



Химическая технология топлива и углеродных материалов

Лекция № 3

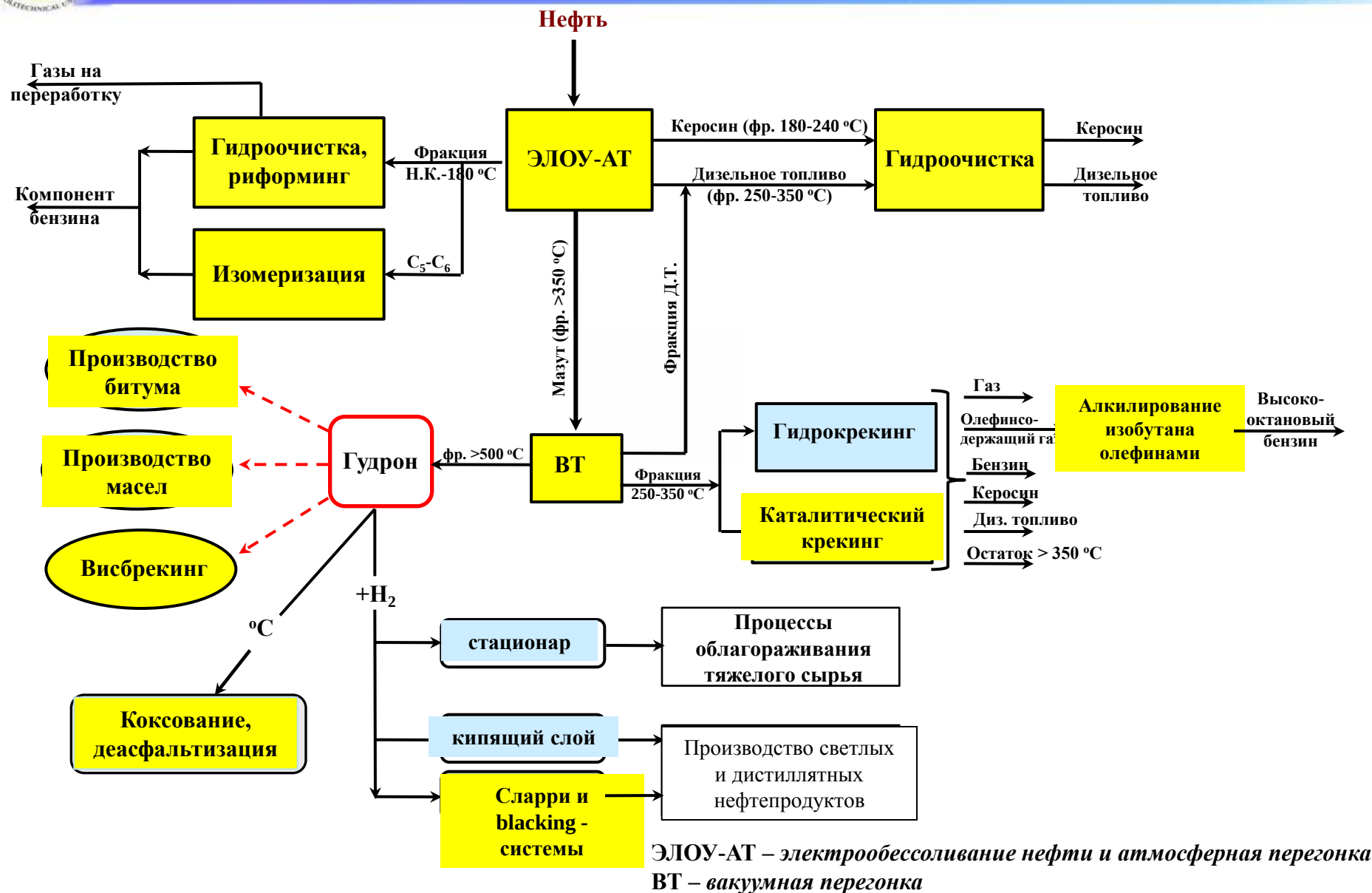
Гидрокрекинг

Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.

Разработчик лекционного материала – к.т.н.,
доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.



Поточная схема завода с глубокой переработкой сернистой нефти





Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

1. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

а) каталитическая ароматизация прямогонных бензинов

(**каталитический риформинг**);

б) **каталитическая изомеризация** легких (C_5-C_6) алканов.

2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

а) **гидроочистка** топливных фракций;

б) **гидрообессеривание** высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

а) **селективный гидрокрекинг** нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;



Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

б) **легкий гидрокрекинг**

- вакуумных газойлей для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;
- низкооктановых бензинов для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

в) **глубокий гидрокрекинг** дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;

4. **Специальные** процессы гидрирования и облагораживания нефтяных фракций:

а) **гидродеароматизация** реактивных топлив и масляных дистиллятов;

б) **гидрирование алкенов** с целью повышения окислительной стойкости нефтяных фракций;

Распространение ГК-процессов обусловлено следующими причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов и предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга);
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти;



Гидрокрекинг

Варианты:

- ГК бензиновых фракций – продукты: СУГ, и-бутановые и и-пентановые УВ для НХ;
- ГК средних дистиллятов (в т.ч. вторичных) – продукты: бензины и реактивные топлива – фактически, *гидродеароматизация*;
- ГК атмосферных и вакуумных газойлей, газойлей вторичных процессов – продукты: бензины, реактивные и ДТ – **конверсия более 50 %**;
- ЛГК вакуумного газойля (продукты – обессеренные ДТ, сырье для КК) – **конверсия 10-50 %**;
- Специальные технологии:
 - Селективный ГК (*гидродепарафинизация*, цель – крекинг только н-парафинов, применяются *морденит, эрионит*);
 - Гидродеароматизация керосиновых фракций (продукты – реактивные топлива);
 - ГК масляных дистиллятов и деасфальтизатов (продукты – высокоиндексные базовые масла);

Отдельно можно выделить:

- ГК ТНО (т.н. *гидропереработка*) – продукты: реактивные, ДТ, смазочные масла, малосернистые КТ;

Общемировые мощности – более 215 млн. т сырья в год.



Гидрокрекинг

Предпосылки:

- Высокий спрос на топливные нефтепродукты;
- Доступность H_2 с процесса каталитического риформинга;
- Ужесточение экологических норм (в отношении S и ароматики);

Преимущества:

- Высокая гибкость процесса/приспосабливаемость под структуру спроса;
- Лучший баланс между производством бензина и средних дистиллятов;
- Большой выход бензиновых фракций;
- Высокое ОЧ и низкая чувствительность бензина;
- Высокое содержание изобутана;
- Удачно сочетается с каткрекингом при переработке тяжелого сырья;
- Заметное увеличение выхода реактивных топлив;

Типичное сырье:

- Газойли каткрекинга (*плохо крекирующиеся УВ*);
 - Газойли коксования (*узкие*);
 - Вакуумные газойли (*узкие*);
- + (*редко*) среднедистиллятные фракции – требуют доочистки и гидрирования АрУВ.



Гидрокрекинг

Типичное сырье и продукты:

Сырье	Продукты
Керосин	Бензиновые фракции
Прямогонные дизельные фракции	Бензиновые фракции или реактивное топливо
Атмосферный газойль	Бензиновые фракции или реактивное топливо или дизельное топливо
Вакуумный газойль	Бензиновые фракции или реактивное топливо или дизельное топливо или смазочные масла
Легкий газойль КК	Бензиновые фракции
Тяжелый газойль КК	Бензиновые фракции или дистилляты
Легкий газойль коксования	Бензиновые фракции или дистилляты
Тяжелый газойль коксования	Бензиновые фракции или дистилляты



Гидрокрекинг

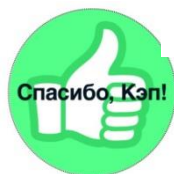
Реакции:

Гидрокрекинг – это крекинг, совмещенный с гидрированием – все реакции, протекающие через промежуточное образование олефинов затруднены:

Исходные углеводороды	Реакция	Образующиеся углеводороды
Парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые моноциклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны $C_6—C_8$ и низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые бициклические	То же	То же
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование	Алкилароматические $C_8—C_9$, низкокипящие изопарафиновые и нафтеновые
Нафтенoarоматические	Раскрытие кольца	То же
Полициклические	Гидрирование	»
Олефины	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Низкокипящие парафиновые изостроения

Глубина превращения:

Алканы > нафены > ар



Продукты ГК менее ароматизированы, чем продукты КК, практически полностью отсутствует кокс



Гидрокрекинг

Катализаторы полифункциональные:

- **Металлический компонент** (реакции гидрирования-дегидрирования) – Pt, Pd, W, Ni, Co, Mo (+ Re, Rh, Ir) в восстановленной, оксидной или сульфидной формах;
 - **Кислотный компонент** (реакции крекинга и изомеризации) – цеолиты, алюмосиликаты, оксид алюминия (+ галогены);
 - **Связывающий компонент** (механическая прочность и пористая структура) – кислотные компоненты, оксиды кремния, титана, циркония, магния.
- + Ситовой эффект (цеолиты – *селективный гидрокрекинг*).

Особенности отравления катализатора и соответствующей подготовки сырья:

- Катализаторные яды – Me (2 г/т), сера, кислород, азот (0,12 %), вода;
- Циркуляция водорода продлевает срок службы катализатора;
- Присутствие H_2S в малых концентрациях подавляет гидрирование: *хорошо* для БФ, *плохо* для реактивных топлив;
- Предварительная гидроочистка или деметаллизация сырья (в *защитных реакторах*) – используют модифицированный катализатор ГК (Co-Mo, Al-Si);
- Повышение температуры процесса для компенсации дезактивации снижает селективность;
- Срок службы одной загрузки катализатора – 2-4 года – необратимо откладываются кокс и Me;



Гидрокрекинг

Температура:

- Прирост t на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ удваивает скорость основных реакций, **НО** глубина превращения повышается не так значительно;
- $360\text{-}440\text{ }^{\circ}\text{C}$, постепенное повышение по мере падения активности катализатора - $0,05\text{-}0,1\text{ }^{\circ}\text{C/сут}$;
- однако с ростом температуры падает селективность – увеличивается выход газов, падает выход БФ;
- Тепловой эффект положителен (**гидрирование** преобладает над **крекингом**) – требуется отвод тепла;

Тип реакции	Тепловой эффект, кДж на 1 м^3 поглощенного H_2
Обессеривание	2360
Деазотирование	2640-2950
Гидрирование олефинов	5510
Насыщение ароматики	1570-3150
Гидрокрекинг	1970

Теплота ГК фракции $350\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ сернистой парафинистой нефти при разной глубине превращения				
Выход продуктов, %				Теплота процесса
Газ	Бензин	Дизельное Т.	Остаток $500_{+}\text{ }^{\circ}\text{C}$	кДж/кг
17,1	51,0	25,4	8,3	369,0
10,0	15,4	66,9	7,9	297,0
-	4,0	16,0	80,0	45,0



Гидрокрекинг

Давление:

- Чем больше Me в катализаторе, тем сильнее зависимость от давления (гидрирующая способность водорода);
- С ростом давления возрастает **скорость** и **глубина** ГК – растет парциальное давление H_2 ;
- Минимально допустимое давление зависит от минимальной активности катализатора и «тяжести» сырья ГК;

Фракция	Легкие газойли	Вакуумные дистилляты (наиболее распространенный)	ТНО
Давление, МПа	5-9	15-17	18-20
Относительная стоимость	1	1,5-1,8	2,3-3,2

ОСПС:

- Поддерживают малой, чтобы время контакта было высоким, а конверсия сырья максимальной, т.к. температура процесса максимально низка, – $0,3-0,7\text{ ч}^{-1}$.

Кратность циркуляции ВСГ:

-800-2000 $\text{м}^3/\text{м}^3$

Расход H_2 :

- Тем выше, чем тяжелее сырье и легче продукты ГК;

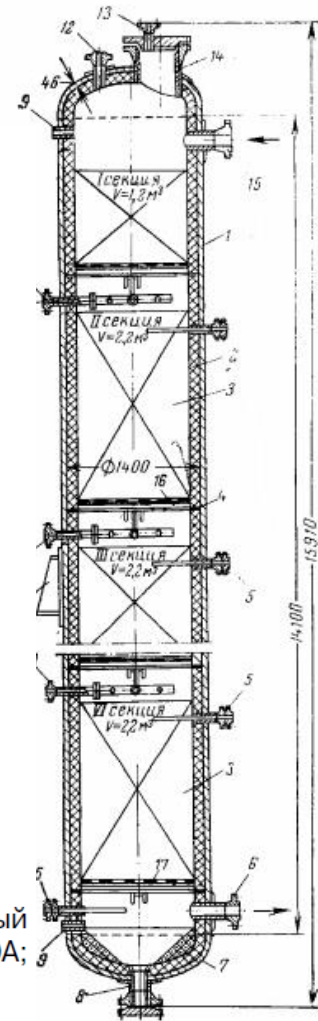


Рис. 8.15. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля:
I — сырье; II — ВСГ; III — дизельное топливо; IV — легкий бензин; V — тяжелый бензин; VI — тяжелый газойль; VII — углеводородные газы на ГФУ; VIII — газы отдува; IX — регенерированный раствор МЭА; X — раствор МЭА на регенерацию; XI — водяной пар

- Реактор многослойный (до 5 слоев) с промежуточным вводом квенчинга (ВСГ), перепад температур по слою – не более 25°C;
- Как правило, две параллельно работающие секции;
- Мощность одноступенчатого процесса – до 1 млн.т/год по ДТ или до 0,63 млн.т/год по реактивному топливу;
- Высота реактора – 15-20 м, внутренний диаметр – 2-3 м, масса – 500-700 т;



Гидрокрекинг вакуумных дистиллятов

Характеристики процессов получения средних дистиллятов при 1- и 2-ступенчатых вариантах ГКВД

Показатели	Вид топлива			
	Дизельное		Реактивное	
	1-ст. ГК	2-ст. ГК	1-ст. ГК	2-ст. ГК
Сырье: плотность, г/см ³	0,905	0,909	0,894	0,909
н.к.-к.к.	282-494	350-500	250-463	350-500
Содержание: S, % мас.	2,75	2,55	1,8	2,55
N, ppm	940	695	1000	695
Выход на сырье, %: H ₂ S	3,03	2,2	2,03	2,2
C ₁ +C ₂	0,4	0,58	1,47	0,6
C ₃ +C ₄	0,79	3,4	4,1	3,77
Легкий бензин	1,28	7,48	9,1	14,09
Тяжелый бензин	8,53	12,44	13,5	16,92
Реактивное топливо	-	-	73,33	60,52
Дизельное топливо	88,03	75,36	-	-
ИТОГО:	102,06	101,46	103,53	103,1
Расход H₂, м³/т	231	282	211	341
РТ: плотность, г/см ³	-	-	0,788	0,795
Температура застывания, °C	-	-	-55	-60
Высота некопт. пламени, мм	-	-	27	25
ДТ: плотность, г/см ³	0,842	0,82	-	-
Цетановое число	54	58	-	-
Температура застывания, °C	-18	-30	-	-
Содержание S, ppm	100	10	-	-

Двухступенчатый гидрокрекинг

1-ступенч.

Для получения максимального кол-ва ДТ или РТ;
Для получения максимального кол-ва БФ требуется рецикл остатка;

2-ступенч.

При ухудшении качества сырья;
Выход ДТ и РТ меньше, выход БФ выше(!);
Большая гибкость, «всеядность»;

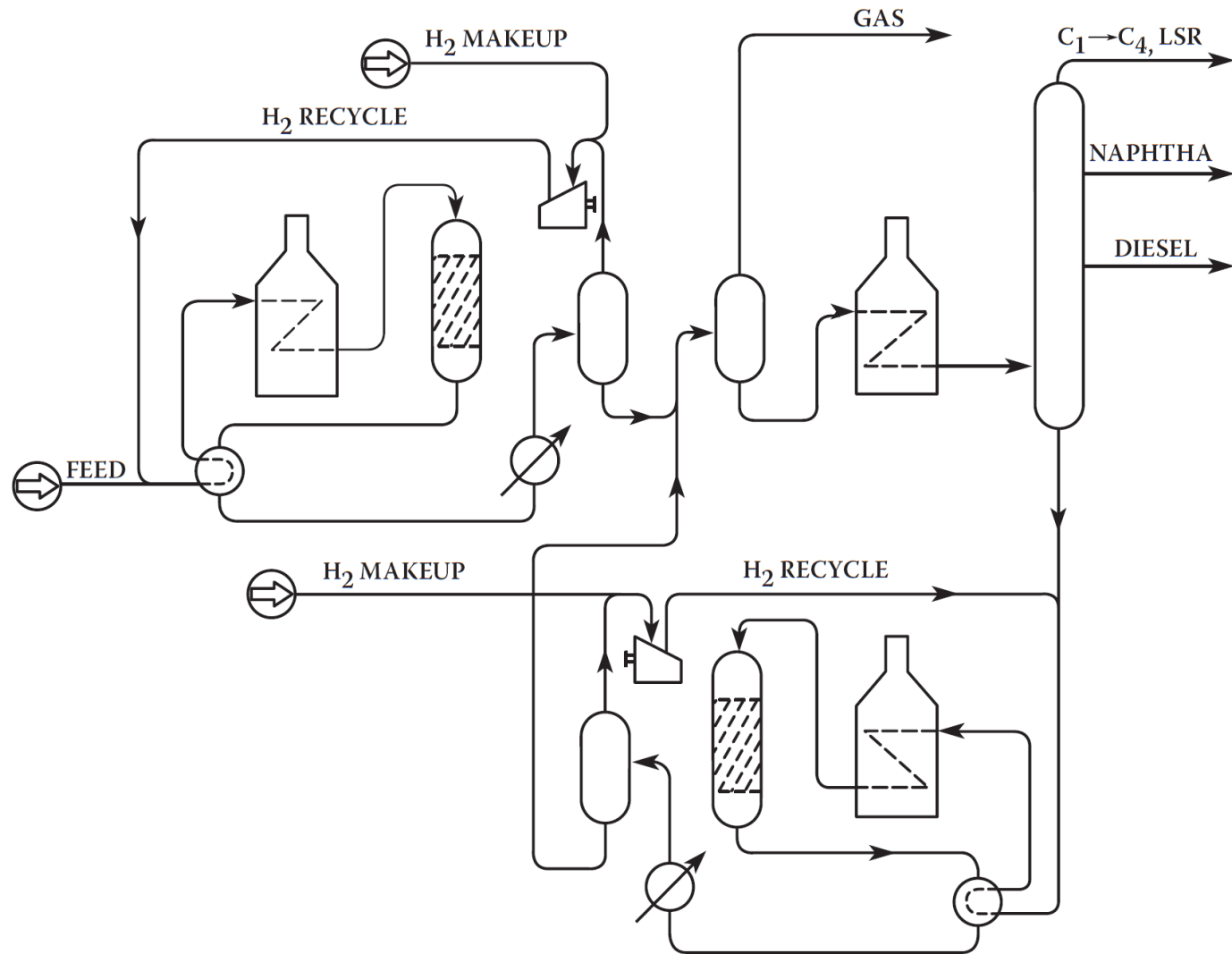


FIGURE 7.2 Two-stage hydrocracker.

Гидрокрекинг

Hydrocracker Reactors



Гидрокрекинг

