

ГИДРОКРЕКИНГ

Назначение – получение дополнительного количества светлых нефтепродуктов каталитическим разложением тяжелого сырья в присутствии водорода.

Сырье и продукция. В качестве сырья установок гидрокрекинга используется широкая гамма нефтяных фракций – от бензина до тяжелых остатков (мазута и гудрона) включительно. Наиболее распространенный вид сырья – вакуумный дистиллят прямой перегонки нефти, который перерабатывается в чистом виде или в смеси с газойлями коксования, термического и каталитического крекинга.

Продукция:

- сжиженный газ – содержит значительное количество пропана и бутана, может использоваться как сырье газофракционирующих установок или товарный продукт;
- бензиновая фракция – используется как компонент товарного автомобильного бензина; может быть разделена на легкую фракцию, имеющую более высокую антидетонационную характеристику (октановое число – 79 по моторному методу), и тяжелый бензин (октановое число – 63 по моторному методу), который целесообразно подвергнуть каталитическому риформированию;
- керосиновая фракция – применяется как компонент авиационного топлива; характеристика: плотность $\rho_4^{20} = 0,799-0,802$; температура начала кристаллизации – минус 55°C , высота некопящего пламени – 31-29 мм;
- дизельная фракция – служит компонентом товарного дизельного топлива; характеристика: плотность $\rho_4^{20} = 0,822-0,826$, содержание серы – ниже 1 ppm, температура застывания – ниже 15°C ; цетановое число – 56-57, ароматических веществ – 5-7% об.

Технологическая схема. В зависимости от сырья и продуктов, которые необходимо получить, используются одноступенчатые и двухступенчатые процессы, системы с неподвижным, движущимся и суспендированным катализаторами. На рисунке приведена технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга с неподвижным слоем катализатора. Смесь сырья с ВСГ нагревается в теплообменниках и печи, а затем проходит через реактор первой ступени Р-1, в котором происходит удаление серы и азота, а также частичный крекинг сырья. Продукты реакции охлаждаются в теплообменниках и холодильниках, а затем поступают в сепаратор высокого давления С-1, где из гидрогенизата выделяется циркулирующий ВСГ, возвращаемый на смешение с сырьем. Стабилизация гидрогенизата проводится последовательным снижением давления, а затем с помощью ректификации в колонне К-1. При 30 кгс/см² от гидрогенизата в С-3 отделяется ВСГ, который поступает на установку концентрирования водорода. Нестабильный гидрогенизат в верхней части колонны освобождается от легких продуктов реакции; в качестве боковых погонов в колонне выделяются товарные фракции – керосиновая и дизельная. Нижний продукт колонны К-1 направляется через теплообменник и печь П-2 на вторую ступень гидрокрекинга. Катализатор второй ступени является исключительно крекирующим. Технологическая схема второй ступени аналогична первой. Нестабильный гидрогенизат со второй ступени поступает в общий сепаратор низкого давления С-2.

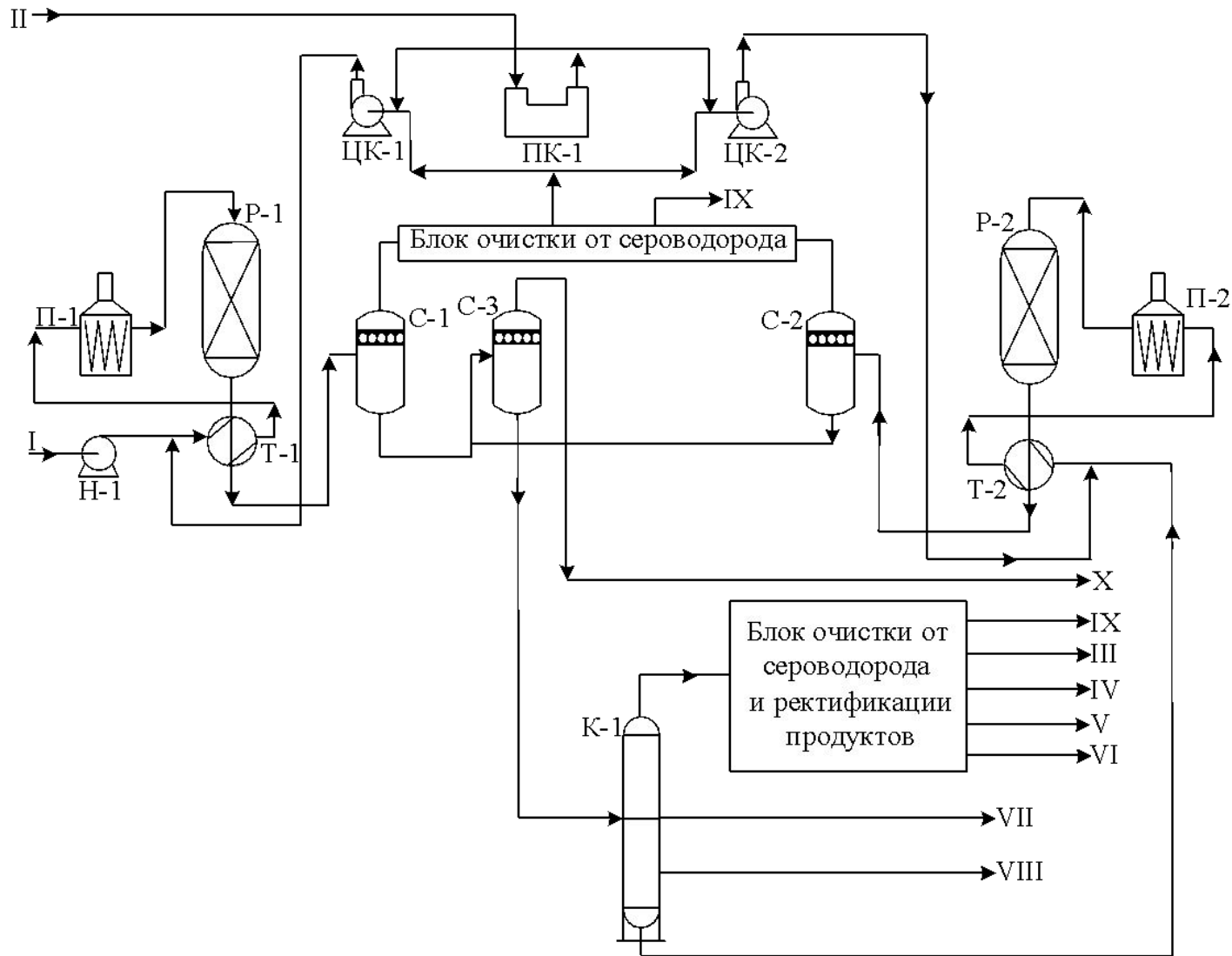


Схема установки гидрокрекинга:

I – сырье, II – циркулирующий водородсодержащий газ, III – углеводородный газ, IV – сжиженный газ, V – легкая бензиновая фракция, VI – тяжелая бензиновая фракция, VII – керосиновая фракция, VIII – дизельная фракция, IX – сероводород, X – водородсодержащий газ на установку выделения водорода; P-1,2 – реактор, К-1 – колонна, С-1,2,3 – сепаратор, Т-1,2 – теплообменник, П-1,2 – печь, ЦК-1,2 – компрессор, ПК-1 – конденсатор-холодильник, Н-1 – насос

Верхний продукт колонны К-1 разделяется на углеводородный газ в емкости орошения и легкие фракции, которые в процессе стабилизации и ректификации разделяются на сжиженный газ, легкую и тяжелую нефть. Углеводородный газ, сжиженный газ и циркулирующий ВСГ подвергаются очистке от сероводорода раствором ДЭА.

Технологический режим. Ниже приводятся показатели технологического режима первой (I) и второй (II) ступеней гидрокрекинга:

	I	II	
Давление, кгс/см ²	176,5	166,7	
Объемная скорость в каждой ступени, ч ⁻¹	1	1	
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³ сырья	1800	800	
Температура, °С	429	402	
Расход водорода, кг/м ³ сырья	54	5	

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ. ВИСБРЕКИНГ

Назначение. При работе в режиме термического крекинга – получение дополнительных количеств светлых нефтепродуктов термическим разложением остатков от перегонки нефти, при работе в режиме висбрекинга – улучшение качества котельного топлива (снижение вязкости).

Сырье и продукция. Сырьем установок являются остатки первичной перегонки нефти – мазут выше 350°С и гудрон выше 500°С.

Продукция:

- газ, содержащий непредельные и предельные углеводороды и сероводород; после очистки от сероводорода может быть использован как сырье газофракционирующих установок или в качестве топливного газа;
- бензин – характеристика: октановое число 66-72 (моторный метод), содержание серы при переработке остатков из сернистых нефтей – 0,5-1,2 %; в бензине термического крекинга содержится до 25% непредельных углеводородов (алкенов и алкадиенов), поэтому он обладает низкой химической стабильностью. Может быть использован в качестве сырья риформинга или компонента товарного бензина после процесса гидрооблагораживания. При использовании непосредственно в качестве компонента товарного бензина к бензину термического крекинга добавляют ингибиторы, препятствующие окислению;
- керосино-газойлевая фракция – ценный компонент флотского мазута; после гидроочистки может применяться как компонент дизельных топлив;
- крекинг-остаток – используется как котельное топливо, имеет более высокую теплоту сгорания, более низкую температуру застывания и вязкость, чем прямогонный мазут.

Технологическая схема. Схема установки термического крекинга зависит от назначения процесса и от используемого сырья. Для получения котельного топлива с более низкой вязкостью применяется процесс с нагревом в печи до необходимой температуры и дальнейшим продолжением реакций термокрекинга, начавшихся в печи, в сокинг-камере. Время пребывания сырья в сокинг-камере составляет 15-30 мин.

На рисунке приводится схема установки висбрекинга с сокинг-камерой. Сырье подают через теплообменник Т-1 в печь П-1. Для турбулизации потока в сырье перед печью подается химически очищенная вода. Начавшиеся в печи реакции термокрекинга продолжаются в сокинг-камере П-2, откуда продукты реакции поступают на разделение во фракционер К-1. Легкие продукты термокрекинга и пары воды из верхней части фракционатора конденсируются и охлаждаются в воздушном Х-1 и водяном Х-2 конденсаторах-холодильниках и разделяются в сепараторе С-1 на газ, бензин и кислую воду.

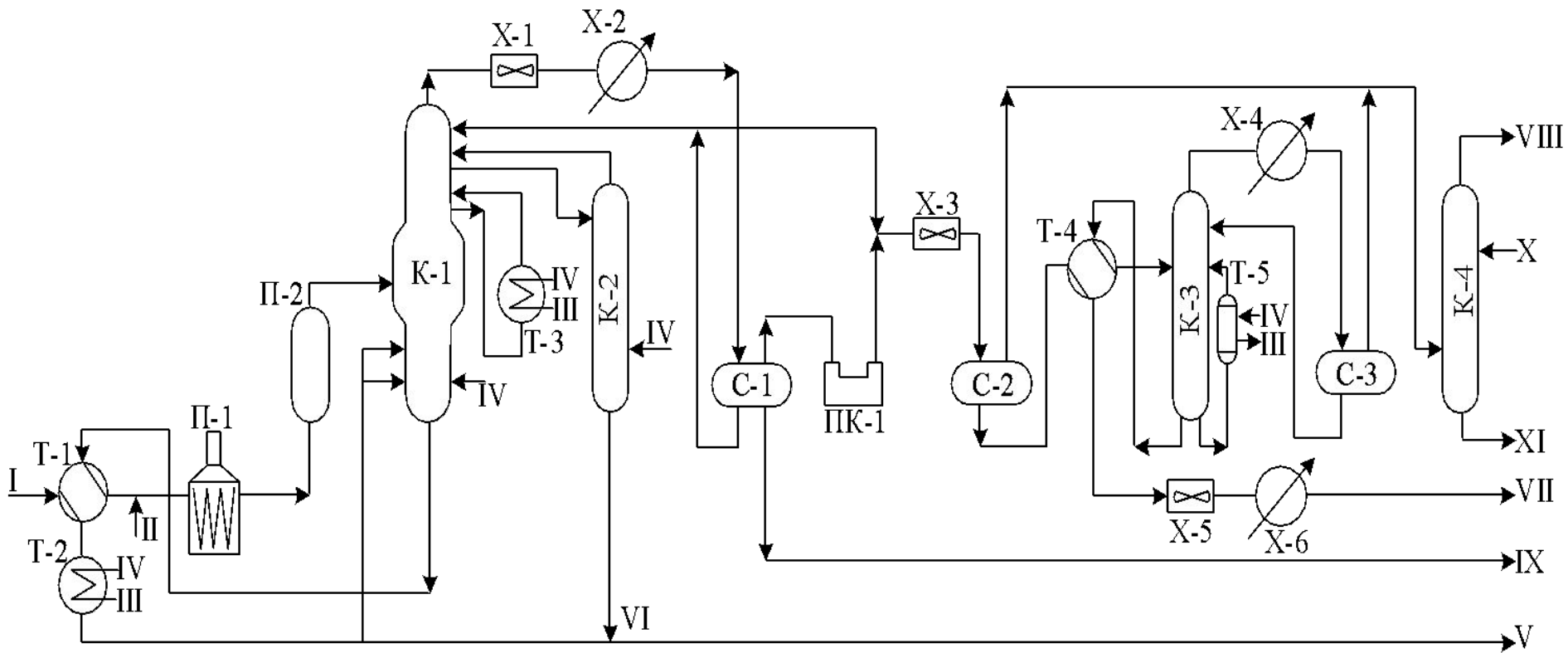


Схема установки висбрекинга:

I – сырье, II – химически очищенная вода, III – конденсат, IV – водяной пар, V – остаток висбрекинга, VI – газойль, VII – бензин, VIII – углеводородный газ, IX – кислая вода, X – регенерированный раствор ДЭА, XI – насыщенный раствор ДЭА; T-1,2,3,4,5 – теплообменник, П-1 – печь, П-2 – сокинг-камера, К-1– фракционер, X-1,2,4,5,6 – конденсатор-холодильник, ПК-1 – компрессор, С-1,2,3 – сепаратор, X-3 – холодильник, К-2 – отпарная колонна, К-3 – колонна стабилизации, К-4 – абсорбер

Газ дожимается компрессором ПК-1, смешивается с балансовым количеством бензина (повторное контактирование) и после охлаждения в воздушном холодильнике Х-3, отделения от бензина в сепараторе С-2 и аминовой очистки от сероводорода в абсорбере К-4 выводится с установки. Бензин из сепаратора С-2 после стабилизации в колонне К-3 выводится с установки. Газ, выделившийся при стабилизации бензина из сепаратора С-3, выводится вместе с газом из фракционатора в абсорбер К-4 и далее – с установки. Газойль из верхней части фракционатора через отпарную колонну К-2 выводится на смешение с остатком висбрекинга. Остаток висбрекинга с низа фракционатора насосом прокачивается через теплообменники Т-1, Т-2, частично возвращается во фракционатор в качестве квенча, а балансовое количество после смешения с газойлем выводится с установки.

Технологический режим:

	Температура, °С	Давление, кгс/см ²
Печь (П-1):		
на входе	320	20
на выходе	453	11
Сокинг-камера (П-2):		
на входе	453	11
на выходе	433	9,5
Фракционатор (К-1):		
верх	166	3
низ	350	3,25
Отпарная колонна (К-2):		
верх	239	3,1
низ	230	3,2
Стабилизатор (К-3):		
верх	63	10
низ	177	10

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

Процесс алкилирования предназначен для получения бензиновых фракций, обладающих высокой стабильностью и детонационной стойкостью с использованием реакции взаимодействия изобутана с олефинами в присутствии катализатора.

Основные виды сырья – изобутан и бутан-бутиленовая фракция, используются также пропан-пропиленовая и пентан-амиленовая фракции.

Продукция:

- легкий алкилат – используется как компонент авиационного и автомобильного бензинов; характеристика алкилата, полученного при алкилировании изобутана бутан-бутиленовой (I) и пропан-пропиленовой (II) фракцией приводится ниже:

	I	II
Плотность ρ_4^{20}	0,698	0,715
Октановое число (исследовательский метод)	92-98	89-94
Давление насыщенных паров при 38°C, ммрт. ст.	155	–

- тяжелый алкилат (плотность $\rho_4^{20} = 0,780-0,810$, выкипает в интервале 170-300°C) – служит компонентом дизельного топлива;

- сжиженные газы – состоят в основном из предельных углеводородов нормального строения, используются как бытовой сжиженный газ.

Алкилирование изобутана бутиленами на НПЗ проводится в присутствии 96-98%-й серной кислоты. Применяется также фтористоводородная кислота и твердые катализаторы.

Технологическая схема установки сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами приводится на рисунке. Установка алкилирования состоит из отделений:

- подготовки сырья;
- реакторного;
- обработки углеводородной смеси;
- фракционирования продуктов.

В отделении подготовки сырья (на схеме не показано) из олефиновой фракции удаляются сероводород и меркаптаны, здесь же сырье подвергается осушке. Подготовленное сырье в емкости Е-1 смешивается с циркулирующим изобутаном и через теплообменник и холодильник подается в реактор Р-1. Одновременно с сырьем в реактор вводится серная кислота.

Реакция изобутана с бутиленами – экзотермическая; для съема выделяющейся теплоты применяется искусственное охлаждение. Хладагентом служит аммиак или углеводородный газ, циркулирующий по схеме: компрессор ПК-1 – конденсатор-холодильник ХК-1 – емкость Е-4 – насос – трубный пучок реактора Р-1 – компрессор ПК-1.

Из реактора Р-1 продукты поступают в отстойник С-1, где они отделяются от серной кислоты, которая возвращается в реактор. Углеводороды через теплообменник Т-1 подаются в отделение обработки углеводородной смеси. Освобожденная от следов серной кислоты и эфиров с помощью щелочной и водной промывки смесь углеводородов поступает в отделение фракционирования, в составе которого имеются колонны: изобутановая К-1 (выделение пропана и избыточного изобутана), пропановая К-2 (разделение смеси пропана и изобутана на индивидуальные углеводороды), бутановая К-3 (разделение нижнего продукта К-1 на сжиженные газы, иногда называемые отработанной бутан-бутиленовой фракцией, и суммарный алкилат); вторичной перегонки К-4 (получение легкого и тяжелого алкилатов из суммарного).

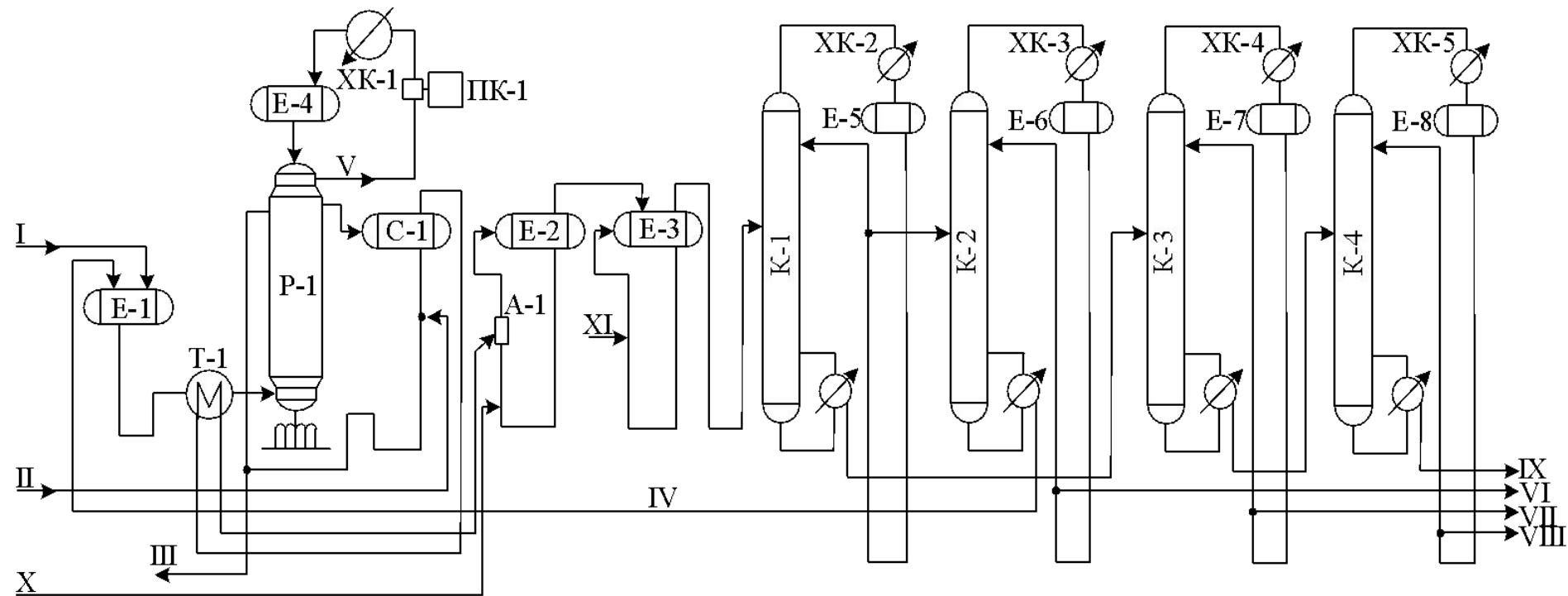


Схема установки сернокислотного алкилирования:

I – сырье, II – свежая серная кислота, III – отработанная серная кислота, IV – циркулирующий изобутан, V – аммиак, VI – пропан, VII – отработанная бутан-бутиленовая фракция, VIII – легкий алкилат, IX – тяжелый алкилат, X – щелочь, XI – вода; ПК-1 – конденсатор-холодильник, XK-1÷XK-5 – емкость, E-1÷E-8 – насос, P-1 – реактор, T-1 – теплообменник, K-1÷K-4 – колонна, C-1 – отстойник, A-1 – смеситель

Технологический режим:

Реактор	Температура, °С		Давление,
	7-10	кГс/см ²	6
Ректификационные колонны	низа		верха
К-1	95-120	45-55	5-6
К-2	85-100	40-45	16-17
К-3	125-135	45-50	3-4
К-4	до 220	100-115	0,2-0,4

Схема процесса алкилирования на твердом катализаторе, получившего фирменное название «Алкилен» (см. рис.) включает реакторный блок и блок фракционирования продуктов реакции. Олефиновое сырье сначала очищают от диенов и кислородсодержащих соединений в блоке 1. Очищенное олефиновое сырье и циркулирующий изобутан смешивают с реактивированным катализатором в нижней части лифт-реактора 2. Реагирующие компоненты и катализатор поднимаются по стояку, в котором протекает алкилирование. Выйдя из лифт-реактора, катализатор отделяется от жидких углеводородов и опускается в холодную зону реактивации. Углеводороды направляются в секцию фракционирования 3, в которой алкилат отделяется от сжиженных углеводородов C_3 - C_4 . Катализатор медленно опускается в кольцевом пространстве, окружающем стояк. В этот насадочный слой катализатора вводят изобутан, насыщенный водородом, и тем самым реактивируют катализатор. Реактивированный катализатор снова попадает в нижнюю часть лифт-реактора. В этой секции реактивация проходит почти полностью, но на поверхности катализатора остается некоторое количество прочно адсорбированных веществ. Их десорбируют при повышенной температуре в аппарате 4, в который выводят небольшой поток циркулирующего катализатора. Полностью реактивированный катализатор также стекает в нижнюю часть лифт-реактора.

Эксплуатационные затраты на производство алкилата на установке «Алкилен» ниже, чем на установке сернокислотного алкилирования. Однако, если для подготовки сырья установок сернокислотного и фтористо-водородного алкилирования достаточно блока неглубокого селективного гидрирования (для удаления диенов и серы), то в дополнение к процессу селективного гидрирования для установки «Алкилен» необходим блок удаления кислородсодержащих (ацетона, МТБЭ и др.) и азотсодержащих (ацетонитрила и др.) соединений,

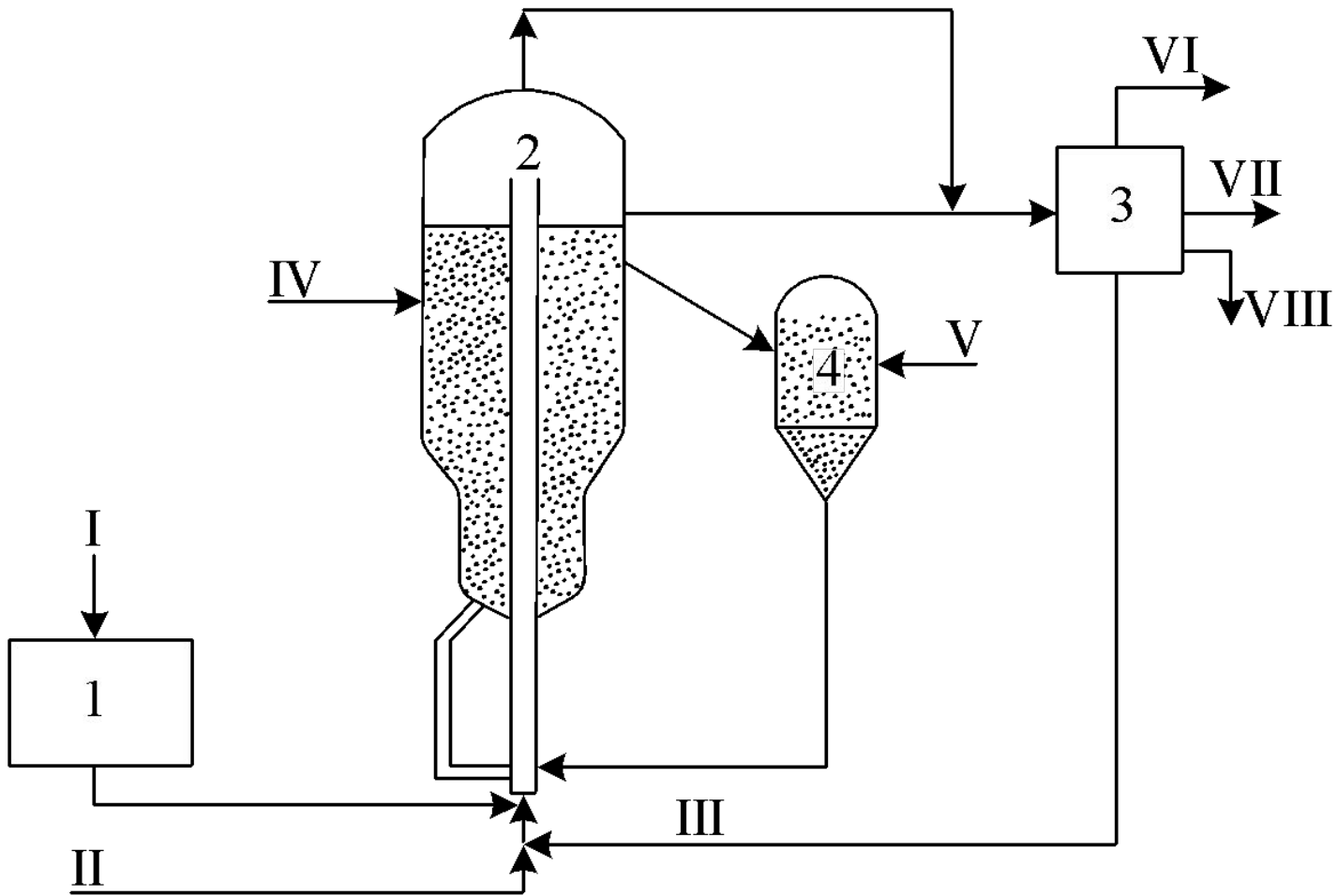


Схема установки алкилирования в подвижном слое катализатора на твердом носителе:

I – олефиновое сырье, **II** – свежий изобутан, **III** – рециркулирующий изобутан, **IV** – изобутан, насыщенный водородом, **V** – водород, **VI** – легкие фракции, **VII** – сжиженный газ, **VIII** – алкилат; **1** – блок, **2** – лифт-реактор, **3** – секция фракционирования, **4** – аппарат десорбции

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг предназначен для получения дополнительных количеств светлых нефтепродуктов – высокооктанового бензина и дизельного топлива – разложением тяжелых нефтяных фракций в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов аморфного и цеолитсодержащего типа. В качестве сырья процесса чаще всего используется вакуумный дистиллят, получаемый при первичной перегонке нефти, а также газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга. Продукция установки каталитического крекинга:

- углеводородный газ – содержит 80-90% предельных и непредельных углеводородов C_3 - C_4 , направляется для разделения на газофракционирующие установки;
- бензиновая фракция (н.к.-195°C) – используется как компонент автомобильного и авиационного бензина. Характеристика: плотность $\rho_4^{20} = 0,720 - 0,770$, октановое число 87-93 (исследовательский метод), содержание углеводородов, % масс.: ароматические – 20-30, непредельные – 8-15, нафтеновые – 7-15, парафиновые – 45-50;
- легкий газойль (фракция 195-280°C) – применяется как компонент дизельного и газотурбинного топлива; характеристика: плотность $\rho_4^{20} = 0,880-0,930$, температура застывания от -55°C до -65°C, цетановое число 40-45, йодное число 7-9;
- фракция 280-420°C – используется при получении сырья для производства технического углерода; характеристика: плотность $\rho_4^{20} 0,960-0,990$, температура застывания от 0°C до 5°C, коксуемость – ниже 0,1%; йодное число 3-5;
- тяжелый газойль (фракция выше 420°C) – используется как компонент котельного топлива; характеристика: плотность $\rho_4^{20} = 1,040-1,070$; температура застывания от 20°C до 25°C, коксуемость – 7-9%.

Эксплуатируются установки каталитического крекинга с реактором и регенератором непрерывного действия двух типов:

- с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора;
- с псевдооживленным слоем циркулирующего микросферического катализатора.

На рисунке приведена схема установки с псевдооживленным слоем катализатора. Сырье нагревается в теплообменниках Т-1 – Т-5 и печи П-1, смешивается с водяным паром и поступает в подъемный стояк катализаторопровода, подхватывая частички регенерированного катализатора, движущегося из регенератора Р-2. Смесь сырья, водяного пара и катализатора проходит через отверстия распределительной решетки реактора Р-1 и попадает в кипящий слой катализатора. При контакте сырья и катализатора в подъемном стояке и кипящем слое происходят реакции крекинга. Продукты реакции поднимаются в верхнюю часть реактора, проходят через трехступенчатые циклоны, в которых отделяется унесенный катализатор, и направляются в колонну К-1.

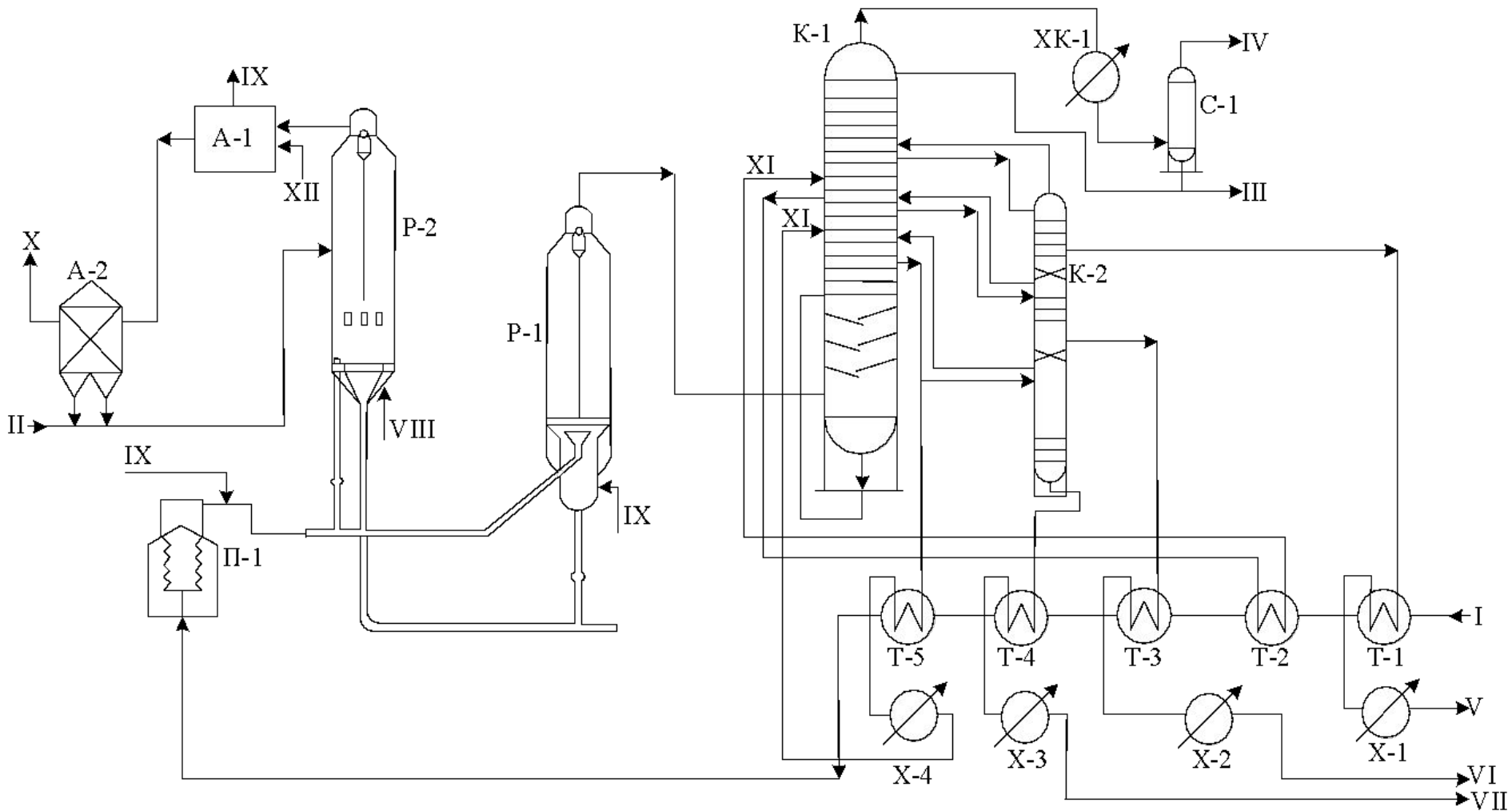


Схема установки каталитического крекинга:

I – сырье, II – катализатор, III – бензин, IV – жирный газ, V – легкий газойль, VI – сырье для производства технического углерода, VII – тяжелый газойль, VIII – воздух, IX – пар водяной, X – дымовые газы, XI – циркулирующее орошение, XII – вода; T-1÷T-5 – теплообменники, П-1 – печь, P-1 – реактор, P-2 – регенератор, K-1 – колонна, A-2 – циклон, XK-1 – конденсатор-холодильник, C-1 – сепаратор, X-1÷X-4 – холодильник,

Отработанный катализатор из нижней части кипящего слоя переходит в отпарную зону, расположенную под распределительной решеткой; сюда подается водяной пар для удаления адсорбированных поверхностью катализатора углеводородов. Затем катализатор поступает в катализаторопровод, смешивается с воздухом и транспортируется воздушным потоком в регенератор Р-2, где происходит выжигание кокса с поверхности катализатора. Регенерированный катализатор возвращается в реактор Р-1. Дымовые газы уходят из кипящего слоя катализатора, поступают в двухступенчатый циклон А-2, в котором отделяются от основной массы частиц катализатора, а затем поступают на очистку. Уловленный катализатор возвращается в кипящий слой. Пары продуктов реакции с верха реактора Р-1 поступают в колонну К-1. Верхний продукт колонны – смесь паров воды, бензина и газа проходит через конденсатор-холодильник ХК-1 в сепаратор С-1. Газ из С-1 и бензин самостоятельными потоками подаются в газовый блок, а вода сбрасывается в канализацию. В колонне К-1 отбираются три боковых погона, которые поступают в отпарную колонну К-2 для удаления легких фракций. Затем легкий газойль, сырье для технического углерода и тяжелый газойль через теплообменники и холодильники уходят с установки.

Газовый блок установки (на схеме не показан) состоит из секций сероочистки газа, компримирования, абсорбции и стабилизации бензина.

Имеют место следующие показатели технологического режима установки каталитического крекинга с микросферическим цеолитсодержащим (I) и шариковым аморфным (II) катализаторами:

	I	II
Температура, °С:		
в реакторе	490-505	470-485
в регенераторе	590-670	590-650
низа колонны К-1	280	250
Давление, кгс/см ² :		
в реакторе	0,6-2,4	0,7-0,8
в регенераторе	2,4	2,0
Кратность циркуляции катализатора	6-8	1,8-2,5
Содержание остаточного кокса в катализаторе на выходе из регенератора, %	0,15	0,6-0,8