его не следует недооценивать, особенно в отношении загрязняющих примесей, которые могут значительно снизить срок службы катализатора.

Серо- и азотсодержащие соединения. Как правило, увеличение объема органических азот- и серосодержащих соединений в сырье приводит к повышению жесткости режима работы. Содержание серы в сырье для нормальной фракции вакуумного газойля может варьироваться в пределах 2,5 до 3,0 % масс. Более высокий уровень содержания серы вызовет соответствующее увеличение содержания H_2S в рециркулирующем газе, что обычно не влияет или влияет в малой степени на активность катализатора.

Органические азотсодержащие соединения превращаются в аммиак, который, если допустить его накапливание в рециркулирующем газе, будет вместе с углеводородами занимать активные центры катализатора гидрокрекинга. По мере увеличения концентрации аммиака это приводит к проявляемой пониженной активности катализатора. Вследствие этого переработка сырья с высоким содержанием органических азотсодержащих соединений является более сложной, и для такого сырья требуется повышенная температура катализатора.

Содержание олефинов и ароматических соединений. Объем непредельных соединений, содержащихся в сырье, оказывает влияние на выделяемую во время реакций теплоту и на общее потребление водорода на установке. Как правило, понижение плотности сырья с одинаковыми пределами кипения свидетельствует о повышенном содержании непредельных соединений, и, следовательно, данный тип сырья приводит к повы-

шению выделяемой теплоты реакций и повышению потребления водорода. Большие объемы непредельных углеводородов могут также вызвать проблемы, связанные с тепловым балансом, если установка не рассчитана на переработку данного типа сырья.

Пределы кипения. На установках гидрокрекинга можно перерабатывать различные виды сырья. Типичным сырьем является вакуумный газойль с пределами кипения 370°C и выше, но компонентами сырья могут быть также атмосферный газойль и дистиллятные фракции. При повышении пределов кипения определенного компонента переработка сырья становится более сложной, что приводит к необходимости повышения температуры катализатора с последующим сокращением срока его службы. Влияние этого фактора усиливается, если повышенный предел кипения сырья обусловлен присутствием асфальтенов и других каталитических ядов. Сырье с более высокой температурой конца кипения обычно имеет более высокое содержание серо- и азотсодержащих соединений, что приводит к повышению жесткости режима гидроочистки.

Компоненты вторичной переработки. Крекированное сырье, полученное в результате каталитического или термического крекинга, также может перерабатываться на установке гидрокрекинга. Данные компоненты имеют тенденцию к более высокому содержанию загрязняющих примесей, как, например, серы, азота и механических примесей. Они также труднее подвергаются гидрокрекингу из-за более высокого содержания ароматических соединений и углеводородов, из которых могут образоваться полициклические ароматические соединения. Эти соединения усложняют переработку крекированного сырья с целью получения качественных дистиллятов и обычно обуславливают повышенное образование тяжелых полициклических ароматических соединений. При переработке данного вида сырья следует оценить производительность установки свежего водорода и возможность его подачи, поскольку потребление водорода увеличится. При проектировании установки гидрокрекинга следует

учитывать увеличение скорости деактивации катализатора при включении в сырье крекированных компонентов.

Каталитические яды необратимого действия. Содержащиеся в сырье металлоорганические соединения разлагаются, и металлы будут удерживаться катализатором, что приводит к снижению его активности. Поскольку металлы обычно не удаляются с помощью окислительной регенерации, то после отравления металлами активность катализатора восстановить невозможно. Следовательно, содержание металлов в сырье является критическим параметром, который необходимо тщательно контролировать. Обычно к естественным компонентам сырья, представленного вакуумным газойлем, относятся такие металлы, как никель, ванадий и мышьяк, а также в сырье могут присутствовать в результате предшествующей переработки или в виде примесей свинец, натрий, кремний и фосфор. Нафтенаты железа растворяются в нефтепродуктах и являются каталитическими ядами. Сульфид железа, присутствующий в результате коррозии, как правило, не относится к каталитическим ядам, и обычно это соединение не учитывается в общем содержании металлов.

Стойкость катализатора по отношению к металлам трудно оценить количественно, она в некоторой степени зависит от типа применяемого катализатора и жесткости режима, то есть чем выше жесткость, тем ниже будет стойкость по отношению к металлам, так как любое снижение активности повлияет на способность достижения заданной конверсии. Сырье с высоким содержанием металлоорганических соединений перерабатывается на специальных катализаторах, которые способствуют реакциям демеetalлизации. Рекомендуется поддерживать общее содержание металлов в сырье на минимально возможном уровне и не допускать превышения проектного предела.

3.1.3. Объемная скорость подачи сырья

Установки гидрокрекинга рассчитаны на скорость подачи сырья в зависимости от жесткости режима. При увеличении расхода свежего сырья при постоянном объеме катализатора повышается скорость подачи сырья, и для сохранения постоянной конверсии потребуется соответствующее повышение температуры катализатора. Повышение температуры катализатора приведет к быстрому коксообразованию и, следовательно, к сокращению межрегенерационного периода. Если установка работает при скорости подачи сырья, значительно превышающей проектную, скорость деактивации катализатора может стать недопустимо высокой.

В состав одноступенчатой установки гидрокрекинга могут входить несколько катализаторных систем в зависимости от типа катализатора, выбранного для требуемой структуры выхода продуктов. Например, если в состав установки гидрокрекинга входит реактор гидроочистки, то он будет содержать определенный объем катализатора гидроочистки. Реактор гидрокрекинга будет содержать иной объем катализатора гидрокрекинга. Следовательно, каждый из реакторов будет иметь свою скорость подачи сырья из-за того, что в реакторы загружены различные объемы катализатора.

3.1.4. Объем циркулирующего остатка

Большинство установок гидрокрекинга спроектированы с рециркуляцией непревращенного остатка, выводимого с низа фракционирующей колонны, обратно в реактор. Этот технологический поток обычно состоит из более тяжелых углеводородов, чем самый нижний боковой погон фракционирующей колонны. На типовой установке гидрокрекинга с максимальным производством дистиллятов поток рециркулята обычно содержит тяжелую дизельную фракцию с пределами кипения 315–370°C и выше. На типовой установке гидрокрекинга для максимального производства нефти поток рециркулята обычно содержит более тяжелые фракции, чем товарная нефть.

Обычно расход жидкого рециркулята определяется как доля от расхода свежего сырья. Этот параметр обычно называется коэффициентом объединенного сырья (КОС). Следует отметить, что если установка работает без подачи жидкого рециркулята из фракционирующей колонны обратно в реакторный блок, коэффициент объединенного сырья равен 1. Это означает, что установка работает в однократном режиме, т.е. свежее сырье проходит через слой катализатора только один раз. Если расход жидкого рециркулята равен расходу свежего сырья, то коэффициент объединенного сырья равен 2.

Возврат непревращенного остатка обратно в реакторный блок осуществляется по следующим причинам:

1) Жидкий рециркулят представляет, является очень стабильным реагирующим компонентом, поскольку он полностью очищен от серы и находится в почти полностью насыщенном состоянии. Поэтому при его переработке выделится тепло, образующееся только при протекании реакций гидрокрекинга. Следовательно, жидкий рециркулят используется как поглотитель тепла, который увеличивает массу потока через слой катализатора и отводит тепло. В некоторых случаях при отсутствии жидкого рециркулята повышение температуры на слое катализатора может стать чрезмерным и достигнуть величины, при которой будет трудно управлять реакцией.

2) Второй важной функцией жидкого рециркулята является снижение жесткости эксплуатационного режима, что становится очевидным при рассмотрении конверсии за один проход. Если бы установка работала в однократном режиме (коэффициент объединенного сырья равен 1,0) и если бы 100% сырья перерабатывались в более легкие продукты, то конверсия за один проход составила бы 100%, поскольку сырье проходит через катализатор всего один раз. При других условиях, если установка рассчитана на коэффициент объединенного сырья, равный 2,0, и 100% сырья превращается в продукты, то конверсия за один проход составляет всего лишь 50%. По мере увеличения коэффициента объединенного сырья необходимая температура катализатора также снижается (при постоянном

уровне конверсии свежего сырья). Следовательно, снижение коэффициента объединенного сырья до уровня ниже проектной величины может привести к повышению температуры катализатора и сокращению срока его меж-регенерационного периода. Увеличение коэффициента объединенного сырья до уровня выше проектной величины может оказаться выгодным при работе с низким расходом свежего сырья, так как это позволит поддерживать общий массовый расход через слой катализатор на таком уровне, при котором обеспечивается нормальное распределение потока. В случае двухстадийной установки некоторая конверсия происходит уже на первой стадии (разная на различных установках), а непревращённое сырьё направляется на вторую стадию процесса. Первая стадия работает в режиме «на проток», а вторая стадия работает в режиме циркуляции.

3) Расход жидкого рециркулята также оказывает влияние на селективность распределения продуктов, получаемых на второй стадии при данной конверсии на первой стадии и данном сырье. На установках, предназначенных для получения дистиллятов, переработка сырья с небольшим количеством компонентов, кипящих в пределах кипения целевого продукта, конверсия на первой стадии находится на умеренном уровне и поскольку коэффициент объединенного сырья на второй стадии повышен, то пониженная степень конверсии за один проход способствует избирательному повышению выхода более тяжелых продуктов.

Обычно коэффициент объединенного сырья можно менять в относительно узком диапазоне из-за ограничений оборудования установки, поэтому коэффициент объединенного сырья практически не используется в качестве рабочего параметра с целью изменения структуры выхода продуктов.

3.1.5. Парциальное давление водорода

Рабочее давление в реакторном блоке регулируется давлением, которое поддерживается в сепараторе высокого давления. Это давление, умноженное на чистоту водорода в рециркулирующем газе, определяет парциальное

давление водорода в реакторе. Парциальное давление водорода, необходимое для работы установки, устанавливается в зависимости от типа перерабатываемого сырья, заданной степени конверсии и требуемых характеристик продуктов.

Водород используется для ускорения насыщения олефинов и ароматических соединений и для насыщения крекированных углеводородов. Водород также предназначен для подавления реакций конденсации с образованием кокса. По этой причине продолжительная работа установки при парциальном давлении водорода ниже проектного уровня приведет к усилению деактивации катализатора и к сокращению межрегенерационного периода катализатора.

На содержание ароматических углеводородов в продуктах огромное влияние оказывает снижение давления в системе или уменьшение чистоты водорода в рециркулирующем газе. Это особенно отражается на содержании ароматических углеводородов в керосине, которое, в свою очередь, будет влиять на показатель максимальной высоты некоптящего пламени товарного керосина.

Рабочее давление ниже проектного будет иметь отрицательные последствия для активности катализатора и приведет к ускоренной дезактивации катализатора вследствие коксообразования.

Эксплуатация при давлении выше проектного значения обычно не допускается из-за проектных ограничений оборудования. Основным параметром для регулирования парциального давления водорода является чистота рециркулирующего газа, которую необходимо тщательно контролировать с целью ее поддержания выше рекомендуемого минимального значения. Чистоту водорода рециркулирующего газа можно повысить за счет повышения чистоты водорода в подпиточном газе, сброса отходящего газа с сепаратора высокого давления или снижения температуры на сепараторе высокого давления.

3.1.6. Расход рециркулирующего газа

Помимо поддержания в реакторном блоке установленного парциального давления водорода, равноценное значение имеет обеспечение физического взаимодействия водорода с катализатором и углеводородами, чтобы водород присутствовал в активных центрах, где протекает реакция. Это взаимодействие достигается путем непрерывной циркуляции рециркулирующего газа в реакторном контуре с помощью рециркуляционного компрессора. Требуемый объем рециркулируемого газа относится к проектным параметрам и определяется жесткостью режима работы. Стандартным критерием требуемого объема газа является соотношение рециркулируемого газа и расхода свежего сырья, называемое кратностью циркуляции.

Как и для парциального давления водорода, кратность циркуляции должна поддерживаться на проектном значении. Любое снижение кратности циркуляции ниже проектного минимального значения отрицательно повлияет на срок службы катализатора. Воздействие кратность циркуляции могут оказывать различные факторы. Например, если центробежный компрессор рециркулирующего газа не работает в самом эффективном режиме, то общий расход газа в реакторы понизится. В ходе рабочего цикла может происходить постепенное увеличение перепада давления реакторного блока. При увеличении перепада давления реактора наблюдается тенденция понижения кратности циркуляции. Если перепад давления системы повышается до уровня, при котором невозможно поддерживать минимальное значение кратности циркуляции, то необходимо понизить производительность установки, чтобы кратность циркуляции была выше, или выполнить останов установки для регенерации и просеивания катализатора.

3.1.7. Подача свежего ВСГ

Качество свежего водородсодержащего газа (ВСГ) является важным технологическим параметром на установке гидрокрекинга, поскольку оно

может воздействовать на парциальное давление водорода и кратность циркуляции и, таким образом, влиять на стабильность катализатора. Для получения подпиточного газа с приемлемым для установки гидрокрекинга качеством в ходе эксплуатации водородной установки необходимо выполнять следующие рекомендации.

1) Чистота водорода

Содержание водорода в подпиточном газе оказывает непосредственное влияние на чистоту водорода в рециркулирующем газе, от которой зависит парциальное давление водорода. Поэтому необходимо установить такое значение чистоты водорода в подпиточном газе, при котором поддерживается требуемая чистота водорода в рециркулирующем газе. Если чистота поступающего подпиточного водорода является недостаточной, то для соблюдения требования по чистоте рециркулирующего газа осуществляется отдув рециркулирующего газа на сепараторе высокого давления.

2) Содержание азота и метана

Отрицательное влияние содержащихся в подпиточном газе азота и метана заключается только в их разбавляющем действии, то есть в снижении чистоты водорода, и они не будут влиять на работу установки, если обеспечивается минимальная чистота водорода. Тем не менее следует отметить, что чрезмерно большое количество молекулярного азота, поступающего на установку гидрокрекинга с потоком подпиточного газа, может вызвать накопление азота в рециркулирующем газе, поскольку азот не конденсируется. В этом случае азот необходимо удалять из контура реакторного блока путем небольшого и постоянного отдува рециркулирующего газа из сепаратора высокого давления.

3) Содержание CO + CO₂

Обычно в соответствии с техническими условиями максимально допустимое содержание CO и CO₂ в потоке подпиточного газа, поступающего на установку гидрокрекинга, равно 20 мольным частям на миллион. Более высокое их содержание может отрицательно повлиять на активность

катализатора. Окись углерода рассматривается как наихудшая из примесей, поскольку имеет ограниченную растворимость, как в углеводородах, так и в воде, и, следовательно, накапливается в рециркулирующем газе. CO_2 намного легче растворяется и легко удаляется из системы вместе с жидкостью из сепаратора высокого давления.

Как CO , так и CO_2 оказывают схожее воздействие на катализатор процесса гидрокрекинга: на активных центрах катализатора в присутствии водорода они превращаются в метан и воду. Данная реакция образования метана из CO и CO_2 препятствует поступлению обычных углеводородов на активные центры катализатора. Поэтому, если допустить накопление $\text{CO} + \text{CO}_2$, потребуются более высокие температуры катализатора. В исключительных случаях, когда на установку гидрокрекинга за короткий период времени поступит большое количество CO или CO_2 , теоретически возможен резкий рост температуры, поскольку реакции с образованием метана в высшей степени экзотермичны.

При превышении рекомендуемого предела содержания $\text{CO} + \text{CO}_2$ не следует повышать температуру катализатора для компенсации снижения конверсии. Пока не будет устранена проблема, ставшая причиной высокого содержания CO и CO_2 , температуру катализатора следует поддерживать на том же уровне или понизить ее. В этом случае катализатору не будет причинен ущерб за счет повышенной скорости деактивации при более высоких температурах, и будет уменьшена опасность срыва температурного режима в результате реакций образования метана.

3.2. Описание технологической схемы гидрокрекинга

Точный состав технологической схемы установок может быть различным, но в состав всех двухступенчатых установок будет входить аналогичное оборудование, контур реакторного блока высокого давления, независимый для каждой ступени или общий, и контур блока фракцио-

нирования низкого давления. Ниже в общих чертах будет приведено описание этих двух блоков.

3.2.1. Реакторный блок

Свежее сырьё и рециркуляция сырья второй ступени

Свежее сырьё (вакуумный газойль) поступает на установку либо из резервуарного парка, где оно хранится в резервуарах, находящихся под газовой подушкой, либо непосредственно с установок атмосферно-вакуумной перегонки сырой нефти, либо из обоих этих источников. Свежее сырьё пропускают через фильтр для удаления механических примесей. Затем сырьевые потоки поступают в буферную ёмкость сырья, находящуюся под газовой подушкой.

Сырьё второй ступени состоит из непревращённого остатка первой ступени процесса и жидкого рециркулята из реактора второй ступени. Количество жидкого рециркулята зависит от степени конверсии за проход на второй ступени. Данное сырьё можно направлять либо непосредственно в буферную ёмкость сырья второй ступени, находящуюся под газовой подушкой, либо через фильтр для удаления мех.примесей, таких как продукты коррозии, а затем в буферную ёмкость сырья второй ступени, находящуюся под газовой подушкой

Для фильтрования сырья могут использоваться либо фильтры со сменными патронами, либо фильтры с автоматической промывкой обратной струей. Фильтры с промывкой обратной струей обычно предназначены для удаления механических примесей с размером твердых частиц 25 микрон и больше. Фильтрование сырья позволяет эффективно удалить большую часть механических примесей, которые могли бы накапливаться в реакторе и создавать перепад давления в реакторном блоке.

Схема регулирования подачи сырья в буферную ёмкость сырья в значительной степени зависит от источника сырья. Стандартным способом является регулирование расхода свежего сырья, поступающего непосред-

ственно с установки вакуумной перегонки, и регулирование количества свежего сырья, подаваемого из резервуарного парка, по уровню в сырьевой буферной емкости. Подача сырья на вторую ступень выводимого из фракционирующей колонны в буферную сырьевую емкость регулируется по расходу или по уровню. Уровень в буферной сырьевой емкости является критически важным параметром для работы высоконапорных сырьевых насосов реактора, и поэтому на ёмкости должна быть предусмотрена сигнализация о падении уровня и блокировка для останова установки.

Из нижней части буферной сырьевой емкости сырье поступает на прием сырьевого насоса реакторов. Сырьевой насос представляет собой многоступенчатый центробежный насос, способный перекачивать большие объемы нефтепродуктов, повышая давление перекачиваемой среды с 7 кг/см² (изб.) на приеме насоса до 140–200 кг/см² (изб.) на выкиде насоса.

После сырьевого насоса реактора сырье обычно разделяется на два или более потоков, которые проходят через регулирующие клапаны подачи сырья. Количество потоков зависит от производительности установки и конфигурации контура реакторного блока. Обычно один или несколько регуляторов расхода (в зависимости от конфигурации) оборудуются сигнализатором низкого расхода и отключающим устройством, которые извещают оператора о падении расхода ниже минимально допустимого. При падении расхода активируется система останова, которая закрывает запорную арматуру во избежание противотока, при этом также происходит остановка сырьевой печи.

Сырьевые насосы реактора обычно проектируются с системой перепуска с выкида на приём, что позволяет насосу продолжать работать в период кратковременной остановки реактора. Однако, если системы перепуска на насосах нет, или, если на нагнетании расход падает до уровня ниже минимально допустимого, то сырьевой насос необходимо остановить автоматически. При работе с расходом ниже минимально допустимого насос может быть серьезно поврежден через очень короткий промежуток времени.

Такая система автоматического отключения обычно оснащена обходным переключателем (который отключает устройство аварийного останова) для использования при пуске насоса или при переключении на резервный насос. При байпасировании системы аварийного останова оператор должен находиться рядом с насосом и внимательно контролировать расход сырья и наблюдать за работой насосов.

Система теплообменников для нагрева сырья

В системе теплообмена «сырье/продукт реактора» могут быть использованы две основных схемы. В соответствии с одной из них предусматривается объединение сырья и циркулирующего газа. Объединенное сырье подвергают теплообмену с продуктом реактора и затем нагревают далее в печи для нагрева объединенного сырья. По другой схеме сырье и циркулирующий газ нагревают по отдельности теплообменом с продуктом реактора. Циркулирующий газ нагревают далее в печи для нагрева циркулирующего газа и объединяют с сырьем на входе в реактор.

Схема с нагреванием объединенного сырья. После клапанов регулирования расхода перед подачей в теплообменники объединенного сырья жидкое сырье объединяется с циркулирующим газом. Объединенный газожидкостной поток пропускают через межтрубные пространства теплообменников объединенного сырья, где он нагревается за счет тепла продукта реактора. Объединенное сырье в этих теплообменниках нагревается до температур порядка 260–370°C. На некоторых установках температура на входе в печь регулируется при помощи подачи части потока объединенного сырья по линии байпасирования теплообменников объединенного сырья.

После прохождения теплообменников объединенное сырье поступает в сырьевую печь, где она дополнительно нагревается до требуемой температуры на входе в реактор. Сырьевая печь является ответственным нагревательным аппаратом, работающим в жестких условиях, и она должна эксплуатироваться в строгом соответствии с рекомендуемыми методиками эксплуатации. В целях защиты от коррозии трубы печи обычно изготавли-

ливаются из аустенитной нержавеющей стали и рассчитываются на работу при температуре стенок труб в диапазоне 480-590°C и при избыточном давлении 140–200 кг/см².

Альтернативная схема теплообмена «сырье/продукт реактора» используется для установок «гидрокрекинг», оборудованных печью для нагрева циркулирующего газа. В соответствии с этой схемой теплообмена подаваемое в реакторный блок жидкое сырье предварительно нагревают теплообменом с парами из горячего сепаратора, затем – с продуктом реактора в соединенных последовательно теплообменниках. Задачей является извлечение как можно большего количества энергии из выделяемого при протекании реакции тепла. Конечная температура свежего сырья регулируется клапаном на линии байпасирования одного из теплообменников. Затем предварительно нагретое сырье объединяют с горячим циркулирующим газом из печи для нагрева циркулирующего газа и направляют в первый или головной реактор.

Вследствие высокого рабочего давления, присутствия углеводородов и большого объема контура реакторного блока последствия выхода из строя труб сырьевой печи очень серьезны. По этой причине должны приниматься особые меры предосторожности во избежание перегрева труб.

Конструкция реакторов и их внутренние устройства

Катализатор в реакторах может быть подразделен на отдельные слои катализатора, опирающиеся на систему балок и опорных решеток. Опорная система отделяется от следующего слоя катализатора распределительным устройством подаваемого на закалочное охлаждение газа, смесительной камерой реагирующих веществ и распределительной тарелкой паров / жидкости. Причины, по которым производят разделение реактора на отдельные слои, следующие:

- 1) Если газовые и жидкостные потоки при прохождении через реактор плохо распределяются, катализатор не может использоваться эффективно. При разделении реактора на несколько слоев с установ-

ленными между ними распределительными тарелками для повторного распределения реагирующие вещества, выходящие из одного слоя, равномерно перераспределяются по поперечному сечению следующего слоя катализатора. В этом случае, если возникает проблема с распределением внутри слоя, нижние слои катализатора все равно используются эффективно.

- 2) Если при прохождении через реактор температурный профиль по радиусу частично искажается, скорости реакции в разных частях слоя катализатора будут различными. Это приводит к чрезмерно напряженной работе более горячей части катализатора и к недостаточному использованию более охлажденной части катализаторного слоя. Также потенциально опасно, если температура более горячей части становится существенно выше температуры в массе, и образуется участок перегрева, особенно в том случае, когда он расположен вблизи стенки реактора. При перемешивании реагирующих веществ восстанавливается тепловое равновесие и, таким образом, после каждой зоны подачи холодного продукта на закалочное охлаждение обеспечивается эффективное использование всего катализатора.
- 3) В определенных случаях теплота реакции будет достаточно большой для повышения температуры по поперечному сечению реактора до уровня выше расчетной температуры. Если позволить этому произойти, реакция может стать неуправляемой, в результате чего температура может выйти из-под контроля. Поэтому для охлаждения реагирующих веществ и, следовательно, для регулирования скорости реакции в расположенные между слоями катализатора участки закалочного охлаждения подают холодный циркулирующий газ с температурой порядка 40–65°C.

Конкретные конструкции реакторов зависят от нескольких параметров. Диаметр реактора обычно задается удельным массовым потоком через поперечное сечение реактора. При увеличении мощности установки диаметр

реактора увеличивается до определенной величины, после которой необходимо рассмотреть целесообразность использования двух параллельных систем реакторов. Высота реактора зависит от количества катализатора и от количества требуемых слоев катализатора. На конструкцию реактора могут влиять также другие факторы местного характера, включая сейсмическую активность зоны, в которой расположена рабочая площадка установки, и весовые ограничения. Влияющими факторами также являются наличие и пропускные способности кранов, погрузочно-разгрузочных мостов и дорог.

По мере того, как реагирующие вещества нисходящим потоком проходят через слои катализатора, протекают описанные ранее химические реакции, и температура повышается. Точное расстояние между термопарами в слоях катализатора будет зависеть от высоты слоя катализатора.

Количество реакторов и количество слоёв катализатора в каждом реакторе каждой ступени определяется типом сырья, температурой, при которой протекают реакции, расходом сырья, степенью конверсии и типом используемого катализатора. Обычно на первой ступени используется реактор подготовки сырья, за которым следует реактор крекинга. На второй ступени предусматривается только реактор крекинга.

Охлаждение продуктов реактора и разделение паров / жидкости

После того как реагирующие вещества выходят из нижней части последнего реактора, они проходят через трубное пространство теплообменников «сырье / продукт реактора». Перед тем как продукт реактора поступит в горячий сепаратор, он отдаст свое тепло подаваемому в реактор сырью. Большая часть выделившегося в реакторе (реакторах) тепла утилизируется в теплообменниках «сырье / продукт реактора», за счет чего сокращаются затраты на нагревание сырья до температуры начала протекания реакции.

После выхода из реактора целевые продукты должны быть отделены от побочных продуктов реакции и избыточного циркулирующего газа. На типовой установке «гидрокрекинг», работающей с высокой степенью конверсии и с рециркуляцией, имеется горячий сепаратор.

Рабочая температура в горячем сепараторе идеально подходит для последующей обработки продукта реактора для уменьшения до минимума образования меркаптанов. При протекании через катализатор гидроочистки нефтя, керосин и более легкие жидкие углеводороды очищаются с извлечением меркаптановых соединений серы.

В технологической схеме двухступенчатой установки гидрокрекинга, в зависимости от её мощности и принципов эксплуатации горячий сепаратор может быть общим для двух ступеней или отдельным для каждой ступени.

Пары из горячего сепаратора обычно охлаждаются путем теплообмена с потоком циркулирующего газа. Затем пары (перед их подачей в холодный сепаратор) охлаждаются дальше до температуры 40–65°C в воздушном холодильнике.

Здесь следует отметить особую конструкцию воздушного холодильника, связанную с жесткостью условий работы этой единицы оборудования. В зависимости от размера установки этот аппарат воздушного охлаждения обычно изготавливается из нескольких секций пучков труб, у каждой из которых имеется входной и выходной коллектор для распределения потоков по отдельным трубам. С целью сведения к минимуму пространственных размеров обычно используются многоходовые теплообменники. В конце каждого прохода поток должен изменить свое направление на обратное для вхождения в следующий проход. Для облегчения очистки холодильника изменение направления потока следует производить с помощью коллекторной коробки. Загрязнение и коррозия могут создавать серьезные проблемы в этом конденсаторе. Необходимо вести тщательный текущий контроль во время его эксплуатации и проводить техническое обслуживание во время его остановов.

Холодный сепаратор обычно представляет собой горизонтальный аппарат с отстойником для сбора водной фазы. В сепараторе происходит отстой воды и жидких углеводородов. Для сбора всех капель воды и удаления их из углеводородной фазы по всему диаметру аппарата устанавли-

ливается ситчатый отбойник. Вода удаляется из отстойника по регулятору уровня раздела фаз и направляется в секцию очистки кислых стоков либо непосредственно, либо через ёмкость холодного испарения.

На некоторых установках промывочную воду добавляют в том же количестве, что и количество углеводородов в сепараторе. Это создаёт трудности в использовании отстойника воды, поскольку в таких случаях отстойник воды должен быть почти таким же большим как диаметр аппарата. В таких случаях в холодном сепараторе предусмотрена внутренняя перегородка для разделения “водной фазы” от “углеводородной фазы”.

Жидкие углеводороды выводят из холодного сепаратора по регулятору уровня и подают в холодный сепаратор-испаритель. При поступлении жидкости в холодный сепаратор-испаритель происходит сброс давления приблизительно до 21-35 кг/см². По мере прохождения потока продуктов реакции через клапан регулирования уровня происходит мгновенное испарение растворенного водорода, H₂S и легких углеводородов. Пары выводятся из холодного сепаратора-испарителя по регулятору давления.

Жидкость из горячего сепаратора направляется в горячий сепаратор-испаритель, где происходит мгновенное испарение растворенного водорода, H₂S и легких углеводородов. Испарившиеся пары из горячего сепаратора-испарителя охлаждаются и объединяются с жидкими углеводородами из холодного сепаратора перед их входом в холодный сепаратор-испаритель. Жидкие углеводороды из холодного и горячего сепараторов-испарителей поступают в секцию фракционирования отдельно.

Циркулирующий газ

После разделения в сепараторе высокого давления газовой и жидкой фазы ВСГ выходит из верхней части холодного сепаратора высокого давления и поступает на всас компрессора циркулирующего газа. В некоторых случаях циркулирующий газ сначала направляют в скруббер аминовой очистки для удаления H₂S. Компрессор циркулирующего газа может быть

поршневого или центробежного типа, но для больших установок используются компрессоры центробежного типа.

С выкида компрессора циркулирующего газа некоторое количество циркулирующего газа отделяется от основного потока для использования в качестве газообразной среды для закалочного охлаждения между слоями катализатора. Отдельные потоки подаваемого на закалочное охлаждение газа используются для снижения температуры в межслойном пространстве реактора перед каждым слоем катализатора. Расход подаваемого на закалочное охлаждение газа регулируется по температуре на входе в реактор, либо путём прямого регулирования температуры, либо по каскадной схеме через регулятор расхода закалочного газа.

Обычно основной поток циркулирующего газа объединяется с подпиточным газом. В некоторых случаях подпиточный газ подается на смешение с циркулирующим газом перед компрессором циркулирующего газа, если это может привести к экономии ступени сжатия подпиточного газа. Объединенный поток подпиточного и циркулирующего газа разделяется на потоки, расходы которых обычно регулируются в соответствии с расходом потоков объединенного сырья, проходящих через теплообменники объединенного сырья. Целью является поддержание достаточного расхода газа, поступающего в каждый змеевик (ход) печи для нагрева продукта реактора во избежание перегрева труб. Начиная с этой точки и до тех пор, пока он не возвратится в холодный сепаратор высокого давления, газовый поток проходит по контуру реакторного блока одновременно с жидкостным потоком.

Подпиточный водородсодержащий газ

Подаваемый на подпитку газ для установки представляет собой водородсодержащий газ, поступающий с установки производства водорода. Газ поступает под избыточным давлением 14–28 кг/см². Затем в компрессорах подпиточного газа газ сжимается (обычно в три ступени) от давления подачи до давления в контуре реакторного блока. После прохождения

последней ступени сжатия подпиточный газ из нагнетательной линии объединяется с циркулирующим газом, выходящим из компрессора циркулирующего газа, и поступает в реакторы.

Компрессорами подпиточного газа являются поршневые машины с приводом от электродвигателей, паровых турбин или газовых двигателей. Для отделения сконденсированных жидкостей на линии всасывания каждой ступени компримирования может быть предусмотрен сепаратор. Для отвода тепла, выделяемого при компримировании, на выходе из каждой ступени устанавливается холодильник.

Расход подпиточного газа через компрессор и на установке регулируется сложной системой регуляторов давления в сепараторе высокого давления и в межступенчатых сепараторах. Основной идеей схемы регулирования является регулирование расхода газа по потреблению водорода (которое определяется по давлению в сепараторе высокого давления). По мере потребления водорода в реакторах давление в сепараторе высокого давления начинает снижаться. Это, в свою очередь, потребует большего количества подпиточного газа, что обеспечивается частичным прикрытием регулирующего клапана на перепускной линии с выкида последней ступени компрессора на его всас. Это приведет к снижению давления всасывания последней ступени, в результате чего закрывается клапан на перепускной линии с выкида на прием второй ступени компримирования. То же произойдет на каждой ступени компримирования, и в конечном итоге меньшее количество газа будет перепускаться с выкида на прием каждой ступени, и большее – направляться непосредственно в технологический процесс.

В том случае, когда на установке требуется большее количество подпиточного газа, чем имеется в наличии (потребление водорода слишком высокое), система регулирования давления срабатывает в обратном направлении. Давление в сепараторе на всасе первой ступени начнет падать, поскольку с водородной установки не поступает достаточное количество газа

для восполнения того газа, который был откачан из сепаратора на всасе. Когда это происходит, регулятор давления в сепараторе на всасе первой ступени воспринимает сигнал о снижении давления, и для того, чтобы защитить первую ступень компримирования от избыточной степени сжатия, блокирует регулятор давления в сепараторе на всасе второй ступени компримирования и открывает клапан на линии перепуска с выкида на прием первой ступени компримирования. При этом с выкида на прием в сепараторе на всасе первой ступени компримирования перетекает большее количество газа для повышения давления до прежнего уровня. Когда это происходит, давление в сепараторе на всасе второй ступени начинает падать, и регулятор давления в нем открывает клапан на линии перепуска с выкида на прием второй ступени компримирования. То же самое происходит на всех ступенях компримирования, и окончательное давление, которое соответствует давлению в сепараторе высокого давления, начнет снижаться. В этот момент оператор должен понять, что расход водорода превысил подачу, и что его следует снизить либо путем снижения температуры в реакторе, либо путем снижения расхода подаваемого в реактор сырья, либо и тем и другим способом одновременно. В качестве альтернативного варианта может быть увеличена подача водорода.

3.2.2. Блок фракционирования

В сырье, поступающем в блок фракционирования, содержатся всевозможные вещества, от водорода и сероводорода до наиболее тяжелых компонентов, и этот поток необходимо разделить на целевые продукты: легкие газы, сжиженный нефтяной газ, бензин, керосин, дизельное топливо и не превращенный нефтепродукт из куба фракционирующей колонны.

В зависимости от особенностей установки контур блока фракционирования может быть спроектирован либо с расположением колонны дебутанизации до колонны фракционирования продуктов, либо с расположением колонны фракционирования продуктов до колонны дебутанизации,

либо с колонной отпарки водяным паром, расположенной до колонны фракционирования продуктов и до колонны дебутанизации.

Секция отпарки

1) Схема с колонной дебутанизации, расположенной до колонны фракционирования продуктов:

Сырье для колонны дебутанизации предварительно нагревается путем теплообмена либо с кубовым продуктом из колонны дебутанизации, либо с циркулирующим технологическим потоком. Верхний погон из колонны дебутанизации конденсируется в конденсаторе воздушного охлаждения с последующим доохлаждением в водяном холодильнике. Поток, выходящий из конденсатора, поступает в сборник верхнего продукта, в котором разделяется на жидкую и парообразную фазы. Пары бутана и более легких углеводородов выводятся по регулятору давления для регулирования давления в верхней части колонны. Жидкие углеводороды (а также бутаны и более легкие углеводороды) из сборника верхнего погона по регулятору уровня подают в колонну в качестве орошения и по регулятору расхода выводятся в качестве продукта в целях поддержания требуемой равновесной температуры в верхней части колонны.

Отпарка паров в нижней части колонны дебутанизации обеспечивается путем циркуляции через печь нагрева кубового продукта из колонны дебутанизации. Углеводороды C_5 и более тяжелые выводятся из куба колонны дебутанизации по регулятору уровня в колонне фракционирования продуктов.

2) Схема фракционирования с отпарной колонной, расположенной до колонны фракционирования продуктов и до колонны дебутанизации:

Жидкие углеводороды, собранные в системе разделения паров/жидкости, по регулятору уровня направляются в отпарную колонну. В отпарной колонне извлекаются растворенные газы, и поток углеводородов разделяется на легкую и тяжелую фракции. В отпарную колонну поступают предварительно нагретая жидкость из холодного сепаратора-испарителя и жидкость из

горячего сепаратора-испарителя из реакторного блока. Для облегчения отгонки легких фракций в нижнюю часть колонны подают водяной пар. Выходящие из отпарной колонны пары конденсируются в воздушном холодильнике и перетекают в приемник верхнего погона. Часть жидкого верхнего погона колонны возвращают в колонну в качестве орошения, а избыток верхнего жидкого продукта можно направить в колонну дебутанизации. Избыточное количество жидкого верхнего погона можно направить в колонну дебутанизации. Регулятор температуры в верхней части колонны отпарки используется для регулирования конца кипения верхнего жидкого продукта. Водная фаза отделяется в приемнике верхнего погона и направляется в секцию отпарки кислых стоков. Несконденсированные газы выводят из приемника верхнего погона по регулятору давления: их можно направить во вторичный абсорбер для извлечения легких фракций или для извлечения отходящих газов с установки. Материал из куба отпарной колонны можно откачивать насосами или выдавливать из колонны за счет повышенного давления и предварительно нагревать в последовательных теплообменниках перед подачей в печь для нагрева сырья колонны фракционирования продуктов.

Колонна фракционирования продуктов

Подаваемое в колонну фракционирования продуктов сырье нагревается до требуемой температуры в печи и затем вводится в нижнюю секцию колонны. Она представляет собой отпарную колонну, в которую для отпарки легких продуктов подается водяной пар, с выводом различных боковых погонов в зависимости от целевых продуктов.

Отбираемые с верха колонны пары конденсируются и перетекают в приемник продуктов фракционирующей колонны. Давление в приемнике обычно поддерживается при помощи подушки из топливного газа, при этом регулирование осуществляется либо при помощи сброса небольшого количества топливного газа на факел, либо путем поддержания номинального избыточного давления топливного газа равным $0,35 \text{ кг/см}^2$.

Часть сконденсировавшегося жидкого продукта из приемника возвращают во фракционирующую колонну в качестве орошения. Остальное количество жидкого верхнего продукта может быть направлено на дальнейшую переработку в колонну дебутанизации при использовании схемы фракционирования с отпарной колонной. При использовании схемы фракционирования с колонной дебутанизации, находящейся до колонны фракционирования продуктов, жидкий верхний продукт колонны фракционирования направляют в колонну разгонки нефти.

Конденсат подаваемого для отпарки во фракционирующую колонну водяного пара собирается в отстойнике приемника и может быть использован в качестве составной части промывочной воды в реакторном блоке или отправлен в секцию отпарки кислых стоков.

Боковые погоны фракционирующей колонны поступают в отпарные колонны боковых погонов. Отпаренные продукты по регулятору расхода направляются либо на хранение в резервуарный парк, либо непосредственно на переработку на последующих установках. На некоторых установках часть боковых погонов фракционирующей колонны может перекачиваться насосами через теплообменник для охлаждения и возвращаться в колонну в качестве внутреннего циркуляционного орошения.

Самый нижний боковой погон представляет собой продуктивное дизельное топливо, обычно выкипающее в диапазоне 260–385°С. Часть продуктового дизельного топлива используется в качестве циркуляционного орошения, которое охлаждается и возвращается в колонну. Оставшуюся часть подвергают отпарке и направляют в резервуарный парк как товарный продукт. Такое дизельное топливо является высококачественным продуктом с низким содержанием серы и со средним или низким содержанием ароматических углеводородов. Температура конца кипения дизельного топлива обычно задается в соответствии с его свойствами текучести в холодном состоянии таким образом, чтобы оно соответствовало требованиям Технических условий по температуре застывания дизельного топлива.

Регулирование температуры конца кипения для всех продуктовых боковых погоньев осуществляется при помощи регулирования количества продукта, выводимого из колонны (по регулятору расхода). Показателем температуры конца кипения является температура продукта, выходящего из колонны (на некоторых установках используются устанавливаемые на потоках продуктов непрерывные анализаторы температуры конца кипения).

Подаваемый во фракционирующую колонну водяной пар на отпарку (или пары нефти для отпарки) вводится в колонну непосредственно под самой нижней тарелкой. Ниже этого ввода из кубовой части колонны выводится продукт с номинальной температурой кипения 370°C и выше, тепло которого может использоваться для подвода тепла в технологический процесс для рибойлеров отпарных колонн боковых продуктов перед закачкой этого потока по регулятору расхода обратно в контур реакторного блока в качестве жидкого рециркулята. Некоторую часть кубового продукта фракционирующей колоны можно охладить и направить на хранение в резервуарный парк, если установка не эксплуатируется со 100%-ной степенью конверсии.

В качестве показателя степени конверсии используется уровень в кубе фракционирующей колонны, там, где степень конверсии не регулируется. Температура конца кипения продуктового дизельного топлива устанавливается на нужном уровне, расход кубового продукта фракционирующей колонны в реакторный блок задается таким образом, чтобы обеспечивалось требуемое соотношение объединенного сырья. В этих условиях необходимо настроить температуры в реакторе таким образом, чтобы можно было регулировать уровень жидкости в кубе фракционирующей колонны.

При повышении уровня, то есть если выход продукта с температурой кипения 370°C и выше слишком высок, необходимо повысить температуру в реакторе. При увеличении температуры в реакторе увеличивается степень конверсии и выход продуктов с температурой кипения ниже 370°C ; при входе конвертированных продуктов во фракционирующую колонну будет

снижаться равновесная температура на тарелке, с которой выводится дизельное топливо. Когда это происходит, увеличивается количество выводимого дизельного топлива, а это приводит к тому, что температура конца кипения дизельного топлива возвращается к 370°C, и в результате будет образовываться больше дизельного топлива и меньше кубового продукта. Это продолжается до тех пор, пока уровень в кубе фракционирующей колонны не станет постоянным. И наоборот, если уровень в кубе колонны понижается, то температуру в реакторе необходимо снизить.

На некоторых установках после колонны фракционирования продуктов имеется колонна вакуумной перегонки, в качестве сырья в которую подается поток с низа фракционирующей колонны. Такая компоновка обеспечивает более эффективное извлечение продукта, выкипающего в диапазоне температур кипения дизельного топлива из неконвертированного продукта при помощи вакуумной перегонки.

Если установка оборудована камерами для адсорбции тяжелых полициклических ароматических углеводородов, кубовый остаток из колонны фракционирования продуктов откачивается насосом из колонны в адсорбционные камеры. Эти камеры используются для извлечения тяжелых полициклических ароматических углеводородов из неконвертированных нефтепродуктов. На более новых установках используют модифицированную конструкцию кубовой части колонны фракционирования, в которой встроена секция отпарки тяжёлой полициклической ароматики. Небольшая часть горячего циркулируемого нефтепродукта направляется через эту секцию для отпарки ТПЦА.

Тепло материала из куба колонны фракционирования продуктов обычно используется для предварительного подогрева сырья, подаваемого во фракционирующую колонну, и для подвода тепла в нескольких рибойлерах в блоке фракционирования. Затем материал из куба колонны направляется в буферную сырьевую емкость второй ступени, или охлаждается и выводится с регулированием расхода на хранение в резервуарный парк. Если установка

по проекту работает со степенью конверсии в целевые продукты, равной 100%, кубовый остаток фракционирующей колонны не должен постоянно отправляться в резервуарный парк.

Извлечение нефти и более легких фракций

При использовании схемы с отпарной колонной, расположенной до колонны фракционирования продуктов и колонны дебутанизации, потоки жидких продуктов из приемника верхнего погона отпарной колонны и из приемника верхнего погона колонны фракционирования продуктов объединяют и направляют в колонну дебутанизации после предварительного подогрева теплообменом с продуктом с низа колонны дебутанизации. Тепло в ребойлер колонны дебутанизации обычно подводится с использованием в качестве теплоносителей продукта из куба колонны фракционирования и продуктового дизельного топлива.

Выходящие из колонны дебутанизации пары конденсируются и перетекают в приемник верхнего погона. Часть жидкого верхнего погона колонны дебутанизации возвращают в колонну в качестве орошения. Избыточное количество жидкого верхнего погона выводят в качестве продуктового сжиженного нефтяного газа при регулировании расхода с корректировкой (по каскадной схеме) температуры в верхней части колонны. Водная фаза отделяется в приемнике верхнего погона и направляется в секцию отпарки кислых стоков. Несконденсировавшиеся газы выводятся из приемника головного погона по регулятору давления и направляются во вторичный абсорбер вместе с отходящими из отпарной колонны газами.

Продукт из куба колонны дебутанизации под давлением направляют в колонну разгонки нефти. При использовании схемы фракционирования с колонной дебутанизации до колонны фракционирования продуктов жидкий верхний погон из колонны фракционирования направляют непосредственно в колонну разгонки нефти.

Тепло в ребойлер колонны разгонки нефти обычно подводят с использованием в качестве теплоносителя кубового продукта колонны фракциони-

рования продуктов и продуктового керосина. Пары верхнего погона из колонны разгонки нефти конденсируются и перетекают в приемник верхнего погона. Давление в колонне регулируется по расходу потока через конденсатор. Предусмотрена байпасная линия для прохождения горячих паров в обход конденсатора для регулирования перепада давления в конденсаторе. Потока отходящих из приемника верхнего погона газов нет, поскольку пары конденсируются полностью. Часть жидкого верхнего погона из колонны разгонки нефти возвращают в колонну в качестве орошения. Избыточное количество жидкого верхнего погона – это продуктовая легкая нефть.

После охлаждения продуктовая легкая нефть перетекает в емкость щелочной промывки для удаления остаточных следовых количеств сероводорода и меркаптанов. Из емкости щелочной промывки легкая нефть поступает в песочный фильтр, где из нее извлекается унесенный щелочной раствор перед отправлением продукта на хранение в резервуарный парк. Регулятор расхода продуктовой легкой нефти корректирует расход (по каскадной схеме) по сигналу регулятора температуры в верхней секции колонны разгонки нефти. Продуктовая тяжелая нефть из куба колонны разгонки нефти насосом подается в оробранный воздушный холодильник и затем – в резервуарный парк по регулятору расхода с корректировкой (по каскадной схеме) по уровню в кубе колонны разгонки нефти. На установках, где тяжёлая нефть с установки гидрокрекинг должна удовлетворять требованиям спецификации по содержанию серы, чтобы её можно было подать напрямую на установку риформинга, можно использовать защитный слой для удаления серы и регулирования содержания серы в отводимом продукте.

Глава 4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВАРИАНТЫ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА

4.1. Процесс легкого гидрокрекинга

Фирмой UOP разработан вариант одноступенчатого легкого гидрокрекинга (ЛГК) с использованием многосекционного реактора и двух катализаторов. Первый катализатор – катализатор деметаллизации фирмы «Haldor Topsoe», а второй – собственно гидрокрекинга на основе алюмосиликатов. Сырье является вакуумный газойль (фракция 330-550°C). Процесс направлен на производство сырья каталитического крекинга с одновременным получением светлых нефтепродуктов, в основном компонента дизельного топлива. Процесс проводят при давлении 5–10 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,6-1,0 ч⁻¹, кратности циркуляции водородсодержащего газа 500–1000 нм³/м³ в интервале температур 380–440°C.

Отечественный одностадийный процесс ЛГК (рис. 13) вакуумного газойля 350-500°C, разработанный во ВНИИ НП еще в начале 70-х гг., проводят на катализаторе АНМЦ при давлении 8 МПа, температуре 420–450°C, объемной скорости сырья 1,0–1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ около 1200 м³/м³. Преимущества процесса ЛГК по сравнению с вариантом гидрообессеривания ВГО, таблица 3:

- высокая технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на моторные топлива легко изменять (регулировать) соотношение дизтопливо:бензин, эксплуатируя установку ЛГК либо в режиме максимального превращения в дизельное топливо, либо в режиме глубокого обессеривания с целью получения максимального количества сырья каталитического крекинга;

- за счет получения дизельного топлива при ЛГК соответственно разгружается мощность установки каталитического крекинга, что позволяет вовлечь в переработку другие источники сырья.

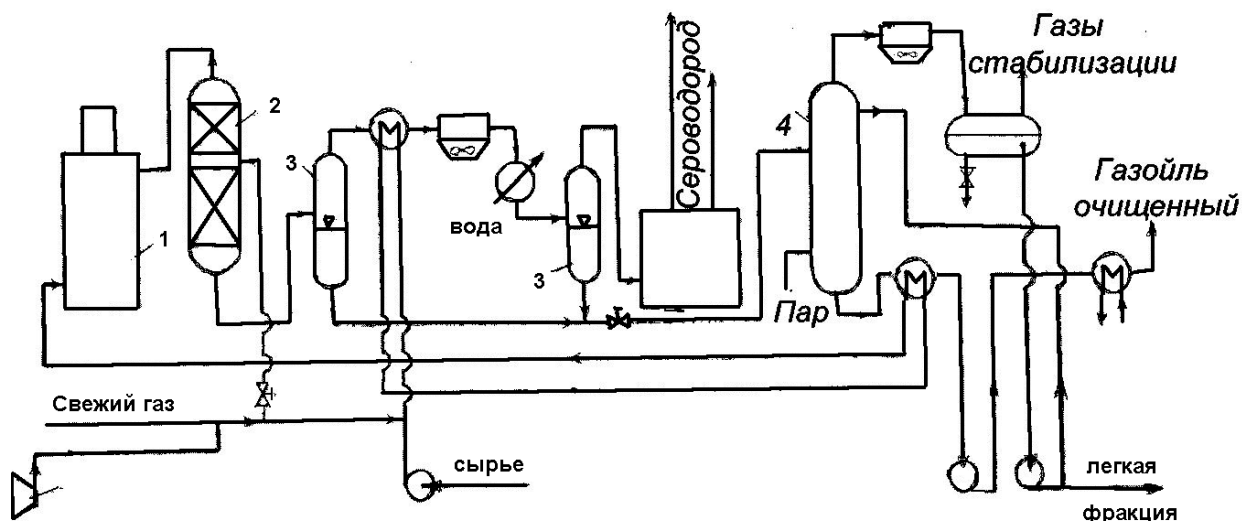


Рис. 13 – Принципиальная технологическая схема секции легкого гидрокрекинга вакуумного газойля:
 где 1 – печь; 2 – реактор; 3 – сепараторы; 4 – колонна стабилизации

Таблица 3 – Показатели процессов ЛГК

Показатель	ВНИИ НП		UOP
	одностадийный	двухстадийный	
Давление, МПа	5	5	5
Температура, °С			
1 ступень	420–450	350–380	380–440
2 ступень	–	380–420	–
Поступило, %:			
Сырье	100	100	100
Водород	0,9	1,1	2,5
Всего	100,9	101,1	102,5
Получено, %:			
H ₂ S+NH ₃	1,6	1,6	–
УВГ	2,5	2,4	0,6
Бензин	1,8	1,5	2,1
Летнее ДТ	34,2	43,4	33,9
Сырье для каткрекинга	59,8	51,2	64,9
Потери	1,0	1,0	1,0
Всего	100,9	101,1	102,5

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов процесс ЛГК проводят в одну или две ступени в многослойном реакторе с исполь-

зованием трех типов катализаторов: широкопористого для гидродеметаллизации (Т-13), с высокой гидрообессеривающей активностью (ГО-116) и цеолитсодержащего для гидрокрекинга (ГК-35). В процессе ЛГК вакуумного газойля можно получить до 60 % летнего дизельного топлива с содержанием серы 0,1 % и температурой застывания – 15 °С. Недостатком одностадийного процесса ЛГК является короткий цикл работы (3–4 мес.).

4.2. Процесс гидрокрекинга высокого давления

Технология двух отечественных модификаций: одно- и двухступенчатых процессов гидрокрекинга вакуумных дитиллятов (ГКВД) (соответственно процессы 68-2к и 68-3к) разработана во ВНИИ НП. Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке вакуумных газойлей 350-500°С с содержанием металлов не более 2 ppm.

Одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумных дистиллятов проводится в многослойном (до пяти слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов (рис. 14). Для того, чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25°С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенч) и установлены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора. Верхняя часть реактора оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

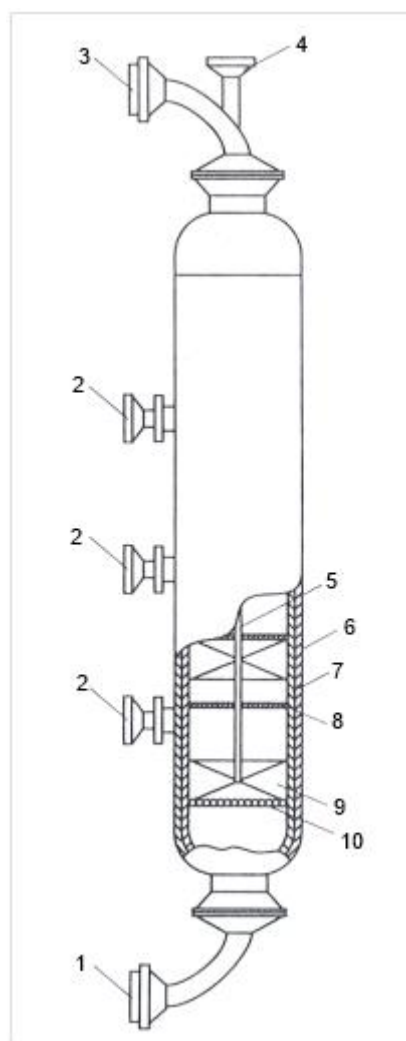


Рис. 14 – Реактор гидрокрекинга:

где 1 – штуцер выхода продуктов; 2 – подача квенча; 3 – штуцер входа сырья; 4 – термопара; 5 – полка для слоя катализатора; 6 – корпус реактора; 7 – футеровка; 8 – распределитель водорода; 9 – слой катализатора; 10 – керамические шары.

На рис. 15 приведена принципиальная технологическая схема одной из двух параллельно работающих секций установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята 68–2к (производительностью 1 млн т/год по дизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении реактивного топлива).

Сырье и ВСГ подаются непосредственно в реактор без предварительной гидроочистки сырья. Подогрев газосырьевой смеси осуществляется

первоначально в теплообменнике Т-1, а затем до температуры реакции – в трубчатой печи П-1, после чего эта смесь поступает в реактор гидрокрекинга Р-1.

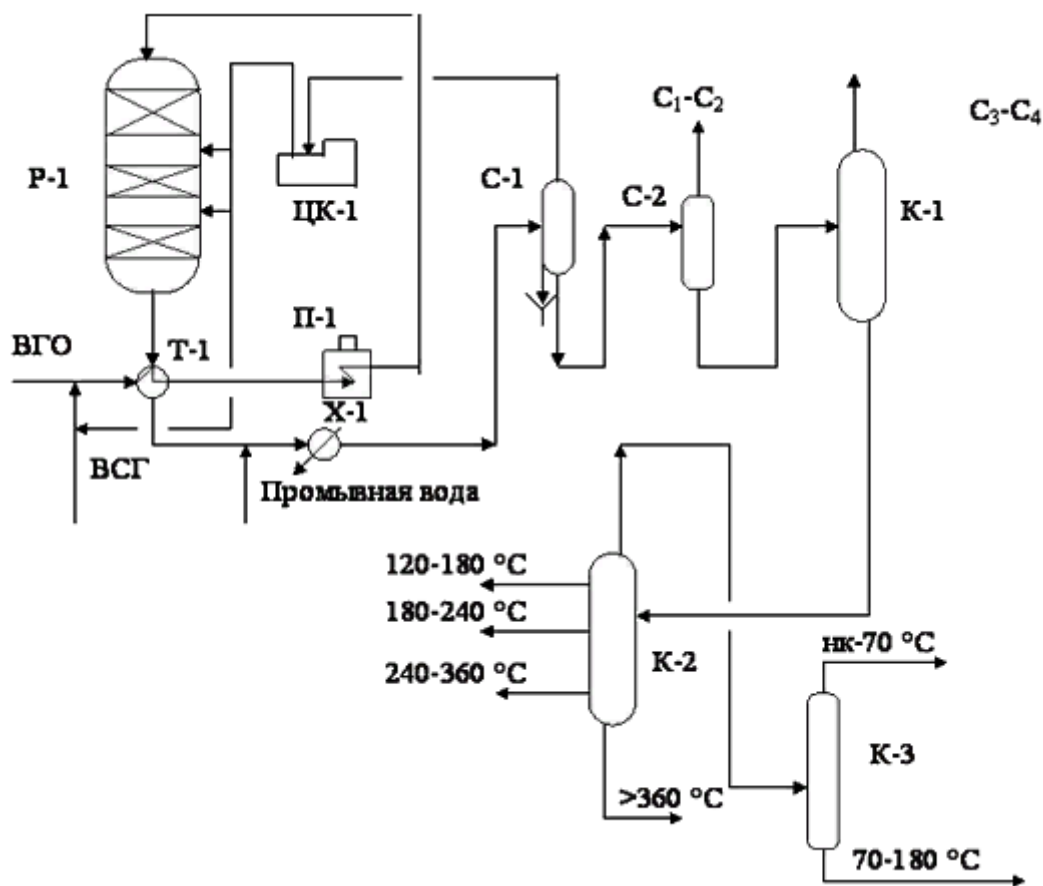


Рис. 15 – Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля

Продукты реакции, выходящие с низа реактора Р-1, проходят теплообменник Т-1 и охлаждаются в водяном холодильнике Х-1; а затем поступают в сепаратор высокого давления С-1, в котором происходит разделение жидкой и газовой фаз. Газовая фаза, содержащая водород, с помощью циркуляционного компрессора ЦК-1 снова подается на смешение с сырьем. Часть циркуляционного газа отдувается для поддержания постоянного парциального давления водорода в ВСГ. В отличие от большинства установок гидроочистки, в установках гидрокрекинга не требуется очистка циркуляционного газа, выходящего из сепаратора

высокого давления, где под высоким давлением водорода (10-15 МПа) как легкие углеводороды C_2-C_4 , так и сероводород и аммиак остаются в жидкой фазе. Газовая фаза из сепаратора С-1 содержит в основном водород с небольшими примесями метана и этана. Жидкие продукты из сепаратора С-1 дросселируются в сепаратор среднего давления С-2, из которого в виде газовой фазы отбираются легкие углеводороды C_1-C_4 , а также сероводород и аммиак. Эта газовая смесь очищается от сероводорода в абсорбере моноэтаноламином (на схеме не показано) и направляется на установку разделения углеводородных газов на сухой газ (C_1-C_2) и сжиженный газ – углеводороды C_3-C_4 . Жидкая фаза из сепаратора среднего давления поступает в колонну стабилизации К-1, в которой освобождается от остатков легких углеводородов C_3-C_5 . Жидкий продукт из колонны стабилизации направляется в ректификационную колонну К-2, в которой разделяется на отдельные фракции: бензины, разделяемые на легкий и тяжелый бензин в колонне вторичной разгонки К-3, реактивное топливо или дизельное топливо. Остаток дистилляционной колонны смешивается со свежим сырьем и возвращается в реактор (рециркулирует).

Недостатками процессов гидрокрекинга являются их большая металлоемкость, большие капитальные и эксплуатационные затраты (на компримирование ВСГ, на циркуляцию и регенерацию раствора моноэтаноламина), высокая стоимость установки производства водорода и самого водорода.

Гидрокрекинг является гибким процессом: при необходимости производства определенного вида моторного топлива он позволяет путем изменения жесткости режима получать бензины, реактивные либо дизтоплива (таблица 4). Качество продуктов гидрокрекинга под давлением отвечает современным эксплуатационным и экологическим требованиям.

Таблица 4 – Материальный баланс гидрокрекинга
в зависимости от целевого продукта

	Целевой продукт процесса		
	Бензин	Реактивное топливо	Дизельное топливо
Взято, % масс.:			
Сырье	100	100	100
Водород	3,1	2,5	1,7
Всего	103,1	102,5	101,7
Получено, % масс.:			
Сероводород+аммиак	2,8	1,8	1,8
УВГ	15,6	7,0	7,5
Бензиновая фракция	84,7	15,2	23,4
Керосиновая фракция	–	78,5	–
Дизельная фракция	–	–	69,0
Всего	103,1	102,5	101,7

На рис. 16 и 17 приведены принципиальные схемы двухступенчатых установок гидрокрекинга с рециркуляцией гидрокрекинг-остатка.

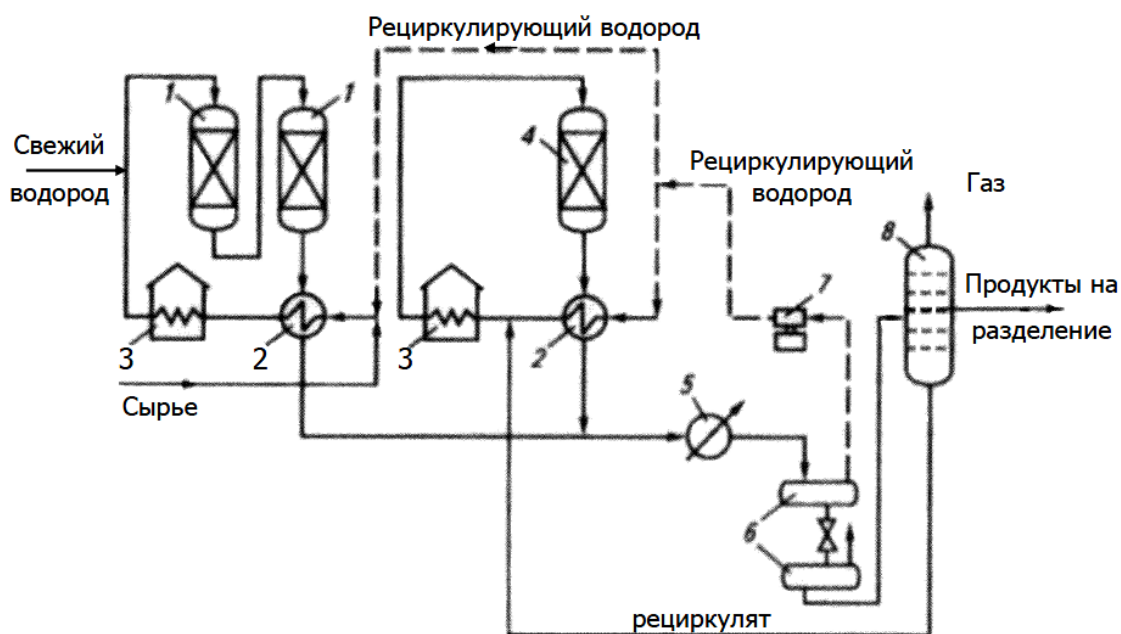


Рис. 16 – Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля (Юникрекинг): где 1 – реакторы первой ступени; 2 – теплообменники; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор второй ступени; 5 – холодильник; 6 – сепараторы; 7 – циркуляционный компрессор; 8 – колонна стабилизации.

Режим процесса: давление 10–17 МПа, температура 340–440°С, объемная скорость сырья 0,3–1,0 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ 1000–2000 м³/м³.
 Схема двухступенчатого гидрокрекинга предполагает наличие двух последовательных реакторов, в первом из которых происходит предварительная гидроочистка сырья, которое затем поступает во второй реактор, где осуществляются реакции крекинга. Конверсия сырья при работе по такой схеме может достигать практически 100 %. К преимуществам данной схемы относится большая гибкость в работе, более высокие выходы лёгких фракций. В то же время установки данного типа позволяют иметь более высокую пропускную способность по сырью.

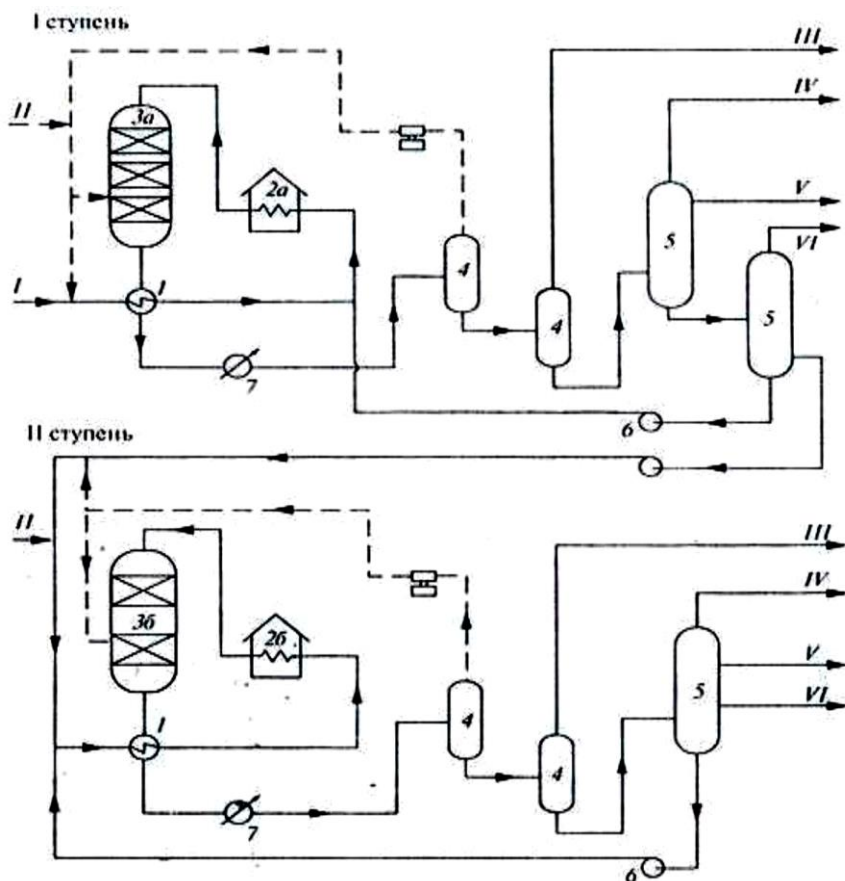


Рис. 17 – Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля (ФИН-БАСФ) где 1 – теплообменник; 2 – трубчатая печь; 3 – реактор; 4 – сепаратор; 5 – фракционирующая колонна; 6 – насос; 7 – холодильник.

Потоки: I – сырье; II – водород; III – топливный газ C₁-C₂; IV – сжиженный газ C₃-C₄; V – легкий бензин; VI – тяжелый бензин; VI – вода.

4.3. Процесс гидрокрекинга остаточного сырья

При разработке гидрокаталитических процессов облагораживания и последующей глубокой переработке нефтяных остатков возникают исключительные трудности, связанные с проблемой необратимого отравления катализаторов процессами металлами, содержащимися в сырье. Появилось множество вариантов технологии гидрооблагораживания нефтяных остатков в зависимости от содержания в сырье металлов, прежде всего ванадия и никеля: одно- и многоступенчатые в реакторах со стационарным или движущимся слоем катализатора, с предварительной деме­таллизацией различными способами или без специальной подготовки. Наиболее перспективными для промышленной реализации считались процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга остаточного сырья с псевдооживленным слоем катализатора. Однако в нефтепереработке ряда стран внедрение получили преимущественно процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора как сравнительно простые в аппаратном оформлении, технологически гибкие и менее капиталоемкие.

Продукты данных процессов, когда они не используются как мало­сернистое котельное топливо, можно перерабатывать или гидрокрекингом, или на установках каталитического крекинга. Причем гидрокрекинг может быть комбинирован с процессами деме­таллизации и гидрообессеривания или совмещен с ними путем дооборудования дополнительным хвостовым реактором гидрокрекинга.

4.3.1. Гидрокрекинг остатков с неподвижным слоем катализатора

Процесс Huvahl, разработанный Французским институтом нефти (IFP), является типичным процессом переработки атмосферных и вакуумных остатков в реакторах с неподвижным слоем катализатора (рис. 18). Процесс подразумевает использование нескольких последовательно соединенных реакторов, загруженных катализаторами разных типов. В головном реакторе

используется защитный материал без активного компонента, после которого следует катализатор деметаллизации, что позволяет уменьшить отложение кокса и металлов на последующих катализаторах.

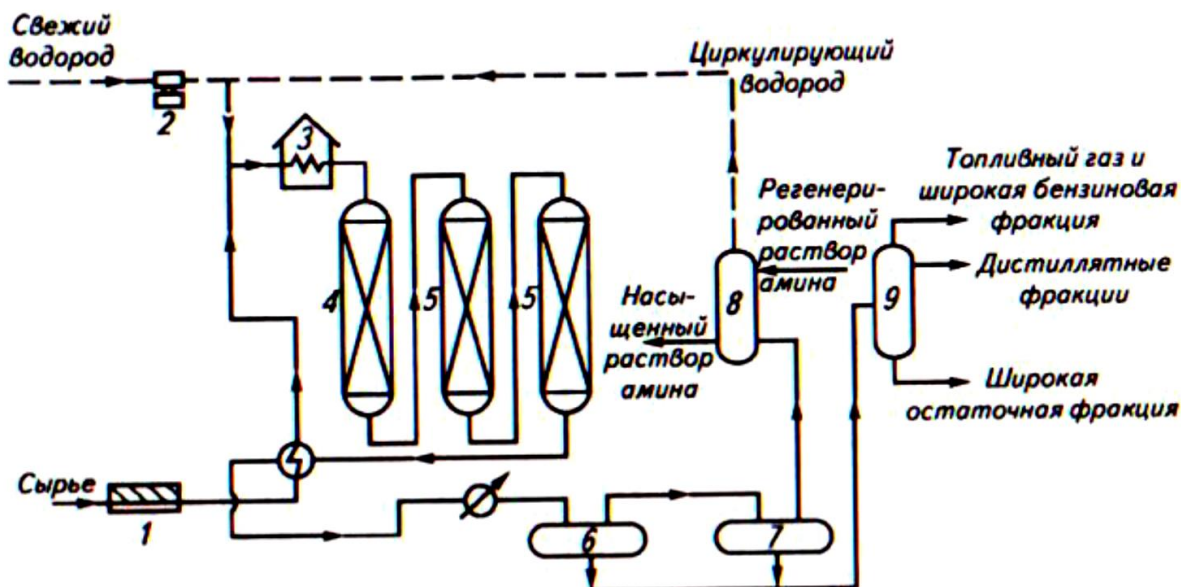


Рис. 18 – Принципиальная технологическая схема процесса гидрокрекинга остаточного сырья в стационарном слое катализатора: где 1 – фильтры; 2 – компрессор; 3 – печь; 4 – реактор деметаллизации; 5 – реактор обессеривания; 6 – сепаратор высокого давления; 7 – сепаратор низкого давления; 8 – абсорбер; 9 – фракционирующая колонна.

При использовании в качестве сырья установки гудрона выход продуктов гидрокрекинга будет следующий:

Сероводород	3,5%
УВГ	1,8%
Фр. НК-70°С	0,9%
Бензиновая фракция	4,2%
Дизельная фракция	6,5%
Вакуумный газойль	34,5%
Остаток >560°С	53,0%

4.3.2. Гидрокрекинг остатков

с псевдоожиженным слоем катализатора

Компания Axens широко развивает технологию переработки тяжелых углеводородных остатков H-Oil (рис. 19), использующую реактор с «кипящим» слоем катализатора (рис. 20). Процесс характеризуется широким диапазоном степени конверсии сырья и особенно подходит для работы с тяжелыми вакуумными остатками с высоким содержанием металлов и высокой коксуемостью.

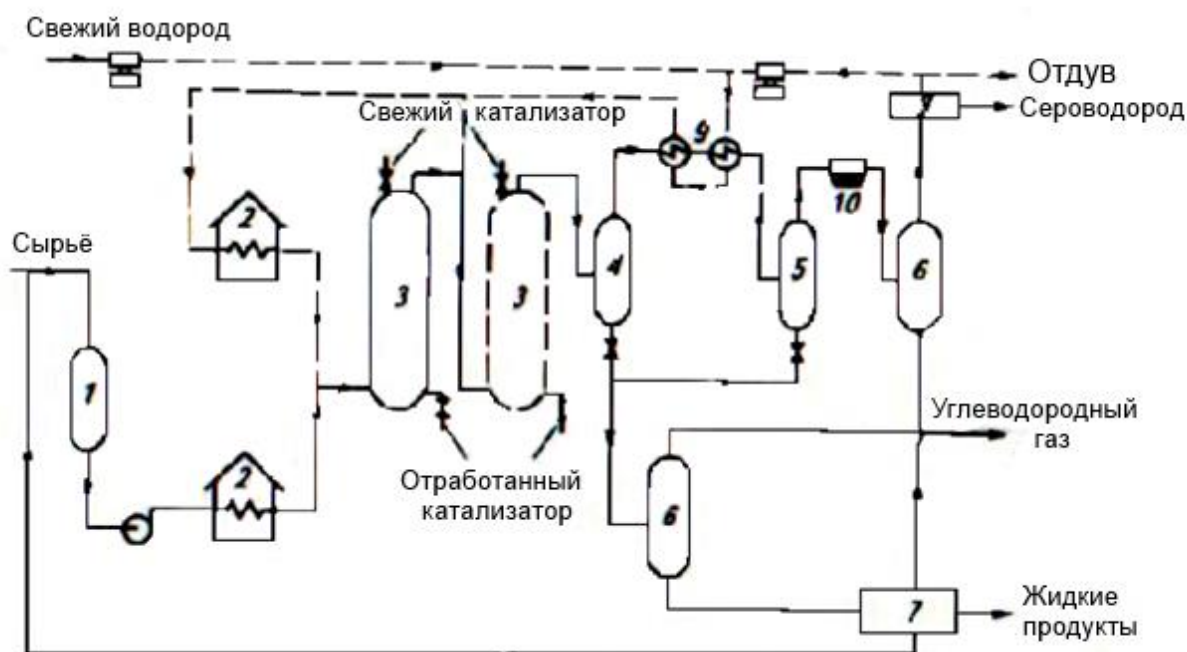


Рис. 19 – Принципиальная технологическая схема процесса гидрокрекинга остаточного сырья в «кипящем» слое катализатора (H-Oil):

где 1 – емкость; 2 – нагревательная печь; 3 – реактор;
4,5,6 – сепараторы; 7 – узел фракционирования; 8 – узел очистки
от сероводорода; 9 – теплообменник; 10 – холодильник.

Как правило, технологическая цепочка включает три реактора, из которых первый служит для гидродеметаллизации, а второй и третий – для гидрообессеривания и (или) гидрокрекинга. В реакторах обеспечиваются хорошее перемешивание и режим, близкий к изотермическому; по ходу процесса можно добавлять и выводить катализатор, сохраняя его активность и увеличивая межремонтный пробег до 3–4 лет. В зависимости от режима

работы, назначения и схемы процесса конверсия остаточного сырья может достигать 30–90 %, а уровень деметаллизации – 98 %.

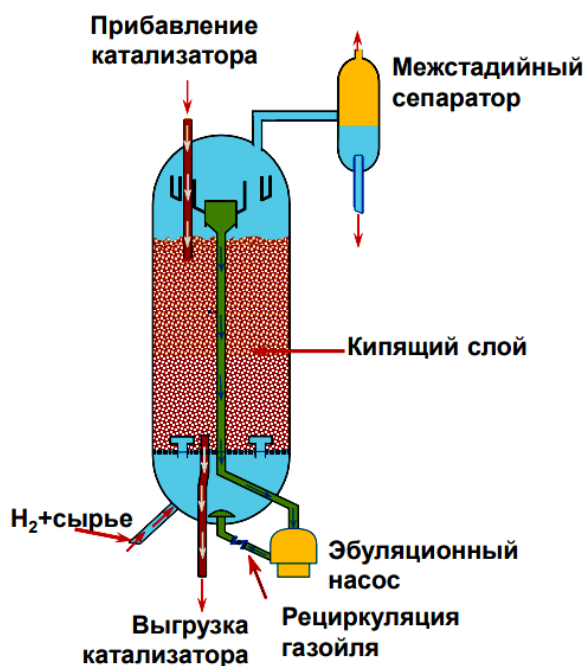


Рис. 20 – Реактор гидрокрекинга остаточного сырья (H-Oil)

Физико-химические свойства сырья и выход продуктов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Показатели работы установки гидрокрекинга гудрона H-Oil

Расход водорода, % масс.	0,515
Расход катализатора, т/сут.	0,775
Свойства сырья:	
Плотность, кг/м ³	1023,5
Содержание серы, % масс.	3,41
Содержание ванадия, г/т	273
Содержание никеля, г/т	44
Фр. выкипающая до 560°C, % об.	18,5
Выход продуктов, % масс.:	
УВГ	2,1
Бензиновая фракция	8,5
Керосиновая фракция	6,3
Дизельная фракция	11,1
Вакуумный газойль	24,4
Остаток >560°C	47,6

Другим вариантом переработки тяжелого является процесс LC-Fining компании CLG (рис. 21) – процесс переработки атмосферных и вакуумных остатков, основанный на использовании реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора (рис. 22) и позволяющий перерабатывать сырьё с содержанием Ni и V свыше 200 ppm. Выход продуктов полученные по этому способы представлены в таблице 6. Особенность процесса заключается в регулярной (раз в сутки) замене части отработанного катализатора, в качестве которых используют CoMo и NiMo-катализаторы, на партию нового. Процесс характеризуется высокими значениями показателей степени конверсии сырья (40–97 %), степени обессеривания (60–85%) и степени деметаллизации (65–88 %), кроме того, наблюдается снижение коксуемости продукта на 40–70 % по сравнению с сырьем.

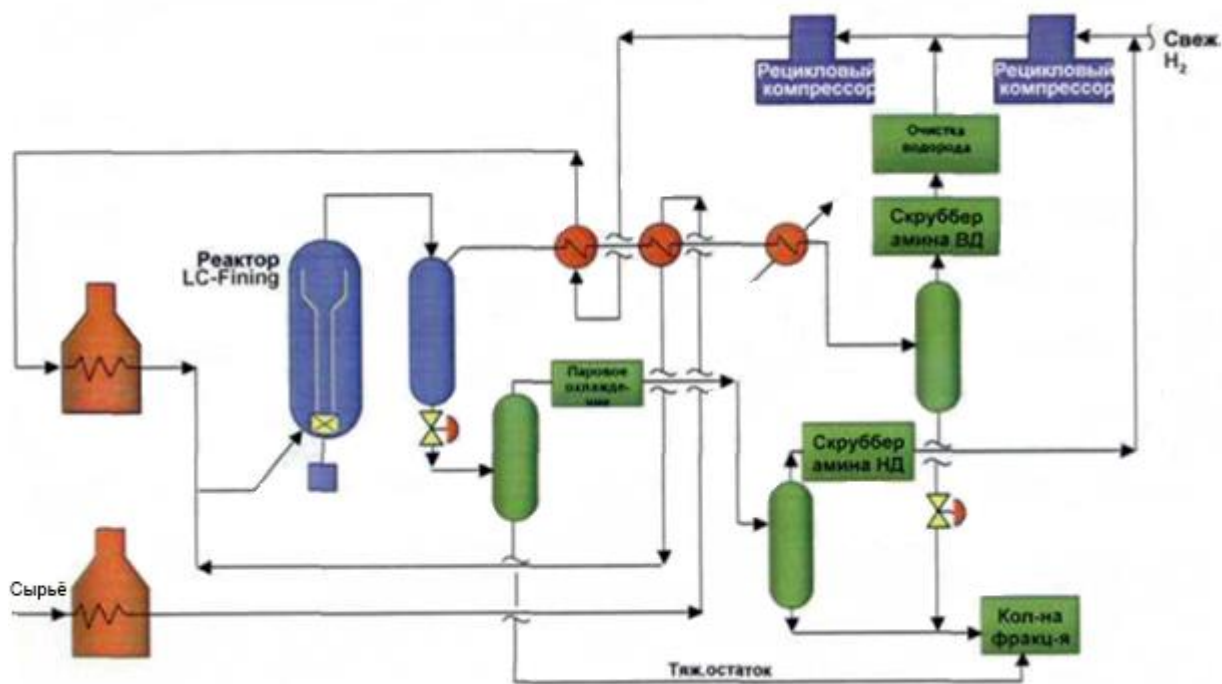


Рис. 21 – Принципиальная технологическая схема процесса гидрокрекинга в «кипящем» слое катализатора (LC-Fining)



Рис. 22 – Схема ректора с кипящим слоем катализатора
процесса LC-Fining

Таблица 6 – Показатели работы установки гидрокрекинга гудрона LC-Fining

Свойства сырья:	
Плотность, кг/м ³	1033
Содержание серы, % масс.	4,2
Содержание ванадия, г/т	330
Содержание никеля, г/т	50
Выход продуктов, % масс.:	
УВГ	1,7
Бензиновая фракция	12,7
Дизельная фракция	16,8
Вакуумный газойль	39,1
Остаток >520°С	36,7
Плотность, кг/м ³	920
Содержание серы, % масс.	0,6
Расход водорода, м ³ /м ³ сырья	223

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стратегические цели ведущих российских нефтяных компаний по эффективному использованию углеводородного сырья характеризуются направленностью на увеличение глубины переработки нефти (газового конденсата), а также на улучшение эксплуатационных и экологических показателей производимых нефтепродуктов, в частности котельных и судовых топлив, в соответствии с международными требованиями. Значительно более высокие выход и качество дистиллятных продуктов достигаются в каталитических и гидрокаталитических процессах. Гидрогенизационные каталитические процессы позволяют за счет деме­таллизации, удаления гетероатомных соединений и насыщения водородом облагораживать тяжелое нефтяное сырье и получать при этом товарные моторные топлива или высококачественное сырье для дальнейшей переработки.

Гидрокрекинг является эффективным и исключительно гибким каталитическим процессом, позволяющим комплексно решить проблему глубокой переработки вакуумных дистиллятов с получением широкого ассортимента моторных топлив в соответствии с современными требованиями и потребностями в тех или иных топливах.

На НПЗ США, Западной Европы и Японии получили широкое развитие процессы гидрокрекинга, направленные на получение бензина (разработанные следующими фирмами: «ЮОП», ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»). Оценка экономической эффективности процесса гидрокрекинга в нашей стране свидетельствует о целесообразности распространения и реализации данного процесса с получением преимущественно дизельных топлив и реактивных топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bricker M., Thakkar V., Petri J. Hydrocracking in Petroleum Processing // Handbook of Petroleum Processing. – 2015.
2. Орочко Д.Н., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия. – 1971.
3. Сабадаш Ю.С. Гидрокрекинг дистиллятов и мазутов. – М.: Химия. – 1980. – 132 с.
4. Glanetto G. E., Perot G. R., Guisne M. R. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Alkanes. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1986. – V. 25. – P. 481–490.
5. Sie S. T. Acid-Catalyzed Cracking of Paraffinic Hydrocarbons. 3. Evidence for the Protonated Cyclopropane Mechanism from Hydrocracking / Hydroisomerization Experiments // Ind. Eng. Chem. Res. – 1993. – V. 32. – P. 403–408.
6. Vynckier E., Froment G. F. Modeling of the kinetics of complex processes based upon elementary steps // Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures / Sandler G. A. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1991. – P. 131–161.
7. Gutberlet L. C., Bertolacini R. J., Kukes S. G. Design of a Nickel-Tungsten Hydrocracking Catalyst // Energy & Fuels. – 1994. – V. 8. – P. 227–233.
8. Martens G. G., Thybaut, J.W., & Marin, G.B. Single-Event Rate Parameters for the Hydrocracking of Cycloalkanes on Pt/US-Y Zeolites // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40. – P. 1832–1844.
9. Ward J. W. Hydrocracking processes and catalysts // Fuel Processing Technology. – 1993. – V. 35. – P. 55–85.
10. Yasuda H., Higo M., Yoshitomi S., Sato T., Imamura M., Matsubayashi H., Shimada H., Nishijima A., Yoshimura Y. Hydrogenation of tetralin over sulfided nickel-tungstate/alumina and nickel-molybdate/alumina catalysts // Catal. Today. – 1997. – V. 39. – P. 77–87.
11. Halacheva T., Navaa R., Dimitrov L. Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene // Appl. Catal. A. – 1998. – V. 169. – P. 111–117.
12. Ali M. A., Tatsumi T., Masuda T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 233. – P. 77–90.
13. Reinhoudt H. R., Troost R., Langeveld A. D., Sie S. T., Veen J. A. R., Moulijn J. A. Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils // Fuel Proc. Technol. – 1999. – V. 61. – P. 133–147.
14. Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G. H., Moses P. G., Hinnemann B., Helveg S., Norskov J. K., Clausen B. S., Topsoe H., E.Lægsgaard, Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2007. – V. 249. – P. 218–231.

15. Старцев А. Н. Сульфидные катализаторы: синтез, структура, свойства. – Новосибирск: Новосибирское академическое издательство «Гео», 2007.
16. Topsøe H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts // *Appl. Catal. A. General.* – 2007. – V. 322. – P. 3–8.
17. Daage M., Chianelli R. R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalyst: The "Rim-Edge" model // *Journal of Catalysis.* – 1994. – V. 149. – P. 414–427.
18. Beuther H., Larson O. A. Role of catalytic metals in hydrocracking // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1965. – V. 4. – P. 177–181.
19. Tayeb K. B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bertoncini F., Bonduelle A. Preparation of new oxidic precursors based on heteropolyanions for efficient hydrocracking catalysts // *C. R. Chimie.* – 2009. – V. 12. – P. 692–698.
20. Leyva C., Ancheyta J., Travert A., Maugé F., Mariey L., Ramírez J., Rana M. S. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils // *Applied Catalysis A: General.* – 2012. – V. 425–426. – P. 1–12.
21. Leyva C., Rana M. S., Trejo F., Ancheyta J. NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing // *Catalysis Today.* – 2009. – V. 141. – P. 168–175.
22. Ishihara A., Itoh T., Nasu H., Hashimoto T., Doi T. Hydrocracking of 1-methylnaphthalene/decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts // *Fuel Processing Technology.* – 2013. – V. 116. – P. 222–227.
23. Bokhoven J. A., Williams B. A., Koningsberger D. C., Kung H. H., Miller J. T., Observation of a compensation relation for monomolecular alkane cracking by zeolites: the dominant role of reactant sorption // *J. Catal.* – 2004. – V. 224. – P. 50–59.
24. Chizallet C., Raybaud P. Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – V. 4. – P. 2797–2813.
25. Leydier F., Chizallet C., Costa D., Raybaud P. Revisiting carbenium chemistry on amorphous silica-alumina: Unraveling their milder acidity as compared to zeolites // *Journal of Catalysis.* – 2015. – V. 325. – P. 35–47.
26. Axens hydrocracking brochure – 2013 March. – URL: <http://www.axens.net/document/872/hydrocracking-brochure/english.html> (дата обращения: 19.01.2019).
27. Schwarz J.A., Russell B.G., Harnsberger H.F. // *J. Catal.* 1978. Vol. 54. P. 303–317.
28. Pieta I.S., Ishaq M., Wells R.P.K., Anderson J.A. // *Appl. Catal., A.* 2010. Vol. 390. P. 127–134.
29. Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. // *Катализ в промышленности.* 2014. № 3. С. 49–58.

30. Казаков М.О., Надеина К.А., Климов О.В., Дик П.П., Корякина Г.И., Перейма В.Ю. Разработка новых отечественных катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля // Перспективные катализаторы и технологии. 2016. № 6. С. 85–93.
31. Corma A., García H. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 4307–4366.
32. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем. – 2002. – 672 с.

Учебное издание

Кузьмина Раиса Ивановна,
Ливенцев Валерий Тихонович,
Аниськова Татьяна Владимировна
Ромаденкина Светлана Борисовна

Гидрокрекинг – процесс глубокой переработки нефтяных остатков

Учебное пособие
для студентов Института химии, обучающихся по направлению
18.03.01 Химическая технология

ISBN 978-5-00140-408-8



9 785001 404088

Подписано в печать 09.12.2019.
Формат 60×84 ¹/₁₆. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 4,59. Тираж 100 экз. Заказ № 10-19/09129.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ООО «АМИРИТ», 410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 88.
Тел.: 8-800-700-86-33 | (845-2) 24-86-33
E-mail: zakaz@amirit.ru
Сайт: amirit.ru