Введение

В настоящее время в мире происходят постоянные изменения стратегий и методов, и проблематика исследования гидрокрекинга по-прежнему несет актуальный характер.

Анализ тематики гидрокрекинга достаточно актуален и представляет научный и практический интерес.

Характеризуя степень научной разработанности проблематики гидрокрекинга, следует учесть, что данная тема уже анализировалась у различных авторов в различных изданиях: учебниках, монографиях, периодических изданиях и в интернете. Тем не менее, при изучении литературы и источников отмечается недостаточное количество полных и явных исследований тематики гидрокрекинга.

 Сущность данной работы состоит в оптимизации и упорядочивании существующей научно-методологической базы по исследуемой проблематике. Практическая значимость темы гидрокрекинга состоит в анализе проблем как во временном, так и в пространственном разрезах.

С одной стороны, тематика исследования получает интерес в научных кругах, в другой стороны, как было показано, сущесвтует недостаточная разработанность и нерешенные вопросы. Это значит, что данная работа помимо учебной, будет иметь теоретическую, так и практическую значимость.

Определенная значимость и недостаточная научная разработанность проблемы гидрокрекинга определяют научную новизну, если затронуть вопрос пуска данной установки, то это требует значительных капиталовложений, а затем и эксплутационных затрат.

1.Основы гидрокрекинга

Гидрокрекинг - один из самых быстроразвивающихся процессов нефтепереработки. Процесс позволяет путем подбора соответствующих катализаторов и параметров технологического режима получать практически из любого углеводородного сырья высокий выход широкого ассортимента высококачественных компонентов основных нефте­продуктов - сжиженных газов, реактивных и дизельных топлив, ком­понентов масел и др.

Отличие гидрокрекинга от гидроочистки в том, что он включает процессы, в которых более 10 % сырья подверглось деструкции с уменьшением размера молекул.

Процессы гидрокрекинга в зависимости от степени конверсии под­разделяются на легкий (мягкий) гидрокрекинг (ЛГК) и глубокий (жест­кий). Соответственно степень конверсии в первом случае составлю от 10 до 50 %, а во втором - более 50 %.

Первая группа процессов предназначена как для подготовки сырьядля последующей переработки, так и для увеличения выхода «светлых » нефтепродуктов. Вторая группа процессов используется исключительно для повышения выхода «светлых» нефтепродуктов.

Гидрокрекинг нефтяных дистиллятов и остатков с целью получения «светлых» нефтепродуктов принадлежит к относительно новым дест­руктивным процессам переработки нефти. Широкое распространение этот процесс получил в США. Основное достоинство гидрокрекинга - возможность переработки как дистиллятного, так и остаточного сырья с получением высококачественных продуктов (сжиженных газов, высо­кооктановых бензинов, низкозастывающего дизельного и реактивного топлива). Гидрокрекинг - единственный вторичный процесс нефтепе­реработки, позволяющий заметно расширить ресурсы реактивного топлива.

Большинство процессов гидрокрекинга рассчитано на переработку дистиллятного сырья (тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли крекинга и коксования, деасфальтизаты). Гидрокрекинг характе­ризуется высокой селективностью и гибкостью: при незначительном изменении условий процесса существенно изменяется характер продуктов. Например, в процессе Unicracking на одном и том же катализа­торе можно получать максимальные количества различных целевых продуктов только путем изменения условий фракционирования, темпе ратуры реакции и производительности.

Для получения максимального количества реактивного или ди­зельного топлива обычно используют одноступенчатую схему гидро­крекинга. По мере ухудшения качества сырья применяют двухступен­чатую схему. При переработке сырья по двухступенчатой схеме выход дизельного или реактивного топлива меньше, чем при одноступенча­той. Однако двухступенчатая схема обладает большей гибкостью, что позволяет перерабатывать дистиллятное сырье любого качества, а так­же почти без изменения производительности установки переходить от выработки максимального количества дизельного топлива к выработ­ке максимального количества реактивного топлива. Для получения максимального количества бензина обычно используют двухступенча­тую схему гидрокрекинга. Однако в ряде случаев значительный выход бензина может быть достигнут и при одноступенчатой схеме с рецир­куляцией остатка.

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1. легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагоражива­ния сырья каталитического крекинга с одновременным получением ди­зельных фракций;
2. гидрокрекинг вакуумных дистиллятов под давлением с целью по­лучения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;
3. гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.[203 стр,1]

## 2. Химизм гидрокрекинга

 Процесс гидрокрекинга состоит главным образом из реакций каталитического крекинга иона карбония, катализируемых кислотными центрами, сопряженных с реакциями гидрирования. Вследствие большой склонности к образованию ионов третбутилкарбония образуется фракция С4  с высоким содержанием изобутана.

2.2. Парафины

 Реакция гидрокрекинга парафинов начинаются с образованием олефинов на металлических центрах и образованием ионов карбония из этих олефинов на кислотных центрах. Основными реакциям являются повсеместно протекающие реакции каталитического крекинга с последующим гидрированием и образованием изопарафинов.

2.2.1. Предполагаемый механизм гидрокрекинга парафинов

1. Образование олефина





2. Образование третичного иона карбония



3. Крекинг

4. Реакция иона карбония и олефина

5. Гидрирование олефина



 Как правило, крупные молекулы реагента определенного типа, такого, как парафины, имеют тенденцию вступать в реакцию быстрее, чем молекулы меньших размеров. Это объясняется более благоприятным равновесным дегидрированием крупных молекул парафинов и более сильной адсорбцией этих крупных молекул парафинов и более сильной адсорбцией этих крупных молекул на центрах катализатора. Итоговым результатом является то, что крупные молекулы подвергаются крекингу при более низких температурах, чем мелкие.

2.2.2. Нафтены

 Известно, что типовой реакцией гидрокрекинга нафтенов является реакция отщепления, в ходе которой метильные группы избирательно отсоединяются от циклопарафина без существенного изменения самого кольца. Обычно основным нециклическим продуктом является изобутан.

1. Образование иона карбония



2. Крекинг и изомеризация

3. Гидрирование



 Особенностью этих реакций является отщепление С3 и боковых цепей меньшего размера. Сюда входит миграция алкильных групп с формированием С4 и более крупных ионов алкил карбония, которые затем отщепляются от кольца циклопарафина. Формирование ионов карбония из промежуточных соединений олефинов с последующей изомеризацией для формирования более стабильного иона карбония происходит в соответствии с ранее описанным механизмом гидрокрекинга нормальных парафинов. Соответственно, в продукте гидрокрекинга наблюдается высокое соотношение метилциклопентана к циклогексану.

2.2.3. Ароматические соединения

 Во время гидрокрекинга алкилароматических соединений протекают различные реакции, включая реакции изомеризации, деалкилирования, отщепления, циклизации и миграции алкильных групп. Основными реакциями являются реакции деалкилирования и миграции алькильных групп. Реакции циклизации могут протекать в том случае, если боковая цепь алкильной группы достаточно велика для формирования бициклических соединений. В случае алкилбензолов расщепления кольца практически не происходит, и образование метана минимально.

 Гидрокрекинг полициклических ароматических соединений отличается крайней сложностью механизма протекания реакций. Сюда входит перенос бутиловых групп, сформированных в ходе частичного гидрирования и расщепления колец, циклизация до более высокоциклических промежуточных соединений и последующий крекинг этих полициклических соединений.

1. Частичное гидрирование полициклической ароматики



2. Открытие одного из колец циклопарафина с получением боковой цепи бутила



3. Перенос боковой цепи алкильной группы в молекулу другого реагента



4. Открытие одного из колец циклопарафина с получением боковой цепи бутила



5. Замыкание кольца и гидрирование с формированием тетрациклического углеводорода

 6. Крекинг центрального кольца циклопарафина с получением тетралина и циклопарафина.



 2.2.4. Кинетика

 Реакция гидрокрекинга обычно характеризуется кинетикой первой степени. Несмотря на то, что скорости превращения отдельных компонентов сырья могут рассматриваться вместе как общая скорость превращения сырья, имеющего определенные пределы кипения, скорости этих отдельных реакций отличны друг от друга. В общем случае, относительные скорости реакций зависят от силы адсорбции реагентов на поверхности катализатора, и поэтому эти реакции могут проранжированы в соответствии со скоростью их протекания от наиболее простой до наиболее сложной:

|  |  |
| --- | --- |
| Гетероароматика | Наиболее простая |
| Многокольцевая ароматика |  |
| Моноароматические соединения |  |
| Многокольцевые нафтены |  |
| Мононафтены |  |
| Парафины | Наиболее сложная |

 Кроме того, для реагента заданного типа большие молекулы имеют тенденцию к более быстрому вступлению в реакцию по сравнению с меньшими молекулами. О сложности крекинга нафтенов и парафинов свидетельствует тот факт, что циркулирующий нефтепродукт на установке гидрокрекинга содержит значительное количество нафтенов и большое количество парафинов.[4]

3.Катализаторы процесса

Материальный баланс процесса и качество продуктов в значитель­ной степени зависят от свойства катализатора: соотношения и активности его гидрирующей и кислотной функций. В зависимости от целевого назначения процесса применяют катализаторы с преобладанием или гидрирующей, или крекирующей функции. При этом образуются продукты соответственно или легкого, или глубокого гидрокрекинга.

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, как правило, со­стоят из следующих основных компонентов:

1. кислотного компонента (аморфного или кристаллического алюмо­силиката, обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функ­ции катализатора);
2. металла или сочетания металлов в восстановленной, оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляю­щую функции; 3)связующего, обеспечивающего механическую прочность и оказывающего влияние на формирование пористой структуры катализатора

Бифункциональность катализаторов гидрокрекинга определяется химизмом превращения углеводородов, входящих в состав сырья (гидрогенолиз алканов и нафтеновых углеводородов, гидродеалкилирование алкилполициклических соединений, гидрирование ароматических, углеводородов, гидрогенолиз гетероорганических соединений).

Иллюстрацией бифункциональное катализаторов гидрокрекинга
может служить механизм превращения парафинов и олефинов, представленной на
рисуноке 1.

На практике для гидрокрекинга вакуумного сырья применяют два типа катализаторов: аморфные (оксидно-сульфидные или металлосиликатные) и цеолитсодержащие.

Опубликованные патентные и рекламные данные по промышлен­ным катализаторам показывают, что катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля различных фирм достаточно сильно различаются по.химическому составу,но, как

Рис. 1 Механизм гидрокрекинга

пСт (I) - парафин; пСт (II) - олефин; nСm+ - карбоний-ион; Н\* - гидрирующие, дегидрирующие центры; А\* - кислотные центры; iC5 изопентан

правило, в качестве гидрирующих металлов содержат никель (кобальт) и молибден (ванадий).

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят га­логены.

Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняют кислотный ком­понент (оксид алюминия, алюмосиликаты), оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Таким образом, полифункциональные катализаторы гидрокрекинга с оптимальной гидрирующей и высокой кислотной активностями обес­печивают:

1. небольшой выход легких парафинов С1 – С3;
2. высокое содержание i-C4 (от 70 до 80 %) в бутановой фракции;
3. высокое содержание изомеров (до 95 %) во фракциях С5-С6, что обеспечивает ИОЧ легкого бензина (до 85 %) на уровне от 86% до 88%;
4. содержание во фракции C7 до 50 % нафтеновых углеводородов (прекрасное сырье для риформинга);
5. высокое содержание изопарафинов и низкое - бициклических ароматических углеводородов в керосиновых фракциях, что делает их высококачественным топливом для реактивных двигателей;
6. малое содержание ароматических углеводородов в дизельных фракциях, которые преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана и имеют высокие цетановые числа и относи­тельно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на циолитной, обладающих высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей изберательностью.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азо­тистых оснований, асфальтены, и прежде всего содержащиеся в не­металлы, такие как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступеней. На певой; ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокре­кинг полициклических ароматических углеводородов, а также деметаллизация. Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабаты­вают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесооб­разно подвергнуть предварительной деметаллизации и гидрообессериванию на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкос­тью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей ак­тивностью.

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов дос­тупны только для молекул нормальных парафинов.

Одно из основных направлений совершенствования гидрокрекинг дистиллятного сырья - создание высокоэффективных стабильных, лег­ко регенерируемых катализаторов. В настоящее время наряду с модер­низированными аморфными катализаторами широко применяются цеолитные катализаторы. Использование цеолитных катализаторов в про­цессах гидрокрекинга, направленное на максимальное производстве бензина, позволяет перейти от двухступенчатой схемы к квазиодносту­пенчатой, т. е. исключить стадию фракционирования после первой сту­пени. Цеолитсодержащие катализаторы обеспечивают максимальныйвыход средних дистиллятов, высокую гибкость и возможность проведе­ния процессов в более мягком режиме.

Однако широкое внедрение гидрокрекинга сдерживается высоки­ми капиталовложениями и эксплуатационными затратами, обуслов­ленными необходимостью проведения процесса при высоком давле­нии и с большим расходом водорода. В этой связи интенсивно при­меняются процессы легкого гидрокрекинга (ЛГК), которые позволя­ют при умеренном давлении (менее 10 МПа) получать достаточне высокий выход средних дистиллятов и значительное количество вы­сококачественного сырья ККФ. Современные катализаторы гидро­крекинга дают возможность реализовать этот процесс на обычных установках гидроочистки вакуумного газойля при их небольшой ре­конструкции.

Гидрокрекинг является одним из наиболее перспективных процес­сов деструктивной переработки тяжелого дистиллятного и остаточного сырья. В последние годы резко интенсифицируются работы по совер­шенствованию процессов гидрокрекинга остатков, основанных на ис­пользовании реакторов со стационарным, кипящим или суспендиро­ванным слоем катализаторов. Однако вследствие высокой скорости дезактивации катализаторов примесями, содержащимися в остаточном сырье, прямой гидрокрекинг на стационарном слое неэкономичен. Предотвратить снижение активности катализаторов гидрокрекинга ос­татков можно двумя способами.

1. Эксплуатация установок гидрокрекинга в режиме низких степе­ней превращения - варианты легкого гидрокрекинга (ЛГК) с перера­боткой остатков на установках гидрообессеривания. Существуют раз­личные варианты включения установок ЛГК остатков в общую схему НПЗ, обеспечивающие высокую гибкость в отношении производства моторных топлив, например ЛГК в сочетании с последующей деасфальтизацией или термической обработкой.
2. Предварительное облагораживание сырья посредством деасфальтизации растворителем, термической (коксование, висбрекинг) или гидрогенизационной обработки.

В современной нефтеперерабатывающей промышленности наибо­лее широко используется сочетание гидрокрекинга (ГК) с предвари­тельной деасфальтизацией остатков растворителем и последующей пе­реработкой деасфальтизата и асфальтита. Для утилизации последнего помимо традиционных способов (сжигание и парокислородная газифи­кация) существует способ ГК асфальтита на гомогенном катализаторе, с помощью которого достигается высокая степень деметаллизации 190 %) и конверсии от 70 до 80 % асфальтенов. Однако при переработке остатков и тяжелых нефтей с содержанием металлов более 500 мг/кг деасфальтизация растворителем в качестве стадии подготовки сырья не­эффективна. Для этого существуют процессы каталитической гидродеасфальтизации и гидродеметаллизации.[206 стр,1]

4.Сырье

Современный процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать практически все нефтяные дистилляты - как прямогонные, так и вто­ричного происхождения. Происхождение сырья имеет решающее зна­чение для условий проведения процесса, а также оказывает существен­ное влияние на свойства полученных продуктов. Технологические ус­ловия гидрокрекинга, а также его аппаратурное оформление сильно различаются в зависимости от свойств сырья.

Большое значение для выбора условий процесса гидрокрекинга имеет химический состав сырья и особенно - содержание ароматических углеводородов, соединений азота и серы, а также содержание смол и асфальтенов. Концентрация этих соединений в нефтяных дистиллятах зависит от их температуры кипения и молекулярной массы. Качество сырья дляпроцесса гидрокрекинга предопределяет схему его переработки. Особенно важны температурные пределы выкипания нефтяных дистиллятов, так как с ростом средней температуры кипения сырья наблюдается увеличение содержания в них ароматических углеводородов, а также соединений серы и азота. В высококипящих вакуумных дистиллятах возможно присутствие высокомолекулярных смол и асфальтенов.

В литературе для оценки качества дистиллята с учетом как его пределов кипения, так и происхождения употребляется специальный пока­затель - характеризующий фактор.

Обычно он обозначается CF (Characterization factor) и описывается зависимостью

 

где T - средняя температура кипения дистиллята, К; *р* — плотность дистиллята, г/см3

Значение плотности в определенной степени учитывает происхож­дение дистиллята: чем больше выражен ароматический характер сырья, тем выше плотность дистиллятов в данных пределах кипения. Дистил­ляты, полученные каталитическим крекингом и термическими процес­сами, имеют более высокую плотность, чем прямогонные.

Азотсодержащие соединения сырья являются каталитическими ядами (особенно для аморфного алюмосиликатного носителя). Для их уда­ления необходима двухступенчатая схема (с предварительной глубокой гидроочисткой).

Использование цеолитов, характеризующихся меньшей чувствительностью к азотистым соединениям, позволяет поддерживать умерен­ное давление водорода.

Присутствие соединений серы в сырье не представляет значитель­ных трудностей в процессе гидрокрекинга. Вследствие низких значения энергии связи С-S такое сырье легко подвергается гидрокрекинг. Глубокая очистка сырья от сернистых соединений требуется лишь при использовании платиновых и палладиевых катализаторов, весьма чув­ствительных к отравлению серой. Гидрокрекинг нефтяных дистилля­тов, содержащих большое количество серы, до 3 % (мас), происходит с повышенным расходом водорода.

Сырье, поступающее на гидрокрекинг, не должно содержать высо комолекулярных конденсированных соединений, а также асфальтенов. Превращение этих соединений в условиях гидрокрекинга приводит к образованию кокса, который оседает на поверхности катализатора, что способствует быстрой дезактивации последнего. Содержание в небольших количествах этих соединений в вакуумных дистиллятах или деасфальтизатах, которые поступают на переработку, не имеет существен­ного значения. Если содержание коксообразующих соединений велико, то сырье подвергают гидрированию на первой ступени, а на вторую сту­пень подают облагороженное сырье.

Целесообразно также удаление из сырья тяжелых металлов (никеля, ванадия, железа), содержащихся в виде металлоорганичеких соедине­ний. Указанные металлы отлагаются на катализаторе и снижают его ак­тивность.

Разработан ряд технологий, позволяющих существенно (от 80% до 90 %) снизить концентрацию тяжелых металлов в сырье гидрокрекинга. Наиболее эффективный метод - предварительное гидрогенизационное облагораживание.

В настоящее время к сырью процесса гидрокрекинга (вакуумному дистилляту) предъявляют следующие требования по содержанию дезактивирующих компонентов и коксуемости (не более):

Содержание:

азота, % (мас.) 0,12

тяжелых металлов, г/т 2

асфальтенов (нерастворимых в гептане), % (мас.) 0,05

 Коксуемость, % (мас.) 0,3

Расход водорода и катализаторов в процессе гидрокрекинга высококилящего сырья значительно выше по сравнению с гидрокрекингом легких и средних дистиллятов, что увеличивает стоимость переработки такого сырья.

Пределы выкипания и качество сырья, подаваемого на переработку процессом гидрокрекинга, зависят от того, какие продукты желательно получить. В нефтеперерабатывающей промышленности США, где име­ется большая потребность в легких моторных топливах (бензинах и авиакеросинах), основным продуктом, получаемым на большинстве ус­тановок гидрокрекинга, являются легкие топливные фракции. Сырье таких установок - средние нефтяные дистилляты, циркулирующие га­зойли процесса каталитического крекинга, а также вакуумные дистил­ляты. В Европе имеется большая потребность в дизельном топливе. По­этому установки гидрокрекинга в странах Европы работают с получе­нием этого продукта, в качестве сырья используются в основном ваку­умные дистилляты.[209стр,1]

5.Управление процессом

Температура процесса гидрокрекинга дистиллятов, а также объемная скорость подачи сырья взаимосвязаны и определяют условия ведения процесса. Изменение одного из указанных параметров или одновре­менное изменение обоих является способом управления процессом гидрокрекинга, т. е. выходом и свойствами получаемых продуктов.

Температура реакции — наиболее важный фактор процесса гидро­крекинга. Величина температуры реакции зависит от происхождение сырья, желаемого качества продуктов и активности катализатора в дан­ный момент. Процесс гидрокрекинга может осуществляться в широком диапазоне температур: от 320 до 460 °С. С ростом температуры увеличи­вается скорость реакций деструкции углеводородов, что приводит к повышению степени превращения сырья в легкие продукты. При перера­ботке нефтяных дистиллятов температура реакции составляет обычно от 350 до 420 °С и лишь в отдельных случаях процесс проводят при темпера­туре выше 420 °С (в сырье высокое содержание азота).

Высокая температура реакции значительно снижает селективности процесса, в результате чего возрастает выход газов. Вместе с ростом температуры реакции уменьшается соотношение содержания изопарафиновых и н-парафиновых углеводородов в продуктах реакции и повы­шается расход водорода.

При высоких температурах (от 400 до 420 °С) значительно выше выход легких и газообразных продуктов и расход водорода, чем при низких температурах (от 360 до 380 °С). Поэтому наиболее целесообразно прово­дить процесс при возможно низкой температуре реакции. Понижение температуры при гидрокрекинге возможно в случае переработки отно­сительно легких дистиллятов в присутствии активных катализаторов сильной расщепляющей способностью (например, на цеолитсодержащих катализаторах). Для осуществления низкотемпературного процесса гидрокрекинга желательно предварительное удаление из сырья соеди­нений азота.

Температура реакции гидрокрекинга зависит и от объемной скорости подачи сырья. Понижая объемную скорость, можно проводить процесс при более низкой температуре и достигать требуемой степени превра­щения сырья за счет увеличения времени реагирования. Таким обра­зом, уменьшение объемной скорости подачи сырья позволяет снизить температуру процесса и способствует улучшению селективности про­цесса, повышению выхода целевых продуктов, уменьшению расхода водорода, а также увеличению продолжительности цикла работы катализатора.

Вследствие указанных особенностей большинство современных процессов гидрокрекинга дистиллятного сырья осуществляется при не­высоких значениях объемной скорости подачи сырья от 0,3 до 0,7 ч-1 ,в отдельных случаях от 1,0 до 1,2 ч-1

Катализатор гидрокрекинга за время эксплуатации подвергается дезактивации, что приводит к понижению степени превращения сырья.

На практике для устранения последствий дезактивации катализато­ра и поддержания выхода продуктов на постоянном уровне применяют ступенчатое повышение температуры реакции. Пределы изменения за­висят от начальной температуры: чем она ниже, тем выше может быть этот предел. Таким способом обеспечивается работа катализатора до момента его регенерации или полной замены. Если начальная темпера­тура на выходе из реактора составляет, например, 320 °С, то перед реге­нерацией катализатора она может достигать значений 420 °С, т. е. раз­ница температуры реакции в начале и в конце цикла составляет 100 °С. При высокой начальной температуре возможность повышения темпе­ратуры реакции ограничена от 30 до 50 °С.

В случае использования регенерированных катализаторов повыше­ние конечной температуры процесса по сравнению с начальной проис­ходит быстрее, чем для свежих катализаторов.

Влияние давления на процесс гидрокрекинга имеет очень большое значение. Выше 15 МПа реакции уплотнения молекул и коксообразования, сопровождающиеся блокированием активной поверхности ка­тализаторов углеродистыми отложениями, термодинамически подавля­ются. При давлении выше 30 МПа они обычно прекращаются. Поэтому окислительной регенерации катализаторов в последнем случае не тре­буется, а необходима лишь их замена через 2 года из-за рекристалли­зации. При высоком давлении все реакции, характерные для гидрокре­кинга, протекают стабильно с неизменной интенсивностью, присущей применяемым катализаторам в течение длительного времени. Особен­но существенно интенсифицируется при высоких давлениях гидриро­вание ароматических углеводородов вследствие устранения химических и термодинамических ограничений и облегчения подвода водорода к активной поверхности катализатора.

Известно, что расход водорода в процессах гидрокрекинга при дав­лении выше 15 МПа сильно возрастает из-за интенсифицирования ре­акции гидрирования ароматических углеводородов, особенно полицик­лических. При этом увеличение расхода водорода и утяжеление аппара­туры с повышением давления ведут к удорожанию процесса. Поэтому указанные условия целесообразны лишь при переработке тяжелых и особенно остаточных видов сырья.

При умеренных давлениях - от 5 до 15 МПа коксообразование и постепенное падение активности катализаторов происходят довольно медленно, но все же катализаторы дезактивируются и их необходимо подвергать окислительной регенерации.

Для процесса гидрокрекинга при давлении порядка 5 МПа харак­терна следующая особенность - в присутствии специальных катализа­торов может протекать диспропорционирование водорода, способству­ющее уменьшению расхода водорода. Утяжеление сырья (т.е. повыше­ние содержания в нем металлов, ароматических углеводородов и т.д.) требует повышения давления водорода (от 20 МПа до 30 МПа). При этом кон­центрация водорода в ВСГ должна быть не менее 90 % (об.).

Кроме того, жесткие требования предъявляются и к чистоте подпиточного (свежего) водорода, особенно в процессах, осуществляемых при высоком давлении. Снижение концентрации водорода в подпиточном газе вынуждает обогащать циркулирующий газ путем его отдува из системы; при этом падает эффективность использования водорода, снижается производительность установки, перегружается циркуляци­онный компрессор. В связи с этим практически все действующие уста­новки гидрокрекинга оснащают блоками концентрирования водорода, большинство из которых составляют установки короткоцикловой адсорбции, позволяющие получать газ с 99,5 % (об.) Н2 и выше.

С повышением давления водорода существенно возрастают капи­тальные вложения и эксплуатационные затраты на установке гидрокре­кинга. Снижение давления ниже допустимого для данного вида сырья сокращает цикл работы катализатора и выход целевых продуктов, что приводит к ухудшению экономических показателей работы установки в целом.

В отдельных случаях возможен и вариант гидрокрекинга вакуумных дистиллятов при давлении от 5 МПа до 8 МПа (легкий гидрокрекинг). Однако в этом процессе выход светлых продуктов невелик, суммарный выход бензиновых и дизельных фракций не превышает от 30% до 40 % (мас).

Кратность циркуляции ВСГ. В процессе гидрокрекинга необходимо поддерживать избыток водорода в циркуляционном газе, так как све­жий водород, вводимый совместно с сырьем, интенсивно расходуется в химических реакциях процесса гидрокрекинга. Обеспечение требуемо­го парциального давления водорода в системе достигается путем удале­ния из циркулирующего водородсодержащего газа углеводородных га­зов, сероводорода и аммиака и введения в его состав свежего водорода.

Выбираемая для процесса кратность циркуляции водородсодержа­щего газа зависит от двух факторов: химического расхода водорода в процессе гидрокрекинга и чистоты водородсодержащего газа. Кратность можно рассчитать, если известно количество расходуемого водо­рода в процессе гидрокрекинга (в реакциях гидрокрекинга, гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья), а также содержание водорода в продуктах реакции, выходящих из реактора.

Расход водорода определяют исходя из состава сырья и продуктов ре­акции или по материальному балансу работы установки. На от 0,5 до 3,0 моля продуктов, выходящих из реактора, приходится обычно один моль водо­рода, причем, как правило, процесс гидрокрекинга проводят с учетом бо­лее высокого значения этого показателя (т.е. около 3моль/моль). Зная химический расход водорода в процессе и содержание водорода в сырье и продуктах реакции, вычисляют кратность циркуляции водородсодер­жащего газа.

Выбор небольших значений кратности циркуляции водородсодер­жащего газа (ниже 500 м3/м3) возможен только в случае весьма мягкого процесса гидрокрекинга при малых степенях превращения сырья.

Значения выше 1500 м3/м3 характерны для процесса глубокого гид­рокрекинга тяжелого сырья, например нефтяных остатков, при кото­ром химический расход водорода весьма значителен. В процессе гидрокрекинга дистиллятов кратность циркуляции водородсодержащего газа составляет от 800 до 1200 м3/м3 и обычно от 2 до 4 раза выше химического рас­хода водорода. Значение кратности циркуляции тем выше, чем тяжелее сырье, выше степень его превращения, а также чем легче получаемые продукты.

Увеличение кратности циркуляции водородсодержащего газа приво­дит к росту эксплуатационных затрат в процессе гидрокрекинга из-за необходимости сжатия и нагрева большого потока водородсодержащего газа. Поскольку значительное влияние на величину кратности циркуля­ции оказывает концентрация водорода в газе, необходимо глубоко очи­щать рециркулирующий водородсодержащий газ. Повышение концент­рации водорода от 80 до 90 % (об.) позволяет понизить кратность цирку­ляции такого газа более чем на 20 %, что существенно снижает затраты по эксплуатации установки.

Расход водорода. Уровень расхода водорода в процессе гидрокрекин­га оказывает решающее влияние на эксплуатационные затраты, а также на величину капитальных затрат при строительстве установки. Так, сто­имость установки гидрокрекинга мощностью около 1 млн м3/год, по­требляющей водород в количестве 530м3/м3 сырья, в несколько раз выше стоимости аналогичной установки той же мощности, потребляю­щей 170 м3/м3 водорода. Удельный вес стоимости водорода в эксплуата­ционных затратах по установке составляет в среднем от 40 до 75 %. Пробле­ма снижения расхода водорода имеет решающее значение при оценке эффективности применения процесса гидрокрекинга на нефтеперера­батывающем заводе.

Количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга неф­тяных дистиллятов определяется характером химических реакций, иду­щих в присутствии водорода. В процессе гидрокрекинга эти реакции можно разделить на три группы:

1. собственно реакции гидрокрекинга;
2. реакции гидрирования ароматических углеводородов;
3. реакции гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья.

 Расход водорода тем выше, чем выше степень превращения сырья,точнее - чем выше отношение молекулярной массы сырья к молеку­лярной массе продуктов реакции.

В случае использования сырья с высоким содержанием парафино­вых углеводородов на каждый моль сырья требуется от 2 до 6 моля водорода (в зависимости от характера сырья и глубины превращения).

Особенно высокое потребление водорода происходит в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. На один моль би- и трициклических ароматических углеводородов для их полного гидрирова­ния (без гидрокрекинга) требуется соответственно 5 и 7 молей водоро­да, поэтому стоимость эксплуатационных затрат при переработке высокоароматизированного сырья очень высока.

При гидрокрекинге ароматизированного сырья большое значе­ние имеет глубина реакции гидрирования ароматических углеводородов. Наиболее желательна реакция частичного гидрирования таких углеводородов до алкилароматических, из которых при реакции гид­рокрекинга затем получаются моноциклические ароматические угле­водороды.

Следовательно, расход водорода в процессе гидрокрекинга возраста­ет с ростом содержания серы и азота в сырье. Поскольку в ходе процес­са удаляется свыше 90 % серы, расход водорода на эту реакцию значи­телен и составляет существенную долю (около 10 %) в общем расходе водорода при гидрокрекинге.

Содержание азота в сырье в несколько раз меньше и не оказывает значительного влияния на расход водорода в процессе гидрокрекинга. Обычно количество водорода, расходуемого на гидрирование соедине­ний азота, составляет от 1,7 м3/м3 от 5,0 м3/м3 сырья (около 1 % от общего расхода водорода в этом процессе).

Количество расходуемого водорода, как было сказано ранее, можно рассчитать на основании химического состава сырья и продуктов реак­ции или определить из общего материального баланса гидрокрекинга данного сырья. Так, установлено, что расход водорода возрастает с по­вышением плотности сырья и глубины его превращения. Увеличение плотности сырья на 0,1 г/см3 при одинаковой степени его превращения приводит более чем к двукратному росту расхода водорода.

Низкий расход водорода характерен для процесса гидрокрекинга, проводимого в мягких условиях, в которых в качестве целевых продук­тов получаются средние и тяжелые дистилляты.

Тепловой эффект. Величина теплового эффекта процесса гидрокре­кинга определяется соотношением реакций гидрирования и расщепле­ния. Как правило, отрицательный тепловой эффект реакций расщепле­ния компенсируется положительным тепловым эффектом реакций гид­рирования. Естественно, экзотермический тепловой эффект суммарно­го процесса тем больше, чем выше глубина гидрокрекинга.

Теплота реакции гидрокрекинга фракции от 350 до 500 °С сернистой парафинистой нефти при разной глубине превращения приведена ниже:

Теплота реакции, кДж/кг 396 297 45

Выход продуктов, % (мае.) от сырья:

газ 17,1 10,0 -

бензин 51,0 15,4 4,0

дизельное топливо 5,4 66,9 16,0

. остаток (>350° С) 8,3 7,9 80,0

При аппаратурном оформлении процесса обычно предусматривает­ся возможность отвода избыточной теплоты из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным катализатором последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).[211 стр.,1]

6. Выбор типа установки.

Гидрогенизационные процессы в нефтеперерабатывающей промышленности применяются во все возрастающем объеме. Широкое развитие их обусловлено в основном повышением требований к качеству вырабатываемых нефтепродуктов и значительным объемом сернистых и высокосернистых нефтей, поступающих на переработку. В связи с этим постоянно находятся решения усовершенствования технологических схем и научный потенциал, по вопросам гидрогенизационных процессов, развивается в геометрической прогрессии.

В настоящее время существует много различных схем и типов установок, на которых осуществляются гидрогенизационные процессы. Системы гидрогенизационных установок, по состоянию катализатора можно разделить на две группы: системы, где катализатор в реакторе находится в неподвижном состоянии в одном или нескольких слоях, и системы с движущемся катализатором. Ко второй группе можно отнести следующие установки: где катализатор находится в псевдосжиженном состоянии, в виде колойдной суспензии.

По способу регенерации катализатора различают нерегенеративные и регенеративные установки. Регенеративные установки делятся на процессы с непрерывной и периодической регенерацией катализатора.

Технологически гидрогенизационные процессы могут оформляться в одну и несколько ступеней. В зависимости от назначения процесса, а также качества перерабатываемого сырья и конечной цели, гидрогенизационные процессы имеют 1-3 ступени. Обычно две ступени нужны для тех процессов гидрокрекинга, где в качестве сырья используют более тяжелое нефтяное сырье, или тех процессов, цель которых максимальное получение более легких продуктов. Схемы установок имеющие наибольшее значение в нефтехимической промышленности приведены ниже.

Гидрокрекинг на циркулирующем катализаторе.

Гидрокрекинг при высоком давлении дорог, поэтому стремление провести процесс при более низком давлении является закономерным. Решение данного вопроса является схема гидрокрекинга на циркулирующем катализаторе. Гидрокрекинг под невысоким давлением в циркулирующем катализаторе возможен благодаря поддержанию активности катализатора в движущемся или кипящем слое путем непрерывной окислительной регенерации.

В зависимости от исходного сырья, поступающего на гидрокрекинг, заданной глубины переработки и требуемого ассортимента товарных продуктов, процесс проводят без или с применение рециркулята и может быть направлен в основном на получение моторных топлив или на одновременную выработку малосернистых топлив, не содержащих ванадия и других микропримесей, для газотурбинных и кательных установок.

Недостатком данного процесса является значительный износ дорогостоящего катализатора, огромные затраты на создание движущего слоя катализатора, что приводит к удорожанию данного процесса, по сравнению с остальными технологическими схемами.

Процесс Изомакс. Этот процесс является разновидностью процесса Изокрекинг и Ломакс. Данный процесс был разработан в 1963 году, после этого Изомакс продолжал совершенствоваться, в настоящее время данный процесс имеет широкое распространение в нефтеперерабатывающей промышленности. На рисунке 2 приведена принципиальная схема одноступенчатого процесса Изомакс. В качестве исходного сырья обычно используются тяжелые газойли, у некоторых видов сырья температура конца кипения достигает 593°С и сырье обычно содержит значительное количество металлов. Показатели работы установки, а также режим во многом зависит от перерабатываемого сырья.

Фирма Chevron Research разработала процесс гидрообессеревания тяжелого сырья на двухступенчатых установках гидрокрекинга типа Изомакс путем разделения мазута на вакуумный газойль и остаток и их раздельного гидрокрекинга в оптимальных условиях. Процесс дает значительные выгоды по сравнению с гидрокрекингом всего мазута, главным образом за счет снижения на 35% расхода водорода. Техническая возможность обессеривания таким образом остатка была проведена длительными пробегами пилотной установки на остатке легкой аравийской нефти и нефтей других классов.

 Гидрокрекинг на стационарном слое катализатора.

В зависимости от состава исходного сырья, назначения процесса и применяемых катализаторов установки гидрокрекинга могут быть разделены на 3 основные группы:

1. одноступенчатые одностадийные;
2. одноступенчатые двухстадийные;
3. двухступенчатые.

Схема гидрокрекинга одноступенчатая одностадийная.

Наиболее простая технология, характеризующаяся наименьшими капитальными и эксплуатационными затратами и представляет собой однократный проход сырья через одну ступень превращения в реакторе Р-1 с

 С4 и легче

 водород

КЦ-1

 изопентан

К-1

 бензин

К-2

П-1

Р-1

Т-1

С-1

Рисунок 2 – Принципиальная схема однаступенчатого процесса Изомакс.

последующим разделением ГПС в сепараторе высокого давления С-1, сепараторе низкого давления С-2. Далее жидкий гидрогенизат из сепаратора С-2 проходит стабилизацию в колонне К-1, а затем поступает в основную фракционирующую колонну К-2.

Широкая бензиновая фракция нк-180 °C проходит вторичную ректификацию в колонне К-3. Данная схема предпочтительна, когда остаток предполагается использовать как сырьё каткрекинга, пиролиза или для производства высокоиндексных базовых масел. Тем не менее такой вариант обеспечивает конверсию сырья на уровне от 50 до 80 % ( с применением современных катализаторов) с высокой селективностью по средним дистиллятам. Принципиальная технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 3.

Схема гидрокрекинга одноступенчатая двухстадийная.

Данная схема характеризуется практически полной конверсией сырья в светлые фракции. Она отличается от первого варианта рециркуляцией остатка >360 °C из куба колонны К-2 на вторую стадию (этой же ступени) гидрокрекинга

С3-С4

С1-С2

С-2

С-1

Р-1

К-1

ЦК-1

К-3

К-2

П-1

Х-1

Т-1

>360 °C

240-360 °C

180-240 °C

120-180 °C

нк-70 °C

Промывная вода

ВГО

ВСГ

70-180 °C

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема одноступенчатого дностадийного процесса гидрокрекинга.

в реактор Р-2. Схема предполагает наличие двух последовательных реакторов, в первом из которых происходит предварительная гидроочистка сырья, которое затем поступает во второй реактор, где осуществляютя реакции крекинга. Конверсия сырья при работе по такой схеме может достигать практически 100 %. Преимущество данной схемы перед предыдущей бóльшая гибкость в работе, более высокие выходы лёгких фракций. В то же время установки данного типа позволяют иметь более высокую пропускную способность по сырью. Недостаток–увеличение стоимости установки и эксплуатационных затрат ( в связи с увеличением затрат на компримирование ВСГ, на циркуляцию и регенерацию раствора моноэтаноламина, на рециркуляцию не превращенного остатка первой стадии). Величина конверсии за проход составляет от 50% до 70 %. Принципиальная технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 3.

Схема гидрокрекинга двухступенчатая.

Схема характеризуется максимальной гибкостью, а также наибольшей величиной капитальных и эксплуатационных затрат. Схема является наиболее

Р-2

Т-2

Т-1

П-1

Х-1

К-3

К-2

К-1

Р-1

С-2

С-1

ЦК-1

нк-70 °C

Св. ВСГ

240-360 °C

180-240 °C

120-180 °C

70-180 °C

С3-С4

С1-С2

Промывная вода

ВГО

ЦВСГ

Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема одноступенчатого двухстадийного процесса гидрокрекинга.

предпочтительной в случае использования тяжёлого сырья или сырья с высоким содержанием гетероатомных соединений. Наиболее целесообразной UOP считает данную схему для крупных НПЗ. Особенностью данной схемы является то, что остаток после первой ступени ( в которой имеется два последовательных реактора гидроочистки и гидрокрекинга) направляется в реактор второй ступени Р-3. Конверсия на первой ступени составляет от 50% до 70 %, общая конверсия приближается к 100 %,причём в случае необходимости остаток можно не направлять на рециркуляцию. Сравнительно невысокая конверсия на первой стадии позволяет повысить селективность процесса по средним дистиллятам Принципиальная технологическая схема данного процесса представлена на рисунке 4.

Технологические схемы представленные компанией Chevron Lummus Global LLC.

Сегодня нефтепереработчикам необходимо перерабатывать значительно более сложные виды сырья и продукты должны удовлетворять более высокие требования по качеству при ограниченном бюджете. Низкие капиталовложения в сочетании с растущей сложностью сырья представляют собой сложную обстановку для технологических инноваций. Другими требованиями, стимулирующими инновационные технологические улучшения, являются:

1. Меньшее количество единиц оборудования (более простые процессы).
2. Минимальное потребление водорода.
3. Меньший объем катализаторов и снижение давления с применением новых каталитических систем с более высокой активностью.
4. Возможности для интеграции различных гидроперерабатывающих установок.
5. Большое количество возможностей для модернизации (по производительности, конверсии, сырью).

Компания СLG ответила на нужды нефтепереработчиков в сложной экономической обстановке путем разработки и внедрения в производство ряда новых технологических схем. Новые технологические схемы включают:

1. Изменения в одноступенчатом однопроходном процессе Шеврона (SSОТ)
2. Получение высококачественных продуктов при умеренной конверсии
3. Вариации двухступенчатой схемы с рециркуляцией (ТSREC) Шеврона
4. Интеграционная конверсия остатков и гидрокрекинга.
5. Исследование вариантов с целью увеличения производительности установки при минимальных капитальных затратах.

Компания Шеврон Луммус Глобал разработала несколько технологических схем для совместной переработки средних дистиллятов в одном и том же контуре высокого давления с установкой гидрокрекинга. Если вакуумный газойль перерабатывается вместе со средними дистиллятами (атмосферным газойлем) в одной реакционной зоне, то имеет место неблагоприятная среда для обоих сырьевых потоков, что приводит к более высоким используемым температурам, сниженной селективности и более высокому потреблению водорода. Некоторое количество средних дистиллятов было бы гидрокрекировано в бензин и более легкие углеводороды.

В представленной схеме есть две реакционные зоны. Зона гидрокрекинга(SSOT) предшествует зоне гидроочистки. Сырьевые средние

ЦВСГ

ВГО

Промывная вода

С1-С2

С3-С4

120-180 °C

180-240 °C

240-360 °C

Св. ВСГ

Cвежий ВСГ

П-1

Т-1

Т-2

ЦК-1

Х-1

С-1

С-2

К-1

ЦК-1

Р-3

Р-1

Р-2

К-2

К-3

Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема двухступенчатого процесса гидрокрекинга.

дистилляты направляются в зону гидроочистки вместе с продуктами гидрокрекинга. В зависимости от производительности, зона гидрокрекинга и зона гидроочистки могут быть скомбинированы в одном реакторе. Эту схему называют Схемой с раздельным вводом сырья. Эта схема является идеальной для комбинирования одноступенчатого однопроходного процесса (SSOT) с умеренной или высокой конверсией и гидроочистки среднихдистиллятов. Первая промышленная установка CLG по этому варианту лицензирована компанией Бритиш Петролеум для НПЗ в Булвер Айленд.[6]

Заключение

Изучена история развития процесса гидрокрекинга и перспектива его развития. Проведен анализ химизма данного процесса, выявлены кинетические зависимости протекающих реакций. Изучили и сравнили различные типы калатизаторов, в зависимости от целевого назначения установки и поступаемого сырья.

 Проанализировали сырье для данной установки, его возможный состав, влияние состава сырья на технологию процесса, качество получаемой продукции. Рассмотрели влияние температуры, давления, кратности циркуляции водорода на условия его проведения.

Изучили эволюцию развития технологии процесса гидрокрекинга и выбор наиболее оптимальных параметров в зависимости от требований к получаемой продукции. Наиболее совершенна установка двухступенчатого процесса гидрокрекинга, так как она характеризуется максимальной гибкостью к требованиям по качеству сырья и высокой общей конверсией, однако, у данной технологической схемы есть недостатки: высокие капитальные и эксплуатационные затраты, также использование данной установки целесообразно только на крупных НПЗ.

Список используемых источников

1. Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть вторая. Деструктивные процессы. Учебное пособие / В. М. Капустин,

А. А. Гуреев- М.: КолосС, 2008.- 334 с.: ил./

2.Гидрокрекинг и гидроочистка. [Электронный ресурс режим доступа].- Режим доступа: http://www.tehnoinfa.ru/pererabotkaneftiigaza/28.html.

3.Гидрокрекинг. [Электронный ресурс режим доступа].- Режим доступа: http://e-him.ru/?page=dynamic&section=15&article=51.

4.Научно-технический портал. [Электронный ресурс режим доступа].- Режим доступа: http://www.ntpo.com/patents\_fuel/fuel\_2/fuel\_79.shtml.

5.Технология переработки нефти и газа. [Электронный ресурс режим доступа].- Режим доступа: http://www.neftelib.ru/neft-slovar-list/g/199/index.shtml.

6. Нефтегазовая промышленность. [Электронный ресурс режим доступа].- Режим доступа:http://www.cattracker.ru/index.php?page=hydrocracking