

5 Гидрокаталитические процессы переработки нефтяного сырья

5.1 Классификация, назначение гидрокаталитических процессов нефтепереработки.

5.2 Каталитический риформинг.

5.3 Каталитическая изомеризация лёгких алканов.

5.4 Гидроочистка нефтяных фракций.

5.5 Гидрокрекинг нефтяного сырья.

5.6 Гидродеароматизация керосиновых фракций.

5.4 Гидроочистка нефтяных фракций

Цели гидрокаталитических процессов: моторные топлива подвергают гидроочистки с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования алкенов, тем самым улучшая их эксплуатационные характеристики. В частности, гидроочистка (ГО) позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями. В результате гидроочистки вакуумного газойля - сырья каталитического крекинга - повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Гидрогенолиз гетероорганических соединений в процессах гидроочистки происходит в результате разрыва связей C-S, C-N, C-O и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойной связи у углеводородной части молекул нефтяного сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде H_2S , NH_3 , и H_2O . Содержащиеся в сырье непредельные углеводороды гидрируются до предельных алканов. В зависимости от условий процессов возможны частичное гидрирование и гидрокрекинг полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых углеводородов. Металлорганические соединения сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе.

Реакции гидрогенолиза всех гетероорганических соединений являются термодинамически низкотемпературными. Давление не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций или благоприятствует образованию продуктов гидрогенолиза.

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;

3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Сырьем процессов гидроочистки являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла, содержащие серу, азот и алкены. Содержание гетероатомных углеводородов в сырье колеблется весьма значительно в зависимости от фракционного и химического составов дистиллятов. По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиболее термостабильных в отношении гидрогенолиза гетероорганических соединений. В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гидрогенизатах снижаются по мере утяжеления сырья.

Расход водорода на гидроочистку также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Объемная скорость сырья, температура и давление влияют на скорость и глубину гидрогенолиза гетеропримесей в газофазных процессах гидроочистки топливных фракций в полном соответствии с химической кинетикой. Требуемая применительно к дизельным топливам глубина гидроочистки 90 – 93 % достигается при объемной скорости 4 ч^{-1} , давление 4 МПа и температура 350–380 °С. При температуре $>420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за ускорения реакций гидрокрекинга возрастает выход газов и легких углеводородов, увеличиваются коксообразование и расход водорода. Для каждого вида сырья и катализатора существует свой оптимальный интервал режимных параметров. Сырье, выкипающее при температуре выше 350 °С, находится при гидроочистке в основном в жидкой фазе, и повышение давления увеличивает скорость реакций более значительно, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивают в пределах до 7-8 МПа.

Парциальное давление водорода и кратность циркуляции ВСГ. При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ, и концентрация в нем водорода, составляющая в промышленных условиях от 60 до 90 % об. Чем больше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Кратность циркуляции ВСГ влияет также на долю испаряющегося сырья и продолжительность контакта сырья с катализатором. Хотя реакции гидрогенолиза гетероорганических соединений экзотермичны, процессы гидроочистки топливных фракций проводят обычно в адиабатическом реакторе без отвода тепла реакций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С.

В реакторах установок гидроочистки и гидрокрекинга высококипящих фракций с повышенным содержанием гетеропримесей предусматривается отвод тепла реакций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устройства между слоями катализатора.

Регенерация катализатора. В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения

на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава катализатора *применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации*. Цеолитсодержащие катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга нельзя подвергать паровоздушной регенерации. Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 530 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса. Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесью поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

Промышленные установки гидроочистки нефтяного сырья включают блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, стабилизации гидрогенизата, компрессорный.

Установки гидрокрекинга имеют дополнительно фракционирующую колонну. Установки имеют много общего по аппаратному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов. Установки предварительной гидроочистки бензинов - сырья каталитического риформинга - различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции - «на проток».

Основным аппаратом установок гидроочистки является реактор со стационарным слоем катализатора.

Гидроочистка прямогонных бензиновых фракций осуществляют на секциях ГО установок каталитического риформинга или комбинированных установок. *Гидроочистка вакуумного газойля* 350–500 °С не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании, аналогичном применяемым для *гидроочистки дизельных топлив*: давление 4–5 МПа, температура 360–410 °С, объемная скорость подачи сырья 1–1,5 ч⁻¹; глубина обессеривания достигается 89–94 %; содержание азота снижается на 20–30 %, металлов - на 75–85 %, а коксуемость - на 65–70 %. *Гидроочистку тяжёлых дистиллятов* деструктивных процессов (коксования, висбрекинга) обычно проводят в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %.

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой является *облагораживание* (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) и *каталитическая переработка* (каталитический крекинг, гидрокрекинг) *нефтяных остатков – гудронов и мазутов*, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20–55 %. Трудности, которые возникают при разработке таких процессов, связаны с явлением необратимого отравления катализаторов металлоорганическими соединениями сырья. Наиболее важными из показателей качества нефтяных остатков как сырья для каталитических процессов их облагораживания и переработки являются

содержание металлов (определяющее степень дезактивации катализатора и его расход) и коксуемость (обуславливающая нагрузку регенераторов каталитического крекинга или расход водорода в гидрогенизационных процессах).

Для переработке *мазотов* в малосернистое котельное топливо реализуются методы «непрямого гидрообессеривания»:

- вакуумная (или глубоковакуумная) перегонка мазута с последующим гидрообессериванием вакуумного (глубоковакуумного) газойля и смешение последнего с гудроном (содержание серы в котельном топливе 1,4–1,8 %);

- вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим обессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и смешение их с остатком деасфальтизации (содержание серы в котельном топливе 0,4–1,4 %);

- вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим гидрообессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и их смешением (содержание серы в котельном топливе составит 0,2–0,3 %), остаток деасфальтизации подвергается газификации или отдельной переработки с получением битумов, пеков, связующих, топливного кокса и т.д.

Современные зарубежные *промышленные установки гидрообессеривания нефтяных остатков* различаются между собой в основном схемами реакторных блоков и по этому признаку их можно подразделить на следующие варианты:

- 1) гидрообессеривание в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых металлоёмких катализаторов и затем – катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

- 2) гидрообессеривание в двух- и более ступенчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) реактор предназначен для демеаллизации и деасфальтизации сырья на дешёвых металлоёмких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) – для гидрообессеривания демеаллизированного сырья;

- 3) гидрообессеривание в реакторе с трёхфазным псевдооживленным слоем катализатора. Псевдооживленный слой позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим регенерирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счёт непрерывного вывода из реактора части катализатора и замены его свежим или регенерированным.

Контрольные вопросы

1. Химизм гидрогенолиза серу-, азот- и кислородосодержащих гетероорганических соединений нефтяного сырья.

2. Требования к катализаторам к катализаторам гидрогенизационных процессов.

3. Влияние технологических параметров на глубину гидрогенолиза нефтяного сырья.
4. Разновидности промышленных процессов гидрооблагораживания по способу: а) подачи ВСГ; б) сепарации ВСГ. Их достоинства и недостатки.
5. Регенерация катализаторов гидрогенизационных процессов.
6. Регенерация насыщенных растворов этаноламина.
7. Перечислить типы отечественных установок гидрооблагораживания нефтяного сырья.
8. Режимные параметры и материальный баланс установки гидроочистки дизельного топлива.
9. Принципиальная технологическая установка гидроочистки дизельного топлива.
10. Режимные параметры гидрообессеривания вакуумного газойля.

5.5 Гидрокрекинг нефтяного сырья

В современной нефтепереработке освоены *типы* промышленных процессов *гидрокрекинга*:

- 1) *гидрокрекинг бензиновых фракций* с целью получения легких изоалкановых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;
- 2) *селективный гидрокрекинг бензинов* с целью повышения ОЧ, реактивных топлив и дизельных топлив с целью понижения их температуры застывания;
- 3) *гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга* с целью снижения содержания в них аренов.
- 4) *лёгкий гидрокрекинг вакуумного газойля* с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;
- 5) *глубокий гидрокрекинг вакуумных дистиллятов* с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;
- 6) *гидрокрекинг нефтяных остатков* с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

Гидрокрекинг (ГК) можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются *реакции как гидрогенолиза* (т. е. разрыв связей C-S, C-N и C-O) и дегидрования-гидрирования, так *и крекинга* (т. е. разрыв связи C-C). Но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих алкенов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге (КК).

Результаты ГК (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной

активностями и их соотношением.

В основе *каталитических процессов ГК* нефтяного сырья лежат реакции:

- гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и гидрирования аренов и алкенов (т. е. все те реакции, которые протекают при гидроочистки);

- крекинга алкановых и циклоалкановых углеводородов, деалкилирования циклических структур и изомеризации образующихся низкомолекулярных алканов.

Основные отличия гидрокрекинга от каталитического крекинга заключаются в том, что общая конверсия алканов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью образования алкенов на гидродегидрирующих центрах катализаторов гидрокрекинга. В результате наиболее медленная и энергоемкая стадия цепного механизма - инициирование цепи при ГК протекает быстрее, чем при КК без водорода. Катализаторы ГК практически не закоксовываются, т.к. алкены подвергаются быстрому гидрированию и не успевают вступать в дальнейшие превращения с образованием продуктов полимеризации и уплотнения.

Ассортимент современных катализаторов ГК достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно *катализаторы состоят из трех компонентов*: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру. 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 галоген.

Повышенная активность катализаторов ГК на основе цеолитов определяется более высокой концентрацией активных кислотных центров в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами. В процессе селективного ГК в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул алканов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах ГО.

Основные параметры процессов ГК. Оптимальный интервал *температур* для процессов гидрокрекинга – 360-440 °С с постепенным повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора. При более низкой температуре реакции крекинга протекают с малой скоростью, но благоприятен химический состав продуктов: большее содержание циклоалканов и соотношение изоалкан : н-алкан. Превышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклических аренов) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

Давление. Установлено, что лимитирующей стадией суммарного

процесса ГК является гидрирование ненасыщенных соединений сырья, особенно полициклических аренов. Поэтому катализаторы глубокого ГК должны обладать кроме высокой кислотной активности и достаточной гидрирующей активностью. На катализаторах гидрирующего типа с повышением давления возрастают скорость реакций и глубина ГК. Минимально приемлемое давление тем выше, чем менее активен катализатор и чем тяжелее сырье. На катализаторах с высокой кислотной и низкой гидрирующей активностью скорость ГК сырья зависит от давления более сложно. Большинство промышленных установок ГК работает под давлением 15-17 МПа. ГК прямогонных лёгких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при давлении около 7 МПа.

Объемная скорость подачи сырья при ГК из-за предпочтительности проведения процесса при минимальных температурах обычно низка (0,2-0,5 ч⁻¹). При ведении процесса в режиме мягкого ГК она выше (до 1 ч⁻¹). Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

Кратность циркуляции ВСТ по отношению к перерабатываемому сырью колеблется в зависимости от назначения процесса в пределах 800-2000 м³/м³. Расход водорода зависит от назначения процесса, используемого сырья, катализатора, режима процесса, глубины гидрокрекинга и других факторов. Чем легче продукты ГК и тяжелее сырье, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород: сырье.

Гидрокрекинг бензиновых фракций. Целевое назначение процесса - получение изоалканов C₅-C₆, ценного сырья для производства синтетических каучуков. Из многочисленных катализаторов, предложенных для этого процесса, промышленное применение получили цеолитсодержащие биметаллические катализаторы, стойкие к каталитическим ядам. В процессе ГК бензиновых фракций 85-180 °С, проводимого при температуре 350 °С, давлении 4 МПа и объемной скорости сырья 0,5-1,5 ч⁻¹ с рециркуляцией остатка, можно получить 31 % изобутана, 16 % изопентанов и 10 % изогексанов при незначительном выходе сухого газа (C₁ – C₂).

Для комплексной переработки низкооктановых бензинов разработан комбинированный процесс изориформинга представляющий собой комбинацию ГК (в начале процесса) и каталитического риформинга (КР) продукта гидрокрекинга после отделения изокомпонентов (фракции н. к. - 85 °С). Другим вариантом комплексной переработки прямогонных бензинов является комбинирование КР с гидроизомеризацией бензола в метилциклопентан. Комбинированный процесс получил название РИГИЗ. Сущность процесса заключается в избирательной гидроизомеризации наиболее малоценного компонента – бензола, содержащегося в риформате, в пятичленные нафтенy при сохранении высокого октанового числа смешения (ОЧС) некоторых ароматических и нафтеновых углеводородов.

Новые технологические процессы производства автомобильных

бензинов с ограниченным содержанием бензола и олефинов

В связи с непрерывным ужесточением экологических требований нефтепереработки России предстоит в ближайшие годы освоить технологии производства экологичного, так называемого реформулированного, автомобильного бензина с ограниченным содержанием бензола (менее 1 %), суммы аренов (25–30 %) и суммы алкенов (менее 6 %). Алкилирование бензолсодержащих фракций риформатов является наиболее эффективным процессом, повышающим экологические характеристики автомобильных бензинов.

В процессе алкилированию подвергается головная фракция (н.к. – 90 °С) риформата, содержится около 25 % бензола, а алкилирующим агентом служит этилен-пропилен-бутиленовая фракция термодеструктивных процессов или КК. Процесс проводится в присутствии цеолитсодержащего катализатора при температуре 300–450 °С и давлении 5 МПа. В результате алкилирования образуются этил-изопропил-бутил-бензолы, что позволяет не только снизить содержание бензола, но и повысить на 2–8 пунктов ОЧ продукта. За рубежом разработаны и освоены аналогичные процессы: «Кат-стилл» фирмы «Луммус» («Синсат») и «Алкимакс» фирмы ЮОП.

Гидрирование бензолсодержащих фракций риформатов осуществляют на платиновых катализаторах с образованием циклогексана, имеющего ОЧИМ 110, т.е. несколько > по сравнению с бензолом (90 пунктов). При гидрировании фракций н.к. – 90 °С риформата при температуре 200–350 °С, при давлении 3 МПа, объемной скорости 1,5 ч⁻¹ и соотношении Н₂: сырье 1000 нл/л достигают глубокого гидрирования до остаточного содержания бензола <0,1 % масс. без изомеризации циклогексана в метилциклопентан.

Смешение гидрированной фракции н.к. – 90 °С с тяжёлым компонентом риформата (90–180 °С) позволяет получить бензин без потери ОЧ с минимальным содержанием бензола. Этерификацию головной фракции бензинов (н.к. – 120 °С) КК метанолом осуществляют с целью снижения содержания алкенов в товарных автомобильных бензинах. Процесс проводят с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы КИ-23 (как и в процессе производства МТБЭ) при температуре 70 °С, давлении 0,2 МПа, объемной скорости 1,0 ч⁻¹ и соотношении бензин: метанол 80:20. При этом ОЧ продукта возрастает на 7–8 пунктов, выход бензина на 7 % масс. Несколько аналогичных процессов разработано за рубежом, в частности «Этерол» фирмой «Бритиш Петролеум».

Технология гидрокрекинга вакуумного газойля

В связи с устойчивой тенденцией опережающего роста потребности в дизельном топливе по сравнению с автомобильным была начата промышленная реализация установок лёгкого гидрокрекинга (ЛГК) вакуумных дистиллятов, позволяющих получать одновременно с малосернистым сырьем для КК значительные количества дизельных топлив. Внедрение процессов ЛГК вначале осуществлялось реконструкцией эксплуатируемых ранее установок ГО сырья каталитического крекинга, затем строительством

специально запроектированных новых установок.

Преимущества процесса ЛГК над ГО:

- высокая технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на моторные топлива легко изменять (регулировать) соотношение дизельное топливо : бензин в режиме максимального превращения в дизельное топливо или глубокой ГО для получения максимального количества сырья КК;
- за счет получения дизельного топлива при лёгком гидрокрекинге соответственно разгружается мощность установки КК, что позволяет вовлечь в переработку другие источники сырья.

Отечественный одностадийный процесс ЛГК вакуумного газойля 350–500 °С проводят на катализаторе АНМЦ при давлении 8 МПа, температура 420-450 °С, объемной скорости сырья 1,0-0,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ - 1200 м³/м³.

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов процесс лёгкого гидрокрекинга проводят в 1 или 2 ступени в многослойном реакторе с использованием 3 типов катализаторов. Недостатком одностадийного процесса лёгкого гидрокрекинга является короткий цикл работы (3-4 месяца).

Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа.

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

Оценка экономической эффективности процесса ГКВД в нашей стране свидетельствует о целесообразности реализации этого процесса с получением преимущественно дизельных топлив при давлении 10-12 МПа и реактивных топлив при давлении 15 МПа. Применение находят технологии двух отечественных модификаций - одно- и двухступенчатых процессов ГКВД (соответственно процессы 68-2к и 68-3к).

Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке вакуумных газойлей 350-500 °С с содержанием металлов не более 2 млн⁻¹. Этот процесс ГКВД проводят в многослойном (до 5 слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов. Для того чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенчинг) 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.

Недостатками процессов ГК является их большая металлоемкость, большие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

(Знать! Технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята)

Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

Все большее применение находят процессы ГК высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизаторов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Глубокое гидрирование масляного сырья позволяет повысить индекс вязкости от 50-75 до 95-130 пунктов, снизить содержание серы с 2,0 до 0,1 % и ниже, почти на порядок уменьшить коксуемость и снизить температуру застывания. Подбирая технологический режим и катализатор ГК, можно получать масла с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей.

Масла ГК представляют собой высококачественную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (турбинных) и промышленных (трансмиссионных) масел. В маслах гидрокрекинга нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются химическим превращениям. Поэтому в масла ГК вводят антиокислительные присадки. Выход и качество масел зависят от условий ГК, типа катализатора и природы сырья. Выход гидрокрекированного масла обычно не превышает 70 % масс., а масла с индексом вязкости выше 110 составляют 40-60 % масс.

Для увеличения выхода целевых продуктов ГК часто осуществляют в две стадии. На первой стадии (при температуре 420-440 °С и давлении 20-25 МПа) на АНМ катализаторе проводят ГО и гидрирование полициклических соединений. На второй стадии (при температуре 320-350 °С и давлении 7-10 МПа) на бифункциональных катализаторах осуществляют гидроизомеризацию н-алканов. Так как изоалканы застывают при значительно более низкой температуре, чем н-алканы, при гидроизомеризации понижается температура застывания масляных фракций и исключается операция депарафинизации растворителями.

Гидрокрекинг остаточного сырья

Тяжёлая высокомолекулярная часть нефти, составляющая 25-30 % нефтяного остатка, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления её переработки. До настоящего времени значительная доля нефтяных остатков (гудронов, асфальтов) использовалась часто без гидрооблагораживания в качестве котельных топлив, сжигаемых в топках тепловых электростанций, котельных и бойлерных установках.

При разработке ГК процессов облагораживания и последующей глубокой переработки ТНО возникли трудности, связанные с проблемой необратимого отравления катализаторов металлами, содержащимися в сырье. Появилось множество вариантов технологии промышленных процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков в зависимости от содержания в них металлов, прежде всего ванадия и никеля: одно- и многоступенчатые в реакторах со стационарным или движущимся слоем катализатора, с предварительной демееталлизацией различными способами или без

специальной подготовки. Последующая глубокая переработка гидрооблагороженных нефтяных остатков не является серьезной технологической проблемой. Если нефтяные остатки используются как малосернистое котельное топливо, то их можно перерабатывать или ГК, или на установках КК. Причём ГК может быть комбинирован с процессами деметаллизации и гидрообессеривания или совмещён с ними путём дооборудования дополнительным хвостовым реактором гидрокрекинга – процесса «Хайвал».

Процессы селективного гидрокрекинга топливных фракций

Процессы селективного ГК предназначены для улучшения эксплуатационных, прежде всего низкотемпературных свойств моторных топлив и масел. Снижение их температуры застывания достигается селективным расщеплением н-алканов, содержащихся в перерабатываемом сырье. Селективности каталитического действия в процессах селективного ГК достигают применением специальных катализаторов на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы селективного ГК имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5-0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекул н-алканов. Для гидрирования образующихся продуктов крекинга в цеолит вводят обычные гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

Селективный ГК, называемый и как гидродепарафинизация (ГДП), проводят на почти аналогичных по аппаратурному оформлению и технологическому режимам процессам ГО установках.

Во ВНИИ НП разработан также бифункциональный катализатор БФК, обеспечивающий одновременно гидроочистку и гидродепарафинизацию парафинистых и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию реактивных и дизельных топлив с требуемыми температурами застывания и серы. В процессе одновременной гидродепарафинизацией и гидроочистки дизельных фракций западно-сибирских нефтей на катализаторе БФК можно получать арктические или зимние сорта дизельных топлив с выходом 74–85 %.

Внедрен процесс каталитической гидродепарафинизации (КГДП) прямогонной дизельной фракции товарной западно-сибирской нефти (ОАО «Уфанефтехим») на смеси катализаторов: гидроочистки ГО-168Ш (ОАО «Омскнефтеоргсинтез») и гидродепарафинизации ГКД-5н (Новокуйбышевской катализаторной фабрики), предварительно обработанных дисульфидами и анилином. При температуре 350 - 360 °С, давлении 3,5 МПа, объемной скорости 2,25 - 2,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ 800 нм³/м³ из сырья с содержанием серы 0,7 - 0,9 % масс. и температуры застывания от -17 до -20 °С получен стабильный гидродрогенизат с температурой застывания -35°С.

Каталитическую КГДП используют и для производства низкозастывающих масел из масляных фракций и их рафинатов. Процесс

проводят при температуре 300–430 °С, давлении 2–10 МПа, объемной скорости сырья 0,5–2 ч⁻¹. Выход масел составляет 80–87 %. По качеству гидродепарафинизат близок к маслам, получаемым низкотемпературной депарафинизации растворителями, а температура масел может быть понижена с +6 °С до минус (40–50) °С.

ВНИИНефтехим разработал эффективный комбинированный процесс каталитического риформинга и селективного гидрокрекинга, получивший название селектоформинг. Процесс заключается в гидродепарафинизации риформата или его рафината на катализаторе селективного гидрокрекинга при следующих условиях: температура около 360 °С, давление 3 МПа, объемная скорость 1,0 ч⁻¹ и кратность циркуляции ВСГ 1000 м³/м³. В результате селективного гидрокрекинга n-алканов C₇ – C₉ октановое число бензина возрастает на 10–15 пунктов.

Контрольные вопросы

1. Целевое назначение процессов гидрокрекинга нефтяного сырья их разновидности.
2. Химизм и механизм реакций гидрокрекинга.
3. Требования к катализаторам гидрокрекинга и их компонентному составу.
4. Влияние параметров на процессы гидрокрекинга.
5. Целевое назначение, разновидности, режимные параметры процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.
6. Назначение процессов селективного гидрокрекинга.
7. Катализаторы селективного гидрокрекинга.
8. Целевое назначение и технологии процессов гидродепарафинизации и селектоформинга.
9. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля.
10. Целевое назначение, разновидности, режимные параметры процесса лёгкого гидрокрекинга вакуумного газойля.

5.6 Гидродеароматизация керосиновых фракций

Гидродеароматизация – каталитический процесс обратного действия по отношению к каталитическому риформингу (КР), который предназначен для получения из керосиновых фракций (преимущественно прямогонных) высококачественных реактивных топлив с ограниченным содержанием АУ (например, менее 10 %).

Содержание АУ в прямогонных керосиновых фракциях в зависимости от происхождения нефти составляет 14–35 %, а в лёгком газойле КК – до 70 %. Гидродеароматизация сырья достигается каталитическим гидрированием в соответствующие цикланы. При этом у реактивных топлив улучшаются такие показатели, как высота некоптящего пламени, люминометрическое число (тепловое излучение пламени), склонность к нагарообразованию и др.

Для реакций гидрирования термодинамически более благоприятны повышенное давление и низкая температура. Большинство промышленных процессов гидродеароматизации реактивных топлив осуществляют в сравнительно мягких условиях: при температуре 200-350 °С и давлении 5-10 МПа. В зависимости от содержания гетеропримесей в сырье и стойкости катализатора к ядам процессы проводят в одну или две ступени.

В двухступенчатых установках на первой ступени осуществляют глубокий гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений сырья на типичных катализаторах гидроочистки, а на второй ступени – гидрирование на активных гидрирующих катализаторах, например, на платиноцеолитсодержащем. Последний позволяет перерабатывать без предварительной гидроочистки сырье с содержанием серы < 0,2 % и азота < 0,001 %.

Технологическое оформление одноступенчатого варианта близко к типовым процессам гидроочистки реактивных топлив. В двухступенчатом процессе предусмотрена стадия предварительной гидроочистки с промежуточной очисткой ВСТ от сероводорода и аммиака.

Контрольные вопросы

1. Целевое назначение, разновидности процессов деароматизации реактивных топлив.
2. Теоретические основы процессов деароматизации реактивных топлив.
3. Показатели отечественных процессов деароматизации реактивных топлив.