

**ГИДРОКРЕКИНГ
НЕФТЯНОГО
СЫРЬЯ**

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1 Теоретические сведения

2 Основные факторы процесса

3 Описание установки ГК ДТ

НАЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

**Углубление переработки нефти,
удаление гетероатомных соединений,
получение дополнительного
количества дистиллятных фракций из
тяжелого нефтяного сырья**

КЛАССИФИКАЦИЯ СХЕМ ГИДРОКРЕКИНГА

В зависимости от вырабатываемых продуктов

Газовый

Бензиновый

Авиакеросиновый

Дизельный

Масляный

В зависимости от глубины процесса

Неглубокий (сырье КК, малосернистое котельное топливо)

Глубокий (получение светлых нефтепродуктов)

В зависимости от глубины конверсии

Одноступенчатый

Двухступенчатый

В зависимости от давления

Обычный (15-20 МПа)

Легкий (5-7 МПа)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В современной нефтепереработке реализованы следующие *типы промышленных процессов гидрокрекинга*:

- 1) гидрокрекинг бензиновых фракций
- 2) селективный гидрокрекинг бензинов, керосинов, дизельных топлив (каталитическая депарафинизация)
- 3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых и дизельных фракций и газойлей каталитического крекинга
- 4) легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей
- 5) гидрокрекинг вакуумных газойлей
- 6) гидрокрекинг нефтяных остатков

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химизм процесса ГК

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

- гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода
- гидрирования ароматических углеводородов и непредельных соединений
- крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов
- деалкилирования циклических структур
- изомеризации образующихся низкомолекулярных парафинов.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Катализаторы

Катализаторы состоят из трех компонентов

- *Кислотного*
- *Дегидро-гидрирующего*
- *Связующего*

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.

- *Гидрирующим компонентом* являются металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo и W). Для активирования катализаторов используют разнообразные промоторы: Re (рений), Rh (родий), Ir (иридий), PЗЭ и др.

- *Функции связующего* выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний и цирконийсиликаты.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Катализаторы

Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциоальными катализаторами

Они активны в реакциях гидрирования-дегидрирования (гомолитических) и гидрогенолиза гетероатомных соединений (гетеролитических)

Кислотный компонент осуществляет реакции крекинга C-C связей

На алюмосиликатном носителе (крупнопористый) – реакции первичного *неглубокого крекинга* высокомолекулярных углеводородов

На цеолите – реакции последующего *более глубокого крекинга с изомеризацией* среднемолекулярных углеводородов

Катализаторы ГК - полифункциональные

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Катализаторы

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.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура

Оптимальный интервал температур 360...460 °С с

постепенным их повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора.

При более низкой температуре:

- реакции крекинга протекают с малой скоростью,
- более благоприятен химический состав продуктов: большее содержание нафтенов и соотношение *i*-парафин : *n*-парафин.

Чрезмерное повышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклических ароматических соединений) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура

С ростом температуры - увеличивается скорость деструкции углеводородов, повышается степень превращения сырья в легкие продукты

Высокая температура – снижает селективность процесса, возрастает выход газа, уменьшается соотношение *i*-парафиновых и *n*-парафиновых, повышается расход водорода

Содержание азота в сырье определяет выбор температуры

0,004% масс азота	357-367оС
0,01 % масс азота	387-397оС
0,16% масс. азота	427-437оС

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

Большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением **15...17 МПа.**

Для гидрокрекинга нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов применяют давление **20 МПа.**

Гидрокрекинг прямогонных легких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при относительно низком давлении - **около 7 МПа.**

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

При высоком давлении (17-20 МПа) – *подавляются* реакции уплотнения молекул, коксообразование, блокирование активных центров катализатора углистыми отложениями и при **30МПа** – *прекращаются*

При высоком давлении все реакции крекинга протекают стабильно

Интенсифицируются реакции гидрирования ароматических углеводородов

С увеличением давления - *увеличивается расход водорода, происходит утяжеление аппаратуры и удорожание процесса*

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

При умеренных давлениях(5-15 МПа) – медленно проходит коксообразование и падение активности катализатора

Однако – катализатор дезактивируется

При давлении порядка 5 МПа – в присутствии специальных катализаторов – реакции диспропорционирования водорода , уменьшение расхода водорода, процесс дешевле

Давление – *определяет качество и выход продуктов гидрокрекинга*

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Объемная скорость подачи сырья

Объемная скорость подачи сырья при *гидрокрекинге* вследствие предпочтительности проведения процесса при минимальной температуре обычно низка (0,2...0,5 ч⁻¹).

При ведении процесса в режиме *мягкого гидрокрекинга* она выше и достигает до 1 ч⁻¹.

Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

Чем ниже объемная скорость подачи сырья тем

- ниже температура процесса,
- выше селективность процесса,
- повышается выход продуктов,
- уменьшается расход водорода,
- уменьшается продолжительность цикла работы катализатора

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

5 Кратность циркуляции ВСГ

Необходимо поддерживать избыток водорода в ЦВСГ

Вводится свежий водород

Кратность зависит от

- химического расхода водорода на реакции
- чистоты ВСГ

Чем тяжелей сырье – тем выше кратность циркуляции

С увеличением кратности циркуляции ВСГ –
увеличивается степень превращения сырья,
получаются более легкие продукты

Обычная кратность циркуляции в диапазоне

800 до 2000 м³/м³

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

6 Расход водорода

Зависит

- от назначения процесса,
- используемого сырья,
- катализатора,
- режима процесса,
- глубины гидрокрекинга и других факторов.

Чем легче продукты гидрокрекинга и тяжелее гидрокрекируемое сырье, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород : сырье.

Большое потребление водорода идет на гидрирование ароматических углеводородов

С ростом содержания серы и азота в сырье увеличивается расход водорода