

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ, ГАЗА И УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

KAZAN FEDERAL UNIVERSITY
DEPARTMENT OF OIL & GAS TECHNOLOGY AND CARBON
MATERIALS

Анализ процессов гидроочистки и гидрокрекинга

Analysis of hydrotreating and hydrocracking processes

Тулибаев Азимжон Нематжонович, Tulibaev Azimjon Nematjonovich ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов ¹

Master of the Department of Oil, Gas and Carbon Materials Technologies ¹

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО), и.о.руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ ²

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Oil, Gas and Carbon Materials Technologies, member of the Expert Council of the Russian Gas Society (RGS), acting head of the group “Hydrogen and Alternative Russian Geographical Society, Professor of the Russian Geographical Society” ²

E-mail: Tulibaye777@gmail.com ¹, kemalov@mail.ru ²

Аннотация: Цель данной самостоятельной работы состоит углубленный анализ процессов гидроочистки и гидрокрекинга, которые являются оптимальным решением для переработки нефти и остатков нефти.

Abstract: The purpose of this independent work is an in-depth analysis of the processes of hydrotreating and hydrocracking, which is the optimal solution for processing oil and oil residues.

Ключевые слова: нефть, фракция, водород, сжимаемость, плотность, мольный состав.

Keywords: oil, fraction, fugacity, hydrogen, density, molar composition.

Процессы переработки нефтяных фракций в присутствии водорода называются гидрогенизационными. Они протекают на поверхности гидрирующих катализаторов в присутствии водорода при высоких значениях температуры 250—420° С и давления от 2,5—3,0 вплоть до 32 МПа. Такие процессы используются для регулирования углеводородного и фракционного состава перерабатываемых нефтяных фракций, очистки их от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, металлов и других нежелательных примесей, улучшения эксплуатационных (потребительских) характеристик нефтяных топлив, масел и сырья нефтехимии. Гидрокрекинг позволяет получать широкий ассортимент нефтепродуктов практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и рабочих условий, поэтому он является наиболее универсальным, эффективным и гибким процессом нефтепереработки. Разделение гидрогенизационных процессов на гидрокрекинг и гидроочистку довольно условно по принципу свойств применяемых катализаторов, количества используемого водорода и технологических параметров процесса (давление, температура и др.). Например, принята следующая терминология: гидроочистка (Hydrotreating), гидрооблагораживание (Hydrotreating) и гидрокрекинг (Hydrocracking). Гидроочистка включает процессы, в которых не происходит существенного изменения в молекулярной структуре сырья (например, сероочистка при давлении 3—5 МПа). Гидрооблагораживание включает процессы, в которых до 10% сырья подвергаются изменению молекулярной структуры (сероочистка — деароматизация — деазотизация при давлении 6–12 МПа).

Гидрокрекинг — это процессы (высокого давления — более 10 МПа и среднего давления — менее 10 МПа), в которых более 50% сырья подвергаются деструкции с уменьшением размера молекул. В 80-х годах XX в. процессы гидрооблагораживания с конверсией менее 50% получили название

мягкого или легкого гидрокрекинга, к которому стали относить промежуточные процессы с гидродеструкцией сырья от 10 до 50% при давлениях как менее, так и более 10 МПа. На начало 2001 г. мощности установок (в млн т/год) гидрокрекинга в мире были равны 227,0 и гидроочистки и гидрооблагораживания 1376,1; из них в Северной Америке соответственно 92,0 и 420,7; в Западной Европе— 46,9 и 321,5; в России и СНГ — 2,6 и 101,1 [1].

История развития промышленных гидрогенизационных процессов начиналась с гидрогенизации продуктов ожижения угля. Еще до второй мировой войны Германия достигла больших успехов в производстве синтетического бензина (синтина) при гидрогенизационной переработке углей (на основе применения синтеза Фишера—Тропша) [4], а в годы второй мировой войны Германия производила более 600 тыс. т/год синтетических жидких топлив, что покрывало большую часть потребления страны. В настоящее время мировое производство искусственного жидкого топлива на основе угля равно около 4,5 млн. т/год. После широкого промышленного внедрения каталитического риформинга, при котором производился в качестве побочного продукта — избыточный дешевый водород, наступает период массового распространения различных процессов гидроочистки сырьевых нефтяных фракций (кстати, необходимой и для процессов риформинга) и товарной продукции НПЗ (бензиновые, керосиновые, дизельные и масляные фракции).

Гидрокрекинг (ГК) позволяет получать светлые нефтепродукты (бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и сжиженные газы С3—С4) практически из любого нефтяного сырья подбором соответствующих катализаторов и технологического режима процесса. Первая установка ГК пущена в 1959 г. в США. Большинство процессов ГК перерабатывает дистиллятное сырье: тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли каталитического крекинга и коксования, а также и деасфальтизаты. Получаемые продукты— это предельные насыщенные углеводородные газы,

высокооктановая бензиновая фракция, низкозастывающие фракции дизельного и реактивного топлив. Гидрокрекинг сырья, содержащего значительные количества соединений на основе серы, азота, кислорода и других элементов, обычно проводят в две ступени. На первой ступени осуществляется неглубокий мягкий гидрокрекинг в режиме гидроочистки от нежелательных примесей, обычно являющихся катализаторными ядами или снижающих активность катализаторов, которые на этой ступени идентичны катализаторам обычной гидроочистки и содержат оксиды и сульфиды никеля, кобальта, молибдена и вольфрама на разных носителях — активном оксиде алюминия, алюмосиликате или специальных цеолитах. На второй ступени подготовленное, очищенное сырье, содержащее не более 0,01% серы и не более 0,0001% азота, подвергается основному жесткому гидрокрекингу на катализаторах на основе палладия или платины на носителе — цеолитах типа Y.

Гидрокрекинг тяжелых газойлевых фракций применяется для получения фракций бензиновой, реактивного и дизельного топлива, а также для повышения качества масел, котельного топлива и сырья пиролиза и каталитического крекинга. Гидрокрекинг малосернистых вакуумных дистиллятов в бензин осуществляют в одну ступень на сульфидных катализаторах, стойких к отравлению гетероорганическими соединениями, при температуре 340—420° С и давлении 10—20 МПа с выходом бензина 30—40% и вплоть до 80—90% об. Если сырье содержит более 1,5% серы и 0,003—0,015% азота, то применяется двустепенчатый процесс с гидроочисткой сырья на первой ступени. Гидрокрекинг во второй ступени протекает при температуре 290—380° С и давлении 7—10 МПа. Выход бензина достигает 70—120% об. на сырье, получаемый легкий бензин до 190° С используют как высокооктановый компонент товарных бензинов, тяжелый бензин можно направлять на риформинг. Гидрокрекинг тяжелых газойлей в средние фракции (реактивное и дизельное топливо) также проводят в одну или две ступени. Распространены одноступенчатые процессы на катализаторах, стойких к ядам,

при температуре 380—410° С и давлении 12–15 МПа. Подбираются технологические показатели процесса таким образом, чтобы при невысоком выходе бензина получить до 85% реактивного или дизельного топлива. Например, отечественный одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе типа ГК-8 может давать до 52% реактивного топлива или до 70% зимнего дизельного топлива с содержанием ароматических углеводородов 5–7%. Гидрокрекинг вакуумных дистиллятов сернистых нефтей проводят в две ступени. Включением гидрокрекинга в технологическую схему НПЗ достигается высокая гибкость в производстве его товарной продукции. На одной и той же установке гидрокрекинга возможны разные варианты получения бензина, реактивного или дизельного топлива изменением технологического режима гидрокрекинга и блока ректификационного фракционирования продуктов реакции. Например, бензиновый вариант производит бензиновую фракцию с выходом до 51% на сырье и фракцию дизельного топлива 180–350° С с выходом 25% от сырья. Бензиновую фракцию разделяют на легкий бензин C5—C6с ОЧм = 82 и тяжелый бензин C7—C10 с ОЧм=66 при содержании в них серы до 0,01%. Фракцию C7—C10можно направить на каталитический риформинг для повышения ее октанового числа. Дизельная фракция имеет цетановое число 50—55, не более 0,01% серы и температуру застывания не выше минус 10° С, (компонент летнего дизельного топлива). В отличие от каталитического крекинга газы C3—C4и жидкие фракции гидрокрекинга содержат только насыщенные стабильные углеводороды и практически не содержат гетероорганические соединения, они менее ароматизированы, чем газойли каталитического крекинга. При реактивно-топливном варианте можно получать до 41% фракции 120—240° С, отвечающей стандартным требованиям на реактивное топливо. При дизельно-топливных вариантах можно производить 47 или 67% фракции дизельного топлива с цетановым числом около 50. Перспективным направлением гидрокрекинга является переработка масляных фракций (вакуумных дистиллятов и деасфальтизатов).

Глубокое гидрирование масляных фракций повышает их индекс вязкости с 36 до 85–140 при снижении содержания серы с 2 до 0,04—0,10%, почти на порядок снижается коксуемость, а также уменьшается температура застывания. Подбирая технологический режим гидрокрекинга, можно получать базовые масляные фракции с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей. При гидрокрекинге масляных фракций протекают реакции гидроизомеризации нормальных алканов (застывающих при более высоких температурах), поэтому гидроизомеризация понижает температуру застывания (из-за увеличения в маслах изопарафинов) и исключает необходимость операции депарафинизации масел растворителями. Гидроизомеризация керосино-газойлевых фракций на бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах или сульфидах никеля и вольфрама на оксиде алюминия позволяет получить дизельное топливо с температурой застывания до -35°C . Гидрокрекинг, сочетающий риформинг и селективный гидрокрекинг, под названием селектоформинг увеличивает октановое число риформатов или рафината (после отделения ароматических углеводородов) на 10—15 пунктов при температуре около 360°C , давлении 3 МПа и расходе водородсодержащего газа 1000 нм³/м³сырья на цеолитсодержащем катализаторе с размером входных окон 0,50—0,55 нм, с активными металлами платиновой группы, никеля или с оксидами или сульфидами молибдена и вольфрама. Селективным удалением из керосиновых и дизельных фракций нормальных алканов понижается температура застывания реактивных и дизельных топлив до минус 50—60° С, а температура застывания масел может быть понижена с 6° С до минус 40—50° С.

Гидродеароматизация — основной процесс получения высококачественных реактивных топлив из прямогонного (с содержанием аренов 14–35 %) и вторичного (с содержанием аренов до 70%) сырья. Реактивное топливо для сверхзвуковой авиации, например марки Т-6, не должно содержать более 10% мае. ароматических углеводородов. Поэтому облагораживание фракций реактивного топлива проводят гидроочисткой в

режиме гидродеароматизации. Если сырье имеет меньше 0,2% серы и меньше 0,001% азота, то гидрокрекинг проводят в одну ступень на платиноцеолитсодержащем катализаторе при температуре 280–340° С и давлении 4 МПа со степенью удаления (превращения) аренов до 75–90%. При более значительных содержаниях серы и азота в сырье гидрокрекинг осуществляют в две ступени. Вторичное сырье перерабатывают в более жестких условиях при температуре 350–400° С и давлении 25–35 МПа. Гидрокрекинг является весьма дорогостоящим процессом (большое потребление водорода, дорогое оборудование высокого давления), но он уже давно получил широкое промышленное применение. Основные его достоинства: технологическая гибкость процесса— возможность на одном оборудовании производить разные целевые продукты (бензиновые, керосиновые и дизельные фракции) из самого различного сырья — от тяжелых бензиновых до остаточных нефтяных фракций; выход реактивного топлива может быть увеличен с 2— 3% до 15% на нефть, а выход зимнего дизельного топлива с 10— 15 до 100%; высокое качество получаемых продуктов в соответствии с современными требованиями.

Процессы гидроочистки широко применяются в нефтепереработке и нефтехимии. Их используют для получения высокооктановых бензинов, для улучшения качества дизельных, реактивных и котельных топлив и нефтяных масел. Гидроочисткой удаляют из нефтяных фракций сернистые, азотистые, кислородные соединения и металлы, уменьшают содержание ароматических соединений, удаляют непредельные углеводороды путем их превращения в другие вещества и углеводороды. При этом сера, азот и кислород гидрируются практически полностью и превращаются в среде водорода в сероводород H_2S , аммиак NH_3 в воду H_2O , металлоорганические соединения разлагаются на 75–95% с выделением свободного металла, который иногда является катализаторным ядом. Для гидроочистки используют разнообразные катализаторы, стойкие к отравлению различными ядами. Это оксиды и сульфиды дорогих металлов: никель Ni, кобальт Co, молибден Mo и вольфрам

W на оксиде алюминия А120 3 с другими добавками. В большинстве процессов гидроочистки используют алюмо- кобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Катализаторы АНМ могут иметь добавку цеолита— тип Г-35. Эти катализаторы изготавливаются обычно в виде гранул-таблеток неправильной цилиндрической формы размером 4 мм при насыпной плотности 640–740 кг/м³. При пуске реакторов катализаторы сульфидируют (процесс осернения) газовой смесью сероводорода и водорода. Катализаторы А НМ и алюмокобальтвольфрамовые (АКВ) предназначены для глубокой гидроочистки тяжелого высокоароматизированного сырья, парафинов и масел. Регенерация катализаторов для выжигания кокса с его поверхности проводится при температуре 530° С. Процессы гидроочистки обычно ограничиваются температурой 320–420° С и давлением 2,5–4,0 и реже 7–8 МПа. Расход водородсодержащего газа (ВСГ) изменяется от 100—600 до 1000 нм³/м³ сырья в зависимости от вида сырья, совершенства катализатора и пара метров процесса.

Гидроочистка бензиновых фракций применяется в основном при их подготовке для каталитического риформинга. Температура гидроочистки 320–360° С, давление 3–5 МПа, расход ВСГ 200—500 нм³/м³сырья. При очистке бензиновых фракций каталитического и термического крекинга расход ВСГ больше 400–600 нм³/м³сырья.

Гидроочистка керосиновых фракций проводится на более активном катализаторе при давлении до 7 МПа для уменьшения содержания серы менее 0,1% и ароматических углеводородов до 10–18% мае.

Гидроочистке дизельных фракций подвергают более 80—90% фракций при температуре 350—400° С и давлении 3—4 МПа с расходом ВСГ 300–600 нм³/м³сырья на катализаторах АКМ, степень обессеривания достигает 85—95% и более. Для повышения цетанового числа дизельных фракций, происходящих из продуктов реакции каталитического и термического крекинга,

удаляют часть ароматических углеводородов на активных катализаторах при температуре около 400° С и давлении до 10 МПа.

Гидроочистка вакуумных дистиллятов (газойлей) для использования их в качестве сырья каталитического крекинга, гидрокрекинга и коксования (для получения малосернистого кокса) проводится при температуре 360–410° С и давлении 4–5 МПа. При этом достигается 90–94% обессеривания, содержание азота снижается на 20–25%, металлов — на 75–85%, аренов — на 10–12% и коксуемость — на 65–70%.

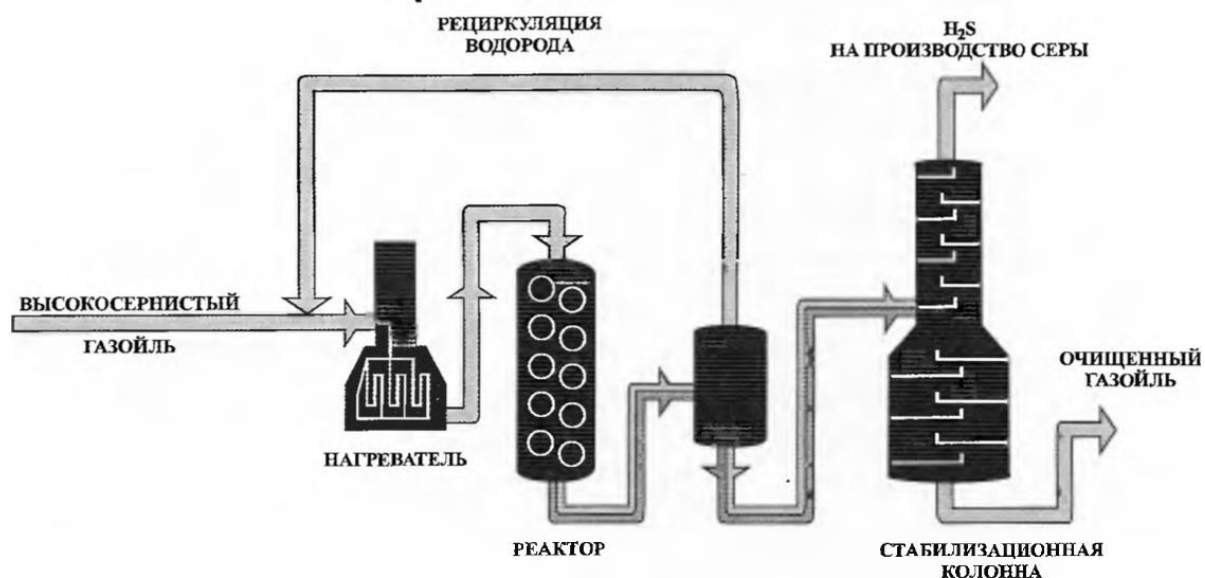


Рис. 1. Гидроочистка газойля

Гидроочистка масел и парафинов. Гидроочистка базовых масел более совершенна, чем классическая очистка сернохлорной с контактной доочисткой масел. Гидроочистка масел проводится на катализаторах АКМ и АНМ при температуре 300–325° С и давлении 4 МПа. Гидроочистка масел на алюможелезномолибденовом катализаторе с промоторами позволяет снизить температуру до 225–250° С и давление до 2,7–3,0 МПа. Гидроочистка парафинов, церезинов и петролатумов проводится для снижения содержания серы, смолистых соединений, непредельных углеводородов, для улучшения цвета и стабильности (как и для масел). Процесс на катализаторах АКМ и АНМ аналогичен гидроочистке масел. Получили также применение

алюмохроммолибденовые и никельвольфрамжелезные сульфидированные катализаторы.

Гидроочистка нефтяных остатков. Из нефти получают обычно 45–55% мае. остатков (мазутов и тудронов), содержащих большие количества серо, азот- и металлоорганических соединений, смол, асфальтенов и золы.

Для вовлечения этих остатков в каталитическую переработку необходима очистка нефтяных остатков. Гидроочистка нефтяных остатков называется иногда гидрообессериванием, хотя происходит удаление не только серы, но и металлов других нежелательных соединений. Гидрообессеривание мазутов проводят при температуре 370—430°С и давлении 10—15 МПа катализаторах АКМ. Выход мазута с содержанием серы до 0,3% составляет 97–98%. Одновременно удаляются азот, смолы, асфальтены и происходит частичное облагораживание сырья. Гидроочистка гудронов представляет собой более сложную задачу, чем мазутов, поскольку должны достигаться высокие демееталлизация и деасфальтизация гудронов— предварительные или непосредственно при процессе гидрообессеривания. Особые требования предъявляются к катализаторам, так как обычные катализаторы быстро теряют активность из-за больших отложений кокса и металлов. Если кокс выжигается при регенерации, то некоторые металлы (никель, ванадий и др.) отравляют катализаторы, и их активность при окислительной регенерации обычно не восстанавливается. Поэтому гидродеметаллизация остатков должна предшествовать гидроочистке, это позволяет снизить расход катализаторов последней в 3–5 раз.

Реакторы гидрокрекинга и гидроочистки с неподвижным слоем катализатора широко распространены и во многом похожи по конструкции на реакторы каталитического риформинга. Реактор — цилиндрический вертикальный аппарат со сферическими днищами диаметром от 2—3 до 5 м и высотой 10—24 и даже 40 м. При высоких давлениях процесса толщина стенки достигает 120—250 мм. Обычно используется один неподвижный слой катализатора. Но иногда в связи с выделением большого количества тепла при

экзотермических реакциях гидрокрекинга возникает необходимость охлаждения внутреннего реакторного пространства вводом хладагента в каждую зону. Для этого объем реактора секционируют на 2–5 зоны (секции), в каждой из которых имеется опорная колосниковая решетка для насыпания катализатора, боковые штуцера для загрузки и выгрузки катализатора, распределительные устройства для парогазовой смеси, а также штуцера и распределители для ввода хладагента — холодного циркулирующего газа для снятия тепла реакции и регулирования необходимой температуры по высоте реактора. Высота слоя катализатора односекционного реактора до 3–5 м и более, а в многосекционных реакторах — до 5–7 м и более. Сырье входит в аппарат через верхний штуцер, а продукты реакции покидают реактор через нижний штуцер, проходя через специальные пакеты сеток и фарфоровых шаров для задержки катализатора. Вверху реактора устанавливаются фильтрующие устройства (система перфорированных стаканов — патрубков и металлических сеток) для улавливания продуктов коррозии из парогазового сырья. Для аппаратов высокого давления 10—32 МПа предъявляются особые требования к конструкции корпуса и внутренних устройств.

Регенерация катализаторов проводится окислительным выжиганием кокса [3]. Регенерация во многом похожа на регенерацию катализаторов каталитического риформинга, но имеются и свои особенности. После отключения реактора от сырья проводят снижение давления и переходят на циркуляцию с помощью ВСГ. При тяжелых видах сырья промывают катализатор растворителями, бензином или дизельным топливом при температуре 200–300° С. Потом ВСГ заменяют на инертный газ (водяной пар). В случае газовой регенерации процесс похож на регенерацию катализаторов риформинга. При паровой регенерации сначала продувают систему инертным газом до остаточного содержания водорода не выше 0,2% об., затем инертный газ заменяют на водяной пар с отводом его в дымовую трубу трубчатой печи при условиях, исключающих конденсацию водяного пара (температура на выходе из печи 300—350° С, давление в

реакторе около 0,3 МПа). Далее катали затор нагревают до температуры 370–420° С выжигом кокса при концентрации кислорода в смеси не более 0,1% об. Увеличением расхода воздуха при концентрации кислорода до 1,0–1,5% об. поднимается температура катализатора до 500–520° С (но не выше 550° С). Контролем снижения концентрации CO_2 в дымовых газах принимается решение о прекращении регенерации, которую заканчивают, когда содержание кислорода в дымовых газах становится близким к содержанию кислорода в смеси на входе в реактор. Паровоздушная регенерация более проста и протекает при низких давлениях — не выше 0,3 МПа с использованием водяного пара из заводской сети. Водяной пар смешивают с воздухом и через трубчатую печь подают в реактор, дымовые газы сбрасывают в дымовую трубу трубчатой печи.

Промышленные установки гидроочистки и гидрокрекинга. Типовые установки периода 56–65 годов для гидроочистки дизельных топлив были двуступенчатыми мощностью 0,9 млн. т сырья/год типа Л-24-6, гидроочистка бензиновых фракций осуществлялась в отдельно стоящих блоках мощностью 0,3 млн. т сырья/год. В 65–70 годах внедрены установки гидроочистки различных дистиллятных фракций мощностью 1,2 млн. т/год типа Л-24-7, ЛГ-24-7, ЛЧ-24-7. Бензиновые фракции очищались в блоках комбинированных установок риформинга мощностью 0,3 и 0,6 млн. т/год. Керосиновые фракции очищались на установках гидроочистки дизельных топлив, предварительно дооборудованных для этих целей. С 1970 г. широко внедрялись укрупненные установки различного типа и назначения как отдельно стоящие типа Л-24-9 и ЛЧ-24-2000, так и в составе комбинированных установок ЛК-бу (секция 300) мощностью от 1 до 2 млн. т/год. Технологические схемы гидроочистки реактивного и дизельного топлив во многом похожи на схему блока гидроочистки бензиновых фракций — сырья установок каталитического риформинга. Эксплуатируются установки гидрообессеривания котельных топлив, мазутов и гудронов типа 68-6 в реакторах с трехфазным кипящим слоем. Мощность установки в зависимости от сырья может изменяться от 1,25

млн. т/год сернистого гудрона до 2,5 млн. т/год сернистого мазута. Давление процесса равно 15 МПа, температура 360—390° С, расход ВСГ 1000 нм³/м³сырья. Катализатор АКМ применяется в виде экструзированных частиц диаметром 0,8 мм и высотой 3—4 мм. Катализатор в реакторе не регенерируется, а выводится в небольшом количестве и заменяется свежей порцией один раз в двое суток. Корпус реактора — многослойный с толщиной стенки 250 мм, масса реактора около 800 т.

Приведем названия процессов гидрокрекинга и гидроочистки зарубежных фирм [1, 3]:

Гидрокрекинг:

— H-Oil фирм Cities Service Research and Develop.Co. и Hydrocarbon Research Inc.; — Houdiy-Gulf фирм Gulf Research and Develop.Co. и Houdiy Process and Chemical Co.; — Gasoil Isomax фирмы Chevron Research Co.;
— Vox Isomax фирмы UOP — Universal Oil Products;
— Unicracking фирм Union Oil Co. и Esso Research and Engineering Co.; — процесс фирмы BASF и I F P (Французский нефтяной институт).

Селективный гидрокрекинг:

— Selective Hydrogenation фирмы British Petroleum Co.;
— Selective Hydrogenation DPG-1 и DPG-2 фирмы Lummus Co.;
— Selective Hydrogenation Two-Stage Unifining Process фирмы UOP;
— Selective Hydrogenation фирмы Kellogg и такой же процесс фирмы BASF.

Гидрообессеривание дистиллятов и остатков:

— Autofining фирмы British Petroleum Co.;
— Hydrofining фирмы Esso Research and Engineering Co.;
— Trickle Hydrodesulphurization фирмы Shell Development Co.;
— Hydrocarbon фирмы UOP;
— Distillate Hydrodesulfurisation I F P;
— Vapor Phase Hydrotreating фирмы Shell Development Co.;
— Ultrafining фирмы Standard Oil Co.;
— Unionfining фирмы Union Oil Co.;

- Residue Hydrodesulfurisation I F P;
- Gulf HDS фирмы Gulf Research and Develop.Co.;
- Gasoil Fining and Residfirmg фирм Union Oil Co. и Esso Research and Engineering Co.; — Red Isomax фирмы UOP.

Гидродеароматизация:

- Arofining фирмы Howe Baker Engineering Inc.;
- Destillate Hydrogenation фирмы Gulf Research and Develop.Co.;
- Kerosine Hydrogenation фирмы Shell Development Co.;
- Unisar фирмы Union Oil Co.;
- процесс I F P для керосиновых фракций.

Современные гидрогенизационные процессы фирмы Union Oil Co. [2]: процесс Юникрекинг/ДП включает последовательно работающие два реактора гидроочистки и селективной гидродепарафинизации для обработки сырья — дизельных фракций и вакуумных газойлей с получением низкозастывающей дизельного топлива (температура застывания иногда до минус 80° С) с содержанием 0,002% серы, менее 10% ароматики на катализаторах НС-К и НС-80 при конверсии сырья 20%; процесс Юникрекинг с частичной конверсией 80% сырья — вакуумных газойлей с получением дизельного топлива с содержанием 0,02% серы, менее 10% ароматики на катализаторе предварительной гидроочистки НС-К и усовершенствованном цеолитном катализаторе ДНС-32, процесс может также использоваться в работе НПЗ по бензиновому варианту в схеме подготовки сырья для каталитического крекинга; процесс Юникрекинг с полной 100%-ной конверсией сырья — вакуумных газойлей с температурой конца кипения 550° С и получением экологически чистых реактивных и дизельных топлив с содержанием 0,02% серы, 4 и 9% ароматики на аморфном сферическом катализаторе ДНС-8 (цикл работы катализатора 2—3 года), обеспечивающем максимальный выход высококачественных дистиллятов, особенно дизельных топлив; процесс Юнисар с конверсией 10% на новом катализаторе AS-250 для эффективного снижения содержания ароматики до 15% в реактивных и дизельных топливах

(гидродеароматизация), особо рекомендуется для производства дизельных топлив из труднооблагораживаемых видов сырья, например легких газойлей каталитического крекинга и коксования; процесс АН-Unibon (UOP) гидроочистки- гидрооблагораживания дизельных топлив типа AR-10 и AR-10/2 (две ступени) до содержания серы 0,01% мас. и ароматики до 10% об. с цетановым числом 53 при давлении процесса 12,7 и 8,5 МПа (две ступени).

Для реформулирования (контролируемой гидрообработки) нефтяных остатков в мировой практике применяют, в частности, следующие процессы [21]: гидроочистка RCD Unionfining (Union Oil Co.) для уменьшения содержания серы, азота, асфальтенов, металлов и снижения коксуемости остаточного сырья (вакуумных остатков и асфальтов процессов деасфальтизацией) с целью получения качественного малосернистого котельного топлива или для дальнейшей переработки при гидрокрекинге, коксовании, каталитическом крекинге остаточного сырья; гидроочистка RDS/VRDS (Chevron) по назначению похожа на предыдущий процесс, при этом перерабатывается сырье с вязкостью при 100° С до 6000 мм²/с и с содержанием металлов до 0,5 г/кг (для глубокой гидродеметаллизации сырья), применяется технология «замены катализатора на ходу», которая дает возможность выгружать катализатор из реактора и заменять его свежим при сохранении нормального режима работы в параллельных реакторах, что позволяет перерабатывать очень тяжелое сырье с пробегом установки более года; гидровисбрекинг — акваконверсия Aquaconversion (Intever SA, UOP, Foster Wheeler) обеспечивает значительное снижение вязкости (больше в сравнении с висбрекингом) тяжелых котельных топлив при более высокой конверсии сырья, а также позволяет получать водород из воды в условиях основного процесса за счет ввода в сырье вместе с водой (паром) композиции из двух катализаторов на основе неблагородных металлов; гидрокрекинг LC-Fining (ABB Lummus, Oxy Research, British Petroleum) для обессеривания, деметаллизации, уменьшения коксуемости и конверсии атмосферных и вакуумных остатков с конверсией сырья 40— 77%, степенью обессеривания 60—90%, полнотой деметаллизации 50—98% и

снижением коксуетости на 35— 80%, при этом в реакторе катализатор поддерживается во взвешенном состоянии восходящим потоком сырьевой жидкости (например, гудрона), смешанной с водородом; гидрокрекинг H-Oil для гидрообработки остаточного и тяжелого сырья, например гудрона, в двух или трех реакторах со взвешенным слоем катализатора, по ходу процесса можно добавлять и выводить катализатор из реактора, сохраняя его активность, степень конверсии гудрона от 30 до 80%; гидрооблагораживание остаточного сырья Нусоп (Shell) использует все бункерные реакторы (один или несколько в зависимости от содержания металлов в сырье) с движущимся слоем катализатора для постоянного обновления катализатора в реакторах (0,5— 2,0% от общего количества катализатора в сутки), при этом могут применяться также два реактора с неподвижным слоем катализатора после бункерных реакторов, при необходимости в схему включается реактор гидрокрекинга с целью увеличения конверсии сырья для давлений процесса 10—20 МПа и температур 370— 420° С.

Важнейшим достижением последних лет в технологии производства бессернистых низкозастывающих реактивных и дизельных топлив и базовых высокоиндексных масел является создание гидрогенизационных процессов под названием изокрекинг Chevron (в альянсе с АВВ Lummus), в котором проводится гидрокрекинг с конверсией 40— 60% (масляный), 50— 60%, 70— 80% или 100% (дизельный) вакуумных газойлей 360— 550° С или тяжелых вакуумных газойлей 420— 570° С, снижается содержание серы до 0,01— 0,001% (дизельное топливо) или до 0,005% (масла), доводится содержание ароматики до 1— 10% в зависимости от марки катализатора (аморфно-цеолитного или цеолитного) ICR-117, 120, 139, 209 и др., количества реакционных ступеней (одной или двух), давления в реакторах (менее 10 или более 10 МПа), использования рецикловых систем, а также проводится селективная гидроизомеризация n-парафинов. Этот процесс в режиме с гидроизодепарафинизацией позволяет перерабатывать тяжелые вакуумные газойли АВТ с максимальными выходами высокоиндексных смазочных масел

(ИВМ 10-130) при одновременном получении низкозастывающих дизельных топлив. В отличие от гидродепарафинизации, при которой н-парафины удаляются, в этом процессе они гидроизомеризуются. Отличительной модификацией последних лет гидрокрекинга (с высоким уровнем конверсии) является применение дополнительных технологических решений для удаления тяжелой многоядерной ароматики (ТМА) из рецикловой жидкости (горячая сепарация, селективная адсорбция ТМА и др.) в системах гидрокрекинга с рециклом. Образующаяся в процессе работы ТМА (ароматика с 11 и более кольцами) нежелательна в товарных продуктах, так как она снижает эффективность катализатора, выпадает в осадок на более холодных поверхностях аппаратуры и трубопроводов, нарушает функционирование установки [2].

Гидроочистка

Каталитическая гидроочистка - один из самых распространенных и многочисленных процессов на современном НПЗ.

Назначение этих процессов - улучшение качества дистиллятов путем удаления серы, азота, кислорода, смолистых и непредельных соединений, в среде водорода в присутствии катализаторов. Этот процесс повышает стабильность топлив, снижает коррозионную активность, улучшает цвет и запах нефтепродуктов. Практически на каждом заводе при риформинге имеется блок гидроочистки бензинов, дизельные фракции подвергаются гидроочистке на специально построенных установках. На ряде заводов построены установки гидроочистки керосина, масел. Установки каталитического крекинга могут включать в себя блоки гидроочистки вакуумного газойля.

Мощности этих установок различны: обычно мощности установок гидроочистки бензина составляют 300÷1000, керосина 600:2000, дизельного топлива 1200÷2000, компонентов смазочных масел 300 ÷ 600, вакуумного дистиллята 600:2000 тыс. т/год.

В промышленности для процесса гидроочистки широко применяются алюмокобальт - или алюмоникель - молибденовые катализаторы. Состав катализаторов оказывает существенное влияние на избирательность реакций.

Каждый вид сырья требует применения катализаторов определенного типа. В процессе гидроочистки катализатор теряет активность. Для ее восстановления катализатор подвергают регенерации путем выжига кокса с его поверхности.

Срок службы катализатора для легких фракций (бензин, дизельное топливо)

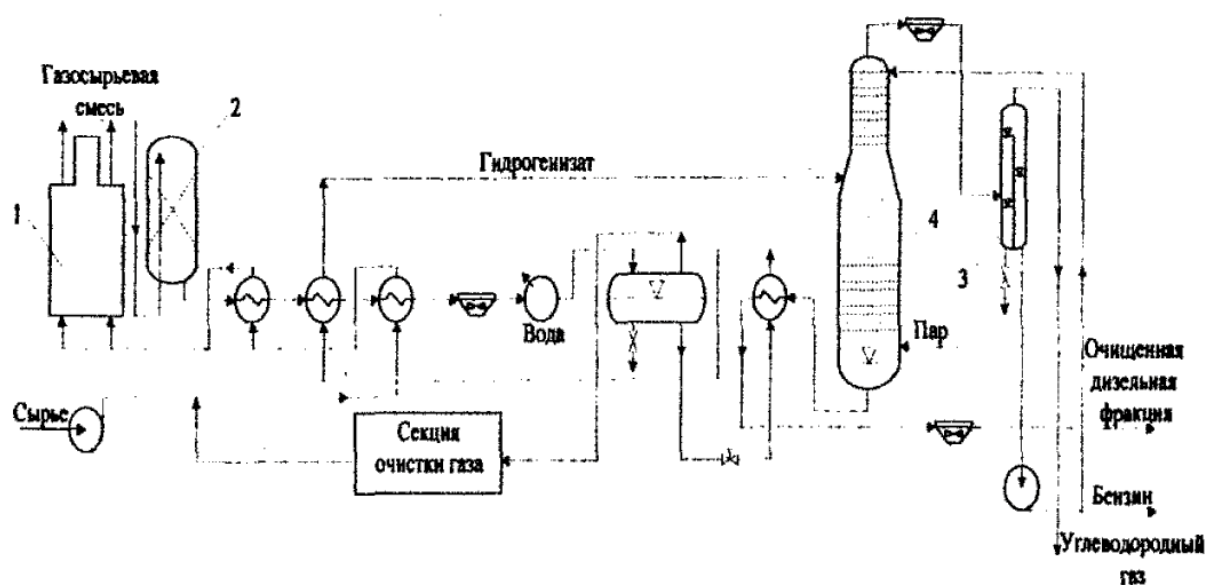


Рис. 2. Принципиальная схема установки гидроочистки дизельного топлива:

1 - печь; 2 - реактор; 3 - сепараторы; 4 - стабилизационная колонна.

Циркуляционный водородсодержащий газ смешивается с сырьем, смесь нагревается в теплообменниках и печи 1 до температуры реакции и направляется в реактор 2, наполненный катализатором. После реактора газопродуктовая смесь охлаждается в теплообменниках, поступает в сепаратор 3 для разделения парогазовой смеси и гидрогенизата и далее в стабилизационную колонну 4, где происходит удаление из гидрогенизата углеродных газов, отгона и воды. Стабильное топливо с низа колонны удаляется с установки. Процесс протекает при температуре $300\div 420^{\circ}\text{C}$ и

давлении 1,7÷4,0 МПа в зависимости от очищаемого сырья. Выход продуктов гидроочистки нефтяных фракций приведен ниже, в таблице 1.

Таблица 1. Выход продуктов гидроочистки нефтяных фракций

Показатель	Сырье			
	бензин	керосин	дизельное топливо	вакуумный дистиллят
Взято, %:				
сырье	100	100	100	100
водород 100%-й	0,15	0,25	0,4	0,65
Всего	100,15	100,25	100,4	100,65
Получено, %:				
гидроочищенное топливо	99	97,9	96,9	86,75
дизельная фракция	-	-	-	9,2
отгон	-	1,1	1,3	1,3
углеводородный газ	0,65	0,65	0,6	1,5
сероводород	-	0,2	1,2	1,5
потери	0,5	0,4	0,4	0,4
Всего	100,15	100,25	100,4	100,65

В настоящее время за рубежом работают установки гидроочистки гудрона и мазута, позволяющие достигнуть глубокой сероочистки, деме­таллизации, деазотирования и снижения коксуетости сырья, которое может быть использовано на установках каталитического крекинга.

Литература

1. Сомов В.Е., Садчиков И.А., Шершун В.Г., Кореляков Л.В. Стратегические приоритеты Российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. 292 с.
2. Le Petrole. Raffinage et Genie Chimique. Sous la direction de P.Wuithier. Tomes 1 et 2. Editions Technip, Paris, 1972. 1710 p.
3. Конь М.Я., Зелькинд Е.М., Шершун В.Г. Нефтеперерабатываю щая и нефтехимическая промышленность за рубежом. М.: Химия, 1986. 184 с.
4. А л ь п е р т Л . З . Основы проектирования химических установок. М.: Высшая школа, 1989. 304 с.
5. М а н о в я н А . К . Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия, 2001. 568 с.
6. Ахметов С. А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И.Баязитов; Под ред. С. А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.; ил. ISBN