

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Модернизация основного оборудования установки гидрокрекинга

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности

Института химии

Аль-раммахи Али Абдулзахра Амош

Научный руководитель

доцент, к.х.н.
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

О.В. Бурухина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение глубины переработки нефти является общенациональной проблемой и в настоящее время решается путем масштабной модернизации нефтеперерабатывающего оборудования [1,2]. На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности углубление переработки нефти было достигнуто за счет внедрения процессов гидрирования, в том числе процессов гидрокрекинга, что позволило перерабатывать тяжелые вакуумные дистилляты и получать высокие выходы высококачественных моторных топлив.

Основная трудность изучения этого процесса заключается в том, что изучение термодинамики и динамики протекающей реакции является недостаточным из-за сложности углеводородного состава поступающих фракций, необычных технических условий, инактивации катализатора и т.д.

В настоящее время Российская нефтеперерабатывающая промышленность обладает следующими характерными чертами: отставание по показателям качества от показателей, обозначенных стратегическими целями государства и показателей мирового уровня по причине низкой глубины переработки.

На сегодняшний день можно выделить несколько негативных аспектов нефтепереработки: Средняя глубина переработки составляет от 88% до 80% по всему миру, индекс Нельсона составляет от 6,8 до 4,5 по всему миру, а качество и количество нефтепродуктов с высокой добавленной стоимостью сильно отстают от мировых.

Индекс Нельсона оценивает уровень вторичной мощности преобразования на НПЗ по отношению к первичной мощности дистилляции. Суммируя значения сложности, присвоенные каждой единице оборудования, в том числе

установке перегонки сырой нефти, определяют сложность НПЗ по индексу сложности Нельсона.

Актуальность в более углубленной переработки нефти увеличивается все больше с каждым годом. Спрос на высококачественные нефтепродукты растет, а уровень добычи нефти снижается. Кроме того, растут и затраты на добычу и транспортировку нефтепродуктов. Из-за ограниченных запасов нефти необходимо вводить в переработку тяжелую нефть и битуминозный уголь.

В ближайшие несколько лет вследствие истощения запасов легкоизвлекаемой нефти добываемая нефть будет все тяжелее по составу и свойствам. Такая нефть имеет высокие значения плотности и вязкости, высокое содержание примесей, таких как азот, сера, а также металлы, что осложняет ее переработку в ценные товарные нефтепродукты, в частности моторные топлива. В связи с этим нефтеперерабатывающие заводы осуществляют мероприятия по усовершенствованию и модернизации производственных мощностей глубокой переработки нефти путем разработка процесса гидрокрекинг. Этот процесс позволяет получать из тяжелых фракций нефти ценные.

Целью работы модернизация установки гидрокрекинга за счёт замены реактора, теплообменника и печи для увеличения производительности по тяжелому вакуумному газойлю до 2500 тыс. т/год.

Глава 1. Теоретические основы процесса гидрокрекинга

Химия процесса. В процессе гидрокрекинга сырье разлагается и гидрируется одновременно. Особенностью гидрокрекинга является то, что получается продукт с гораздо более низкой молекулярной массой, чем у исходного материала. С этой точки зрения процесс гидрокрекинга имеет много общего с процессом каталитического крекинга, но различается наличием водорода для подавления цепной реакции. В результате продукты гидрокрекинга содержат очень мало метана и этана, которые являются низшими углеводородами. Кроме того, гидрокрекинг присущ всем основным реакциям процесса гидроочистки. Это самая важная реакция гидрокрекинга.

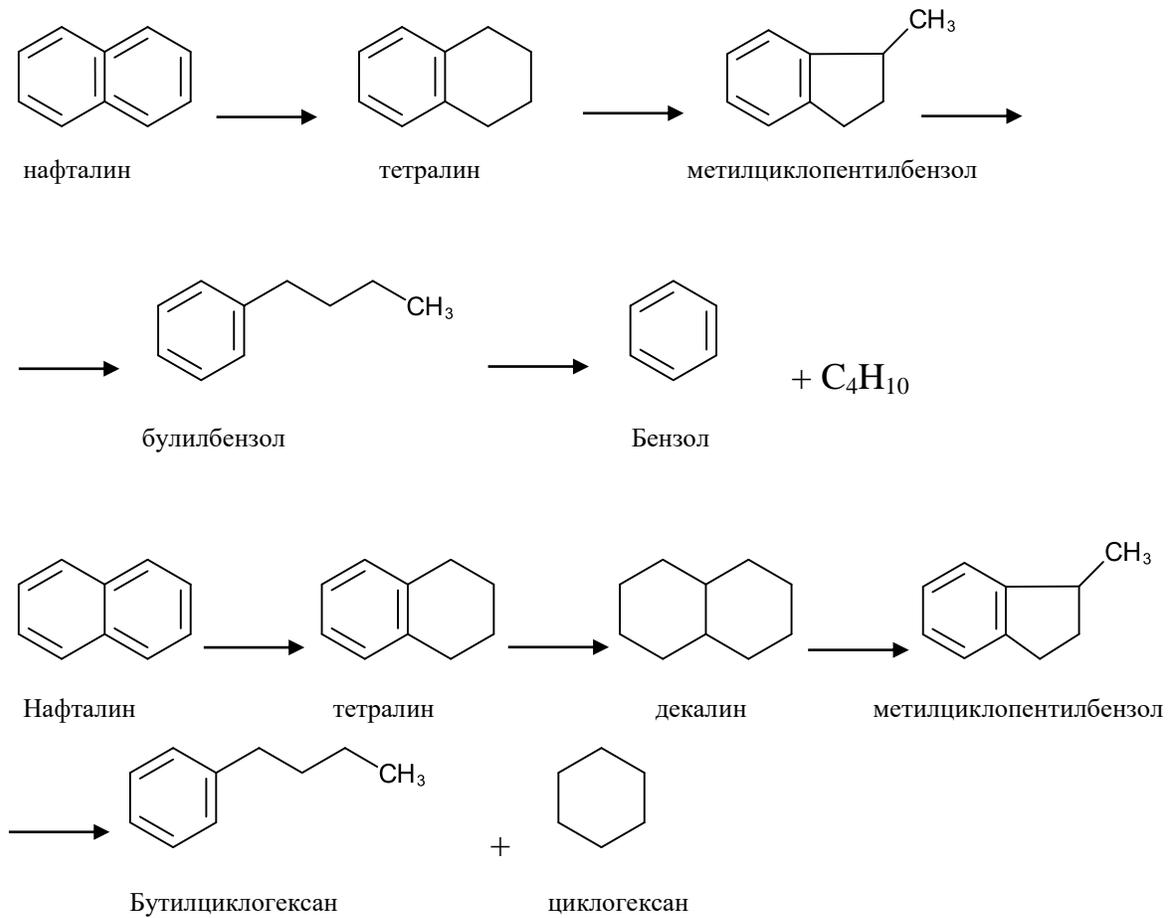
- Гидроразрыв парафиновых углеводородов и насыщение С-С связями (гидрокрекинг).
- гидродеолкилирование и изомеризация.
- гидрирование моноциклических, бициклических и полициклических ароматических углеводородов;
- Крекинг и насыщение соединений кислорода, серы, азота связями С-О, С-S, С-N.
- Разложение металлоорганических соединений

Гидрокрекинг связей С-С является основной реакцией. Основные реакции, которые получают углеводороды и неуглеводородные соединения, заключаются в следующем.

Обычные парафиновые углеводороды вызывают расщепление и изомеризацию. Температура процесса и природа основания катализатора вносят свой вклад в реакцию расщепления. Реакции расщепления происходят на поверхности и в объеме катализатора. В результате продукты гидрокрекинга имеют более низкое содержание углеводородов C_1 и C_2 (метан и этан), при этом преобладают C_3 , C_4 и более тяжелые соединения.

Полученный изогексан может быть дополнительно преобразован, например, путем расщепления и изомеризации. Повышение температуры гидрокрекинга способствует превращению бензольного кольца в изопарафиновые углеводороды.

Гидрирование бициклических ароматических углеводородов протекает путем получения ароматических соединений, таких как тетралин. Тетралин дополнительно преобразуется 2 способами: образованием алкилбензола и образованием декалина путем гидрирования 2-го кольца. Первый преобразует бензол, в то время как второй преобразует циклогексан в качестве конечного продукта. Схема конверсии нафталина.



1.1 Технологии процесса гидрокрекинга

Гидрокрекинг характеризуется различными типами и технологическими схемами, как показано в таблице 1. Основными параметрами в конфигурации установки являются используемое сырье, тип продукта, требования к качеству, а также учитываются необходимые инвестиции, строительные и эксплуатационные расходы [3]. Считается, что в России целесообразно проводить гидрокрекинг, направленный на производство дизельного и реактивного топлива.

Наиболее типичным процессом гидрокрекинга является температура 330-450 °С, давление 5-30 МПа, реализация избытка водорода, использование композитных катализаторов, объемное соотношение сырья 0,2 - 2 ч⁻¹, объемное соотношение водород/сырье 800-2000 нм³/м³ [4].

Таблица 1 – Классификация промышленных процессов гидрокрекинга

№	Признак	Пример
1	по давлению процесса:	– гидрокрекинг высокого давления – «мягкий» гидрокрекинг
2	по ведению процесса в реакторе:	- В стационарных слоях катализатора (большинство промышленных установок) - В трехфазном псевдооживленном слое, где катализатор периодически заменяется
3	по технологическим схемам:	- 1о ступенчатый одноходовой. - 1о ступенчатый с циркуляцией - 2х ступенчатый - Параллельная система

1.2 Процесс легкого гидрокрекинга

Процесс разложения легким гидрированием, который обычно проводится при давлении от 5 до 10 МПа, представляет собой однопроходный метод получения сырья для каталитического крекинга и в то же время, в основном, для производства легких продуктов, таких как компоненты дизельного топлива. Потребление водорода в этом процессе составляет 11 - 18 % мас. [5][6]

Смесь бензиновых фракций, полученных в результате гидрокрекинга вакуумного газойля, гидроочистки гудрона и гидроочистки дизельного топлива, подвергается гидроочистке для разложения и изомеризации n-парафина и разрушения соединений серы. В результате октановое число бензина увеличивается, а содержание серы уменьшается. [5]

Процесс T-Star Французского института нефти (IFP) включает систему каталитической гидроочистки с неподвижным слоем в качестве предварительной обработки для крекинга сырья в процессе гидрокрекинга с легким псевдооживленным слоем. Этот процесс подходит для обессеривания вакуумного газойля и масла для удаления тента и обладает высокой селективностью в отношении дизельного топлива. Эффективная каталитическая система позволяет более гибко перерабатывать различные виды сырья для каталитического крекинга. Это сырье сначала разлагается, а затем подвергается гидроочистке. [7]

Режим и материальный баланс 2-ступенчатого процесса гидрокрекинга. Баланс вакуумной перегонки западносибирских масел и жиров, содержащих 1,5% серы и 0,11% азота, при 2-ступенчатом гидрокрекинге [8].

Таблица 2 – Режим и материальный баланс двухступенчатого процесса гидрокрекинга

Показатель	1 степень	2 степень	
		Бензиновый вариант	Дизельный вариант
Поступило:			
сырье	100	100	100
водород	1.4	2.5	2.0
Итого:	101.4	102.5	102.0
Получено:			
гидрогенизат	92.3	91.4	93.2
В том числе фракции:			
Н.к. – 85 °С	–	19	10
85-195 °С	–	36	22
195-345 °С	–	27	51
345-к.к. °С	–	9	10.2
Углеводородный газ	6	10	7.7
сероводород	2.5	0.1	0.1
аммиак	0.1	–	–
потери	0.5	1.0	1.0
Итого:	101.4	102.5	102.0

Условия процесса: I степень – $t = 425\text{ °C}$, $v_c = 1,0\text{ ч}^{-1}$;

II степень бензиновый вариант - $t = 425\text{ °C}$, $v_c = 0,5\text{ ч}^{-1}$;

II степень дизельный вариант - $t = 400\text{ °C}$, $v_c = 1,0\text{ ч}^{-1}$;

Для производства дизельного топлива были разработаны процессы гидрирования при более низких давлениях. Например, для производства

дизельного топлива на лето разработан процесс легкого гидролиза вакуумного газойля при давлении 5 МПа. Процесс был протестирован в 2-ступенчатом варианте с предварительной гидроочисткой сырья. Было показано, что это связано с использованием 2 новых активных и селективных каталитических систем [7].

1.3 Одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумных дистиллятов

Одноступенчатая стадия декомпрессионного разложения дистиллированной воды проводится в многослойном реакторе с использованием нескольких катализаторов (до 5 слоев). Для обеспечения температурного градиента каждого слоя не выше 25°C между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ 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.

Таблица 3 – Показатели процессов легкого гидрокрекинга.

показатель	Внии нп	UOP
Давление, МПа	5	До 7
Температура, °C	420 - 450	441 - 468
Поступило, %:		
сырье	100	-
водород	0.9	-
всего	100.9	-

Получено, %:		
Сероводород + аммиак	1.6	-
Углеводородные газы	2.5	-
бензин	1.8	2
Летнее дизельное топливо	34.2	24.7*
Сырье для каталитического крекинга	59.8	69.2
потери	1.0	-
всего	100.9	-

*Фракция 166-343 °С

На рисунке 1 показана базовая технологическая схема одноступенчатого процесса 68-2к (1 миллион тонн для дизельного топлива и 0,63 миллиона тонн для реактивного топлива) из 2 параллельных секций. Исходное сырье (350-500 °С) и рециркуляционный ток гидрокрекинга смешивают с ВСГ, нагревают сначала в теплообменнике, затем нагревают до температуры реакции с помощью печи П-1 и подают в реактор Р-1 (или Р-2). Реакционную смесь охлаждают в теплообменнике подачи, и после достижения 45-55 °С в воздухоохладителе ее направляют в сепаратор высокого давления С-1, разделяют на ВСГ и нестабильный гидрогнетат. После того, как H_2S удаляются абсорбером К-4, ВСГ циркулирует под действием компрессора. Нестабильный газ гидрирования поступает в сепаратор низкого давления С-2 через редукционный клапан, где отделяется часть углеводородного газа, и поток жидкости через теплообменник направляется в колонну стабилизации К-1, где перегоняется углеводородный газ и легкий бензин. Стабильные гидрогнетаты разделяют на тяжелый бензин в атмосферной дистилляционной колонне К-2. Через испарительную колонну К-3 получают дизельное топливо и фракции

выше 360 °С, некоторые из которых используются для рециркуляции, а остальные для пиролизного сырья и смазочных оснований.

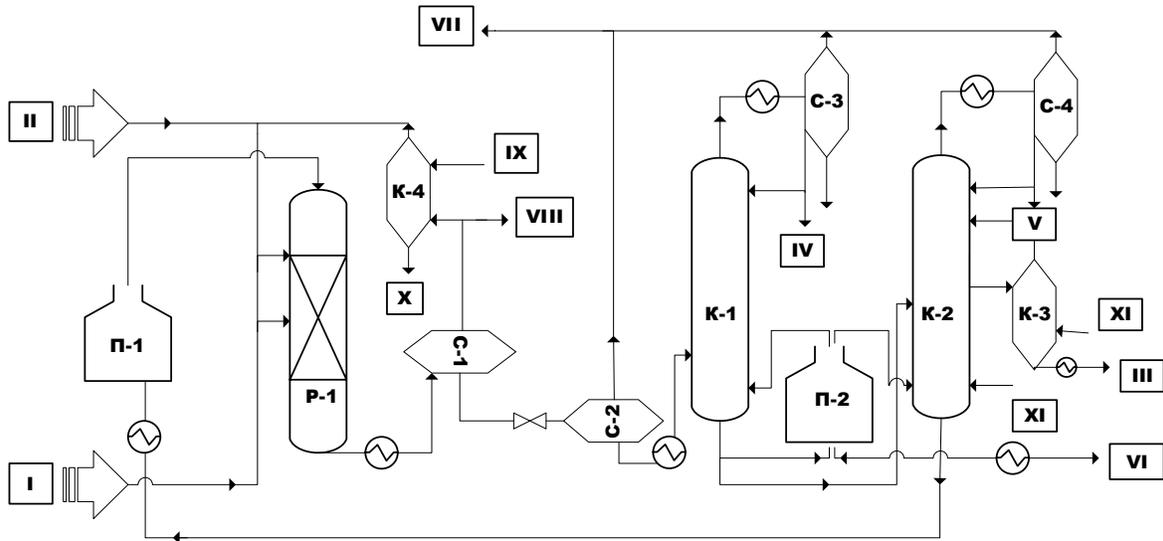


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема установки

1.4 Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

В области производства нефтяных масел каталитические процессы с использованием водорода находят все большее применение. Одним из них является процесс каталитического гидрокрекинга, именуемый также процессом глубокой (жесткой) гидроочистки применяемый вместо процессов селективной очистки или параллельно с ними.

Целью гидрокрекинга является получение базовых масел с высоким индексом вязкости (95-105 или 110-125 или выше). В промышленности высоковязкое сырье, такое как деасфальтизаты и тяжелые вакуумные дистилляты или их смеси, направляется на гидрокрекинг.

Во многих случаях индекс вязкости этого сырья составляет 50-75.

Экономия процесса гидрокрекинга во многом зависит от рабочего давления. Оптимально проводить гидрокрекинг при давлении 12-20 МПа. Ниже

приведены параметры типичного процесса гидрокрекинга для получения нефти.

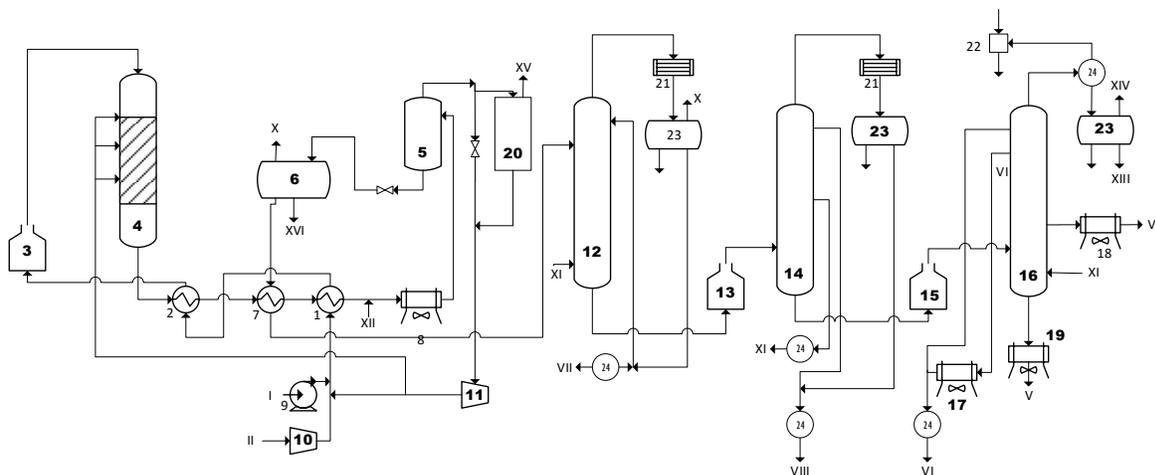
Температура, °C: 370-425

Общее давление, Мпа: 14-20

Объемная скорость, ч⁻¹ : 0,4-1,2

Циркуляция водородсодержащего газа, нм³/м³ сырья: 600-4500

Известно несколько технологических схем установки гидрокрекинга для производства масел. Одна из них с однократным пропуском сырья представлена на рисунке 2. В первой секции установки сырье подвергается гидрокрекингу, а во второй жидкий продукт гидрокрекинга разделяется на фракции.



1, 2 – теплообменники сырьевые; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор; 5, 6 – сепараторы; 7 – теплообменник; 8, 17-19 – воздушные холодильники; 9 – сырьевой насос; 10 – компрессор свежего газа; 11 – компрессор циркулирующего водородсодержащего газа; 12 – отбензинивающая колонна; 13, 15 – трубчатые печи в секции фракционирования; 14 – промежуточная колонна; 16 – вакуумная колонна; 20 – блок очистки циркулирующего газа от сероводорода; 21 – конденсатор-холодильник; 22 – эжектор; 23 – приемник; 24 – холодильник

Рисунок 2 – Принципиальная схема установки гидрокрекинга для производства масел

Не всегда схема с однократным гидрокрекингом сырья является оптимальной; в зависимости от вида сырья и требований к продуктам оптимальной может оказаться схема с рециркуляцией той или иной фракции. [8][9]

1.4.1 Одноступенчатый процесс

При одноступенчатом гидрокрекинге сырье и водородсодержащий газовый поток подаются непосредственно в реактор без предварительной обработки сырья (рисунок 3). Сырьевая газовая смесь сначала нагревается в теплообменнике 2, затем нагревается до температуры реакции в трубчатой печи 3, а затем поступает в реактор гидрокрекинга.

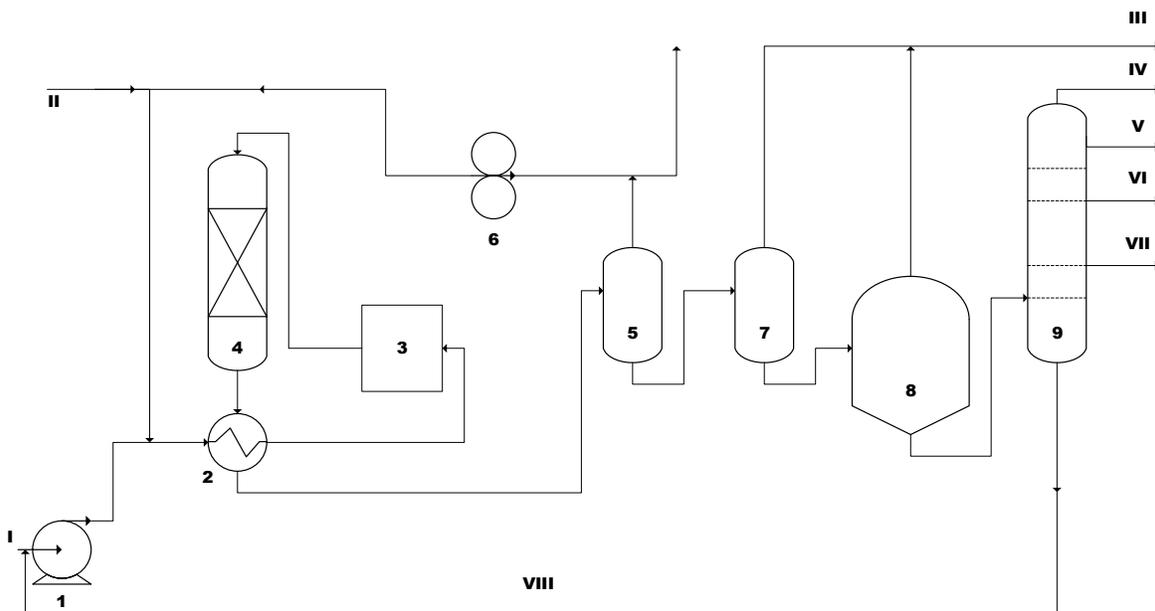


Рисунок 3 – Схема установки одноступенчатого гидрокрекинга:

1 – сырьевой насос; 2 – теплообменник; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор; 5 и 7 – сепаратор; 6 – циркуляционный насос; 8 – колонна стабилизации; 9 – дистиляционная колонна

Потоки: I – сырье; II – водород; III – газ; IV – легкий бензин; V – тяжелый бензин; VI – реактивное топливо; VII – средние дистиляты; VIII – остаток

Продукт реакции, выходящий из реакторного куба, проходит через теплообменник и охлаждается водяным охладителем, затем поступает в сепаратор 5 высокого давления, где разделяются жидкая и газовая фазы. Газовая фаза, содержащая водород, снова подается циркуляционным насосом 6 для смешивания с сырьем. Для поддержания постоянного парциального давления водорода в водородсодержащем газе отводят часть циркулирующего газа. В отличие от многих установок гидрокрекинга, оборудование для гидрокрекинга не требует очистки циркулирующего газа, выходящего из сепараторов высокого давления. В сепараторах высокого давления легкие углеводороды C_2-C_4 , сероводород и аммиак остаются в жидкой фазе при высоком давлении водорода (10-15 МПа). Газовая фаза из сепаратора 5 в основном содержит водород с небольшой примесью метана и этана.

Одноступенчатая установка гидрокрекинга может иметь один реактор или несколько (часто 2) реакторов параллельно или последовательно. [8][9]

1.4.2 Двухступенчатый процесс

В 2-стадийном процессе (Рисунок 4) на 1-й стадии проводится глубокая гидроочистка сырья. Жидкий продукт 1-й ступени поступает в реактор 2-й ступени, где происходит реакция гидрокрекинга. Этот 2-ступенчатый процесс универсален, с его помощью можно перерабатывать различные виды масляных фракций, а выход желаемого продукта также высок.

Оборудование 2-ступенчатого гидрокрекинга, предоставляемое лицензиаром, существенно не отличается с точки зрения конструкции процесса или

структуры оборудования. Типичными 2-ступенчатыми схемами процесса гидрокрекинга являются «Юникрекинг» и «ФИН-Басф».

В схеме процесса «Юникрекинг» (Рисунок 4) применено два последовательно расположенных реактора 1-й ступени. Это делает возможной переработку тяжелых дистиллятов с большим содержанием соединений азота и серы при сохранении мощности установки на уровне пропускной способности реактора 2-й ступени.

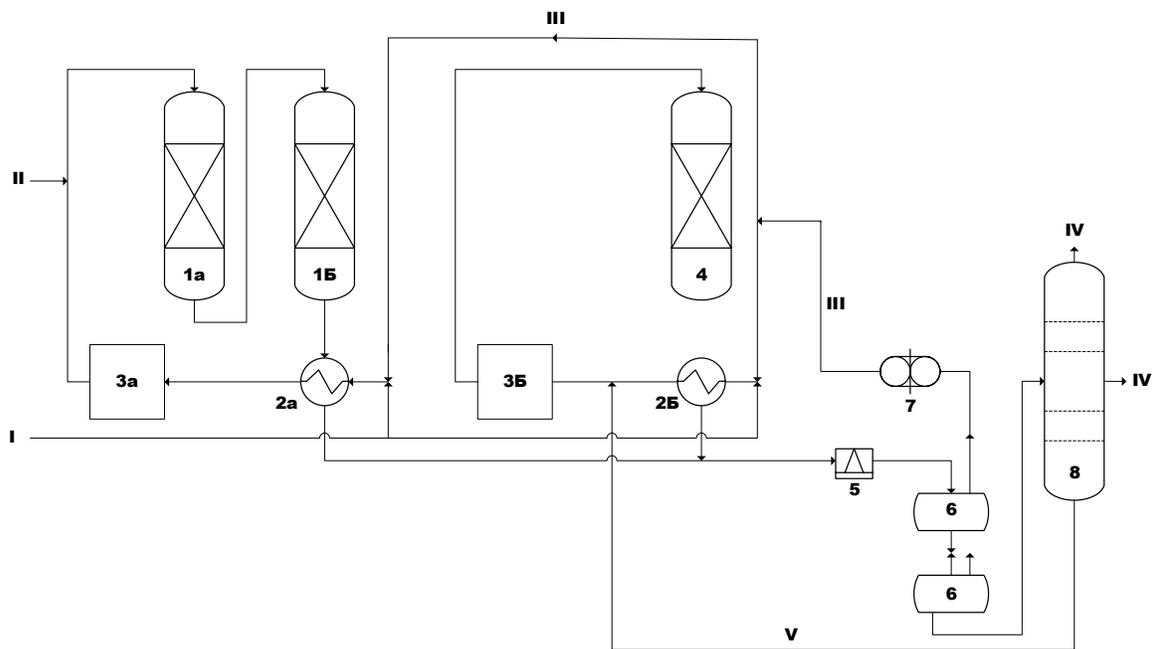


Рисунок 4 – Принципиальная схема двухступенчатого технологического оборудования для гидрокрекинга

1 – реактор 1-й ступени; 2 – теплообменники; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор 2-й ступени; 5 – холодильник; 6 – сепараторы; 7 – циркуляционный компрессор; 8 – дистилляционная колонна

Потоки: I – сырье; II – свежий водород; III – рециркулирующий водород; IV – продукты на разделение; V – тяжелый рециркулят

Схема гидрокрекинга, показанная на рисунке 4, представляет собой комплексное разделение продуктов Стадии 1 и Стадии 2 в общей системе разделения, стабилизации и очистки гидридов. [8][9]

1.5 Гидрокрекинг остаточного сырья

Тяжелая полимерная часть, на долю которой приходится 25-30% нефтяного остатка, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления его переработки. В прошлом нефтяные остатки (гудрон и асфальт) часто сжигались в печах, котлах и котельных установках на тепловых электростанциях и использовались в качестве котельного топлива без очистки воды. Растущая потребность в защите окружающей среды от загрязнения в результате сжигания сернистого топлива является веской причиной для проведения обширных исследований и разработок по разработке процессов производства топлива с низким содержанием серы. В 60-е гг. После гидродесульфирования вакуумного дистиллята происходит процесс смешивания со смолой для получения низкосернистого котельного топлива. Позже, когда стандарты содержания серы стали более строгими, стало невозможно производить котельное топливо с содержанием серы менее 1 %. Возникла необходимость в глубокой очистке самого остатка тяжелой нефти. При разработке процессов обогащения на основе углеводородов и последующей глубокой переработки нефтяных остатков возникли очень сложные проблемы, связанные с проблемой необратимого отравления катализаторов процесса металлами, содержащимися в исходном сырье. Промышленный процесс гидрообессеривания нефтяных остатков имеет множество вариаций в зависимости от содержания металлов (в первую очередь ванадия и никеля) в нефтяных остатках. 1-стадийный или многостадийный

процесс проводят в реакторе с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Предварительная деметаллизация проводится различными способами или без специальной подготовки. Гидродесульфирование и гидрокрекинг остаточного сырья с использованием катализаторов в псевдооживленном слое считались наиболее перспективными промышленными процессами. Однако процессы гидродесульфирования и гидрокрекинга с использованием неподвижных слоев катализатора были внедрены в нефтепереработку в некоторых странах из-за их относительно простой конструкции оборудования, технической гибкости и низкой капиталоемкости. Здесь следует отметить, что последующая глубокая обработка остатков гидрокрекинговой нефти больше не является серьезной технической проблемой. Их можно перерабатывать или гидрокрекингом, или на установках каталитического крекинга. Причем гидрокрекинг может быть комбинирован с процессами деметаллизации и гидрообессеривания или совмещен с ними путем дооборудования дополнительным хвостовым реактором гидрокрекинга, например, процессом «Хайвал». Принципиальная схема привязки дополнительного реактора гидрокрекинга к реакторному блоку процесса «Хайвал» приведена на Рисунок 5. [10]

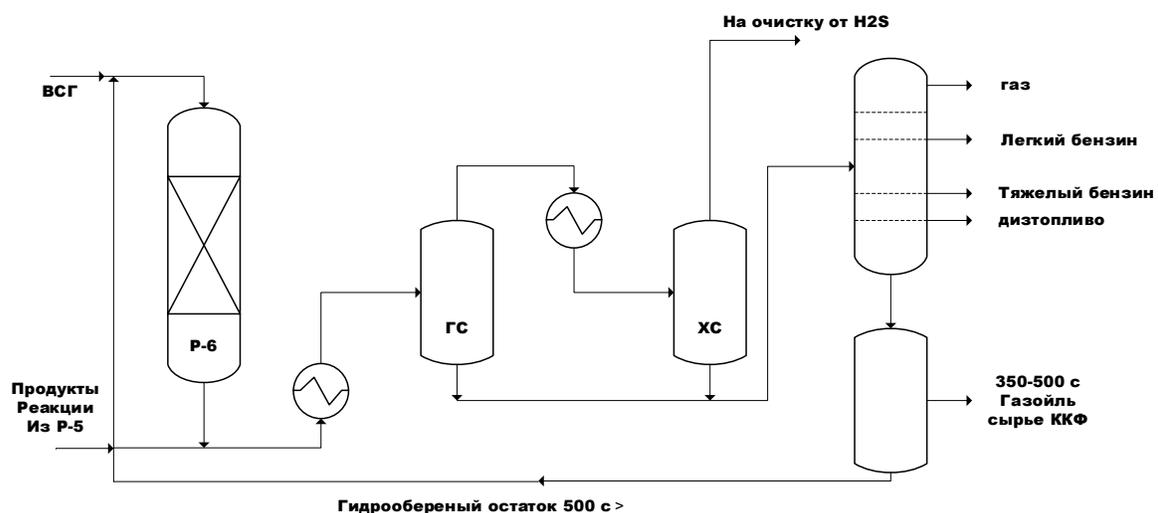


Рисунок 5 – Схема привязки реактора гидрокрекинга Р-6 к процессу «Хайвал»

1.6 Процесс гидрокрекинга высокого давления

Разложение углеводородов протекает во всех известных модификациях процесса гидрокрекинга. В начале промышленного развития гидрокрекинг был процессом, который в основном изучался и разрабатывался при высоких давлениях (выше 200 атмосфер).

Это в основном связано с его использованием при обработке высокоароматического сырья, такого как кокс и полукокс смолы каменного угля и бурого угля, продукты их пиролиза (проводимого под давлением водорода) и тяжелые нефтяные остатки.

В этих сырьевых материалах и гидрированных молекулах полинуклеарных ароматических углеводородов и гетероциклических соединений необходимо было вводить большое количество водорода в частично гидрированные молекулы полициклических соединений. Эти реакции усиливались за счет повышения давления, достигающего 700 ат при обработке каменноугольного пека. Гидрокрекинг фракций сырой нефти показал, что процесс можно проводить в диапазоне от 50 до 150 ат. В этом случае не только молекулы водорода, поступающие извне, но и продукт будут частично концентрироваться за счет диспропорционирования сырья. В дополнение к неуклонному снижению рабочего давления и потребления водорода, новые усовершенствования гидрокрекинга (разработанные относительно недавно и интенсивно внедряемые) характеризовались с 1945 года переходом на высокорезактивный и стабильный режим работы и селективность [11].

На рисунке 6 показана принципиальная технологическая схема одноступенчатой установки гидрокрекинга для вакуумной дистилляции. Сырье и ВСО подаются непосредственно в реактор без предварительной гидроочистки сырья. Сырьевую газовую смесь сначала нагревают в теплообменнике Т-1, затем нагревают до температуры реакции в трубчатой печи П-1, а затем в реактор гидрокрекинга Р-1.

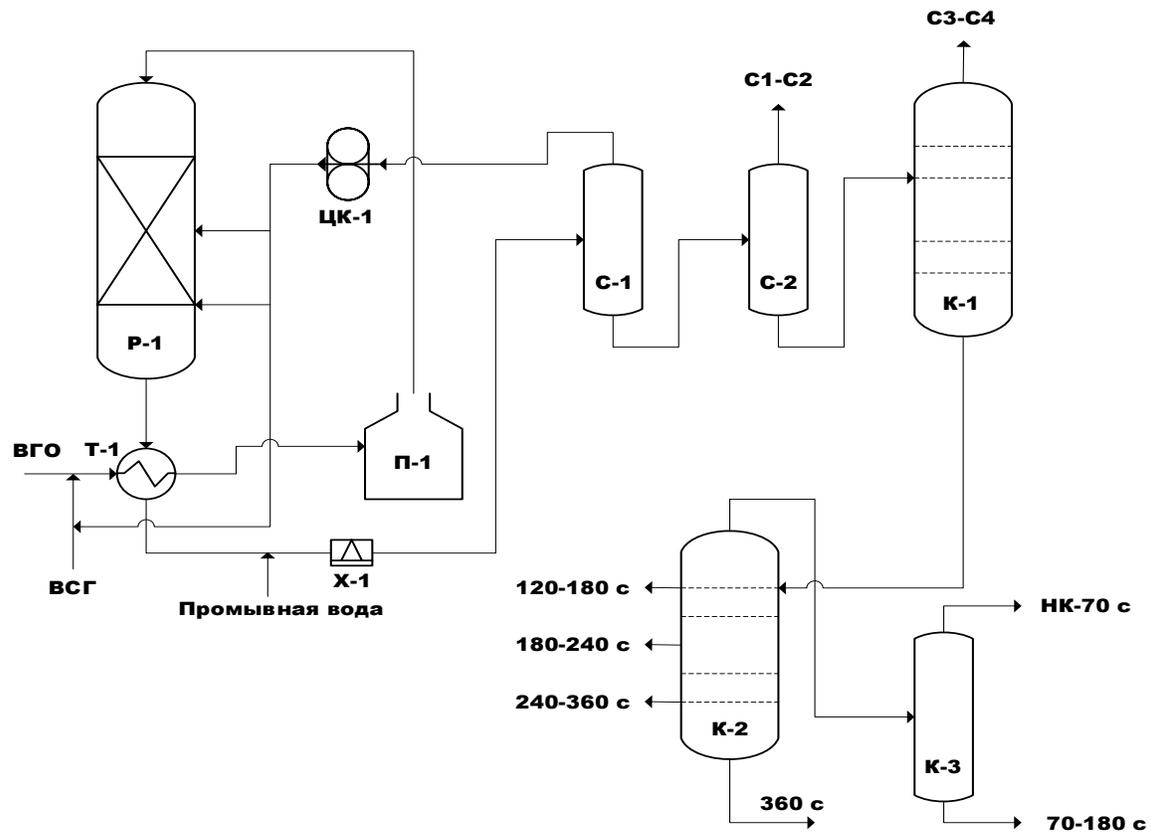


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля

Продукт реакции, выходящий из реакционного куба Р-1, проходит через теплообменник Т-1, охлаждается водяным охладителем Х-1, поступает в сепаратор высокого давления С-1, и жидкая фаза и газовая фаза разделяются. Газовая фаза, содержащая водород, возвращается в сырье циркуляционным

компрессором ЦК-1. Часть циркулирующего газа отводится, и парциальное давление водорода в ВСГ поддерживается постоянным. В отличие от обычных гидрокрекеров, установки гидрокрекинга не требуют очистки циркулирующего газа из сепараторов высокого давления, где легкие углеводороды C_2-C_4 , сероводород и аммиак остаются в жидкой фазе под высоким давлением водорода (от 10 до 15 МПа). Газовая фаза из сепаратора С-1 в основном содержит водород и содержит небольшие количества метана и этана. Жидкий продукт из сепаратора С-1 дросселируется в сепаратор среднего давления С-2, где легкие углеводороды C_1-C_4 и сероводород и аммиак разделяются в виде газовых фаз. В этом смешанном газе сероводород промывается моноэтаноламином (не показан) в абсорбционной колонне и направляется в сепаратор углеводородного газа для разделения сухих газов (C_1-C_2) и сжиженных газов и углеводородов (C_3-C_4). Жидкая фаза из сепаратора среднего давления поступает в стабилизационную колонну К-1, которая не содержит остаточных легких углеводородов C_3-C_5 . Жидкий продукт из стабилизационной колонны направляется в ректификационную колонну К-2 и разделяется на бензин, реактивное топливо или дизельное топливо, разделенное на легкую нефть и тяжелую нефть во вторичной ректификационной колонне К-3. Остальная часть дистилляционной колонны смешивается со свежими ингредиентами и возвращается в реакционную колонну (рециркулируется).

Недостатками процессов гидрокрекинга являются их большая металлоемкость, большие капитальные эксплуатационные затраты (на компримирование ВСГ, на регенерацию раствора моноэтаноламина), высокая стоимость установки производства водорода и самого водорода. Гидрокрекинг является гибким процессом: при необходимости производства определенного вида моторного

топлива он позволяет путем изменения жесткости режима получать бензины, реактивные либо дизтоплива (таблица 4). Качество продуктов гидрокрекинга под давлением отвечает современным эксплуатационным и экологическим требованиям.

Таблица 4 – Материальный баланс гидрокрекинга в зависимости от целевого продукта

	Целевой продукт процесса		
	бензин	Реактивное топливо	Дизельное топливо
Взято, % масс:			
Сырье	100	100	100
водород	3.1	2.5	1.7
всего	103.1	102.5	101.7
Получено, % масс:			
Сероводород + аммиак	2.8	1.8	1.8
УВГ	15.6	7.0	7.5
Бензиновая фракция	84.7	15.2	23.4
Керосиновая фракция	-	78.5	-
Дизельная фракция	-	-	69.0
всего	103.1	102.5	101.7

1.7 Выбор и обоснование схемы установки, режима осуществления процесса.

Для удовлетворения требований ЗАО «РНПЗ» к качеству получаемых продуктов, предложен процесс гидрокрекинга с конверсией 65% и 80%.

Технология процесса и объемная скорость подачи сырьевой смеси в реакторах определены исходя из срока службы катализатора до первой регенерации - 20

месяцев. Проектом предусмотрены две параллельные ветки с двумя последовательно работающими реакторами.

Реакторы запроектированы с контролируемым перепадом температуры по слою катализатора (прямоугольный профиль температур), что обеспечивается подачей охлаждающего квенча для снятия тепла реакции. Эксплуатация при прямоугольном профиле температуры увеличивает срок службы катализатора и выход продуктов за счет снижения коксования на горячих точках катализатора. Конструкция внутренних устройств реактора между слоями катализатора, обеспечивает тщательное перемешивание продуктов реакции с охлаждающим ВСГ и хорошее распределение паров и жидкости, стекающих по следующему слою. Процессом предусмотрена система горячей и холодной сепарации продуктов реакции. Для выполнения требований к качеству получаемой нефти проектом предусмотрен блок получения легких продуктов, включающий колонну дебутанизации. В процессе используется тепло отходящих продуктов, что позволяет уменьшить тепловую нагрузку печей. Избыточное тепло процесса используется для выработки пара. Для циркуляционного компрессора предусмотрен привод от конденсационной турбины пара высокого давления. Современная технология процесса гидрокрекинга позволит ЗАО РНПК получать продукцию требуемого качества.

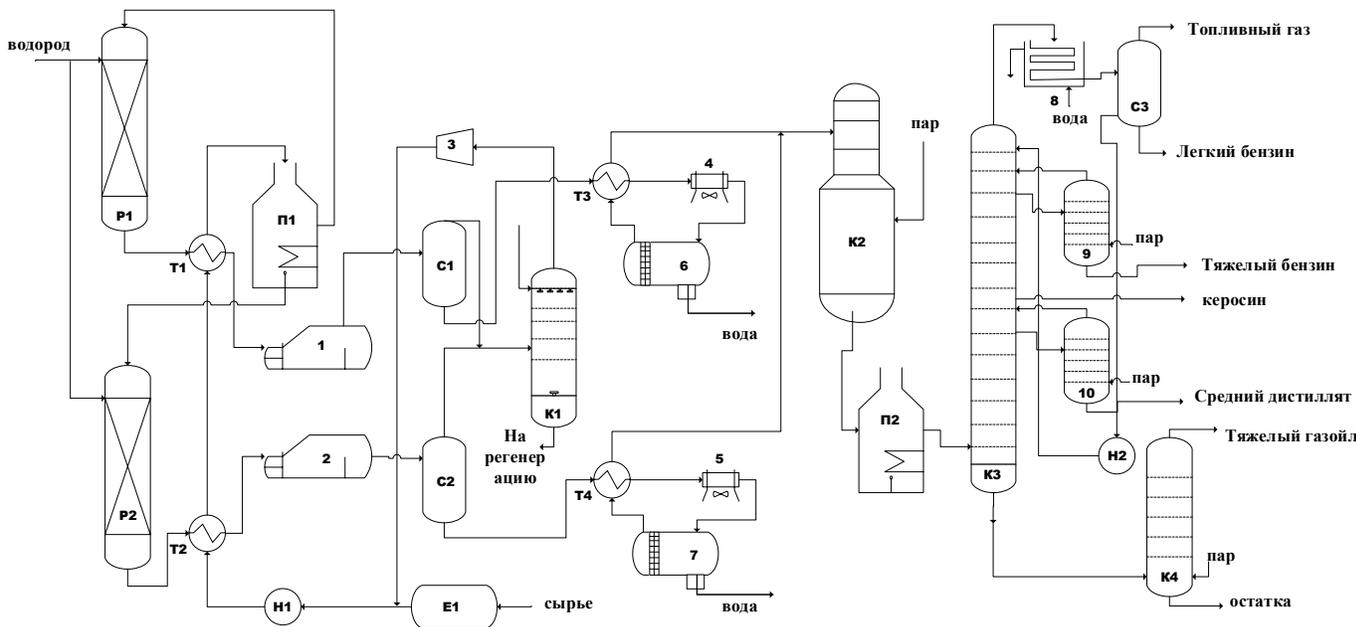


Рисунок 7 – Технологическая схема используемого процесса гидрокрекинга

Подготовка и нагрев сырья

Сырье по клапанам-регуляторам расхода с коррекцией по уровню в сырьевой емкости (E1) поступает с границы установки с температурой 80°C и давлением $0,7\text{ МПа}$. Сырьевой поток проходит коагулятор, теплообменники нагрева сырья. Нагрев сырья происходит до температуры 174°C .

Давление в емкости (E1) поддерживается клапанами-регуляторами, установленными на линиях подачи топливного газа к емкости и сброса его на факел по датчику давления. Из (E1) сырьевыми насосами высокого давления (H1) сырье подается в контур реакторного блока на смешение с потоком циркуляционного водородсодержащего газа (ВСГ). На линии нагнетания насоса сырьевая смесь делится на две нитки. Смешанный поток сырья и ВСГ нагревается в параллельно работающих теплообменниках (T1) и (T2) потоками паров высокотемпературного сепаратора (C1), (C2) и продуктами реакции реакторов (P1),(P2). Сырьевые потоки с температурой 341°C догреваются до

температуры реакции 369°C в печи реакторного блока (П1) и поступают в реакторы (P1), (P2).

Температура смешанного сырья на входе в печь регулируется с помощью байпаса вокруг для поддержания необходимой температуры на входе печи. Температура сырьевого потока после печи регулируется клапаном-регулятором, установленным на трубопроводе подачи топливного газа к горелкам.

Реактор и сепаратор высокого давления.

Нагретое сырье поступает в реакторы (P1), (P2). Первый слой в реакторах - катализатор защитного слоя, следующие два слоя - катализаторы гидроочистки и последний - катализатор гидрокрекинга. Реакторы (P1), (P2) — реакторы гидрокрекинга с четырьмя слоями катализатора гидрокрекинга.

В результате химических реакций происходит большое тепловыделение, которое вызывает повышение температуры в реакторах. Для контроля и регулирования температуры и скорости реакций между слоями катализаторов подается холодный циркуляционный ВСГ (квенч).

Отходящий поток продуктов реакции после реакторов (P1), (P2) отдает тепло сырьевому потоку в теплообменниках (T1), (T2), используется для производства водяного пара высокого давления в парогенераторах (1), (2).

Далее продукты реакции двух параллельных ниток объединяются и с температурой 263°C поступают в высокотемпературный сепаратор (C1), (C2), где происходит разделение парожидкостной смеси. Жидкие продукты реакции выводятся из сепаратора по клапану - регулятору уровня, на котором происходит сброс давления потока до 2,89 МПа с образованием двухфазной

смеси. Газожидкостная смесь направляется на разделение в высокотемпературную испарительную емкость.

Газообразные продукты реакции из высокотемпературного сепаратора после охлаждения в теплообменниках нагрева сырьевой смеси, поступают в теплообменник (Т3), (Т4), где охлаждаются жидкими углеводородами низкотемпературного сепаратора (6), (7) и частично конденсируются в (4), (5). С температурой 83°C газожидкостная смесь поступает в низкотемпературный сепаратор.

Для предотвращения отложения солей сульфида и хлорида аммония на поверхности труб теплообменников и АВО предусмотрен впрыск промывочной воды.

В холодном сепараторе газожидкостная смесь разделяется на поток ВСГ, жидкую углеводородную фазу и кислую воду. Жидкие углеводороды выводятся из аппарата по регулятору уровня (с понижением давления на клапане КИПиА до 2,89МПа). Образовавшаяся газожидкостная смесь углеводородов направляется на разделение в низкотемпературную испарительную емкость.

Поток кислой воды, выводится из холодного сепаратора (6), (7) по уровню раздела фаз (вода - углеводородная фаза) с понижением давления на клапане-регуляторе до 2,89Мпа и так же направляется в низкотемпературный испарительный сепаратор.

Отпарная колонна.

Потоки жидких углеводородов из холодной и горячей испарительных емкостей поступают в отпарную колонну (К2) на 1 и 3 тарелки соответственно. Отпарная колонна оборудована 30 клапанными тарелками. Для отпарки легких

углеводородов в колонну подается водяной пар среднего давления. Температура сырья и расход водяного пара регулируются для возможности получения кубового продукта с содержанием H_2S на уровне 70 ппм масс. Пары, отводимые с верха колонны, охлаждаются и частично конденсируются в (11), теплообменнике и поступают в рефлюксную емкость .

Отводом паров с верха колонны регулируется давление в колонне. Температура газа после АВО регулируется изменением скорости вращения вентиляторов АВО. Для сбора воды рефлюксная емкость оборудована отстойником, откуда вода по уровню раздела фаз отводится с установки.

Поток жидких углеводородов из рефлюксной емкости по уровню откачивается насосом и возвращается в колонну в качестве острого орошения.

Жидкие продукты из куба отпарной колонны выводятся насосом (НЗ) и через систему теплообменников четырьмя потоками поступает в конвективную зону печи колонны фракционирования (П2). Симметричное расположение входящих в печь потоков обеспечивает равномерное распределение жидкости по змеевикам печи. Нагретая и частично испарившаяся смесь с температурой 324 °С поступает во фракционирующую колонну (КЗ). Температура потока на выходе из печи регулируется подачей топлива на горелки.

Фракционирующая колонна

Нагретая в печи (П2) парожидкостная смесь углеводородов поступает в зону испарения фракционирующей колонны. Колонна оборудована 42 клапанными тарелками. Для отпарки легких продуктов используется водяной пар низкого давления.

Пары верха колонны фракционирования полностью конденсируются и поступают в емкость орошения. Температура потока на выходе из АВО регулируется изменением скорости вращения вентилятора.

Глава 2. Превращения углеводородов в процессе гидрокрекинга

Гидрокрекингом принято считать термokatалитический процесс, в котором температура достигает 350° С и выше. Процесс сопровождается высоким давлением (от 5 МПа до 20 МПа). Химизм процесса гидрокрекинга схож с химизмом процесса каталитического крекинга. Однако водород, в среде которого протекает гидрокрекинг, тормозит реакции, протекающие через стадию образования олефинов.

В процессе гидрокрекинга тяжелой нефтяной фракции в активном центре бифункционального катализатора последовательно и параллельно протекают следующие реакции:

- Гидрокрекинг органических соединений, содержащих серо -, азот - и кислород, с получением аммиака, сероводорода и воды.
- Гидрирование ненасыщенных и ароматических углеводородов до парафина и нафтена.
- Крекинг полимерных соединений и нафтеновых соединений.
- Изомеризация кольцевой структуры
- Деалкилирование циклической структуры

Результаты вышеуказанной реакции основной целью процесса гидрокрекинга является получение разнообразных продуктов. Почти все первичные реакции

в процессе гидрокрекинга продолжают до завершения, а вторичные реакции в присутствии водорода подавляются или преобразуются [12].

Выход олефинов также значительно снижается, и скорость вторичных реакций также снижается. Это можно объяснить присутствием этих веществ. Разветвленные парафиновые углеводороды подвергаются деметанизации. Метильную группу, присоединенную к атому углерода класса 2, гораздо легче отделить, чем метильную группу, присоединенную к атому углерода класса 3.

Наиболее устойчивой к процессу гидрокрекинга является метильная группа, присоединенная к 4-му атому углерода. Также было подтверждено, что при воздействии нафта на водородом происходит разрушение кольца, и образующиеся фрагменты быстро насыщаются водородом. Эти кольца разрезаны в удобном положении, но при этом затрагиваются все положения углеродных связей.

Например, метилциклопентан, используя платиноуглеродистый катализатор, производит 2-метилпентан, 3-метилпентан и даже н-гексан.

Ароматические углеводороды, как правило, устойчивы к гидрированию. Если дальнейшие условия являются тяжелыми или кольцо ароматических углеводородов преобразуется в нафтенную систему, основная реакция заключается в том, что алкильная боковая цепь отделяется или отделяется. Нафтен также превращается в парафин.

Полициклические ароматические углеводороды легче могут разрушаться, чем моноароматические структуры. Реакции в таком случае идут поэтапно: на первом шаге происходит насыщение и затем происходит разрыв одного кольца. Примером можно считать нафталин, который гидрокрекируется с окисью молибдена, с образованием низкомолекулярных парафинов [12].

При этом при давлении ниже 15 – 20 МПа можно наблюдать протекание таких реакций как уплотнение и коксообразование. В таком случае значения технологических параметров процесса устанавливаются с целью подавления этих побочных реакций.

Таблица 5 – Основные реакции и продукты гидрокрекинга и углеводородов из нефтяного сырья.

Исходные углеводороды	реакции	Образующиеся углеводороды
парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие изопарафины
Нафтеновые моноциклические	Изомеризация, гидродеалкилирование	циклопентаны C ₆ и C ₈ Низкокипящие изопарафины
Нафтеновые бициклические	Раскрытие кольца, гидродеалкилирование	
алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование, гидрирование	Алкилароматические C ₈ -C ₉ , Низкокипящие изопарафины и нафтены
Нафтено – ароматические	Раскрытие кольца	
Полициклические ароматические	Гидрирование	
Олефиновые	Изомеризация, Расщепление цепи Гидрирование	Низкокипящие изопарафины

Внутреннее строение представленных углеводородов влияет на превращения ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды, так называемые «незамещенные», в условиях протекания процесса гидрокрекинга могут являться достаточно устойчивыми. Что касается полициклических ароматических углеводородов, то у них гидрируется одно или же несколько ароматических колец, в тоже время гидрирование одиночного кольца

происходит довольно сложно. Получившиеся в ходе реакций бинафтенy превращаются в целом за счет раскрытия нафтенового кольца, при этом дают на выходе моноциклические ароматические углеводороды. При заданных условиях процесса наблюдается интенсивное частичное гидрирование тех самых полициклических ароматических углеводородов, а разложение циклановых колец полициклических соединений с образованием по большей мере изо - парафинов. Алкилароматические углеводороды поддаются таким реакциям как: изомеризация, гидродеалкилирование, также гидрирование со следующим раскрытием их кольца. В качестве примера рассмотрим использование *n* - бутыл - бензола. В этом случае наблюдается преобладание реакций деалкилирования, а также первичное расщепление в большей мере происходит в точке контакта заместителя и кольца с образованием бутанов и бензола; помимо того, что *n* - децилбензол не только деалкилируется, он также на 39 % циклизуется с образованием тетралина.

Следовательно, важными отличительными особенностями конечных продуктов процесса гидрокрекинга можно считать следующее:

- невысокий выход парафинов $C_1 - C_3$ и в частности метана с этаном в продуктах реакции;
- бутановая фракция в себе содержит изобутан в количестве 60 - 80 %;
- Фракции пентана и гексана почти полностью состоят из изомеров, если быть точным, на 90-96%. Циклопентан C_6 содержит около 90% метилциклопентана. В конечном счете легкий бензин (по температуре до 85 °C), содержит в себе примерно 80 – 90 % парафинов, помимо этого 5 % бензола и 10 - 12 % нафтенов. Такой бензин обладает достаточно высокими антидетонационными

свойствами (октановое число по исследовательскому методу составляет 84 – 87).

– бензины (начиная от C₇ и выше) содержат в своем составе 40 - 50 % нафтеновых, 0 - 20 % ароматических углеводородов и служат довольно хорошим сырьем для процесса риформинга;

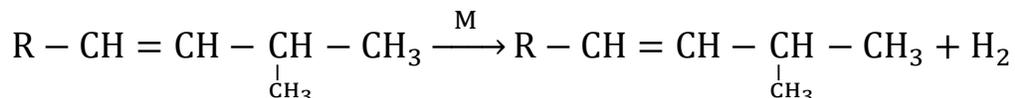
– керосиновые фракции, вследствие большого содержания изопарафинов и моно- и бициклических ароматических соединений могут быть топливом высокого качества, используемым в реактивных двигателях;

– дизельные фракции в себе обычно содержат небольшое количество ароматических углеводородов и, как правило, состоят из нафтеновых и изопарафиновых углеводородов, а это в свою очередь обуславливает их высокое цетановое число и низкую температуру застывания.

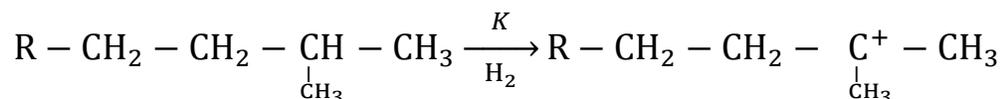
Реакции гидрокрекинга и изомеризации протекают по механизму карбокатиона, состоящему из нескольких последовательных стадий. На первой стадии реакция дегидрирования происходит в металлическом центре катализатора, образуя олефины, которые могут связывать протоны с кислотным центром, и в то же время также образуются карбокатионы.

Такие реакции, как циклизация, изомеризация и крекинг с образованием более стабильных третичных карбокатионов, проходят через стадию образования олефинов. Этот ион возвращает протон с образованием олефинового промежуточного продукта, гидрируется в центре металла, а затем десорбируется с поверхности катализатора [13]:

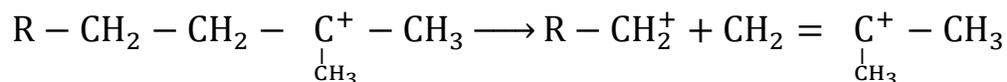
1) Образуется олефин:



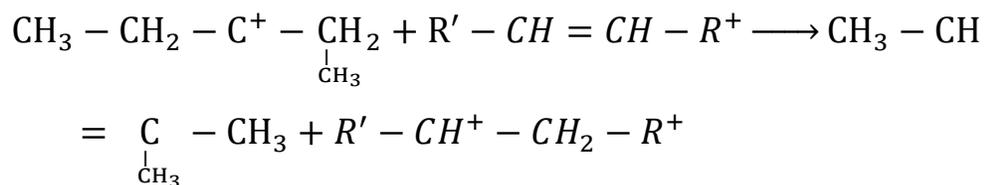
2) Образуется третичный карбокатион:



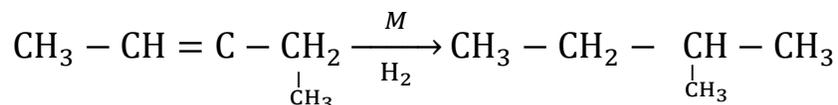
3) Процесс крекинга на кислотном центре:



4) Реакция карбокатиона с олефином:



5) Образуется олефин:



M – металлический центр; K - кислотный центр.

Анализ литературных источников показал, что механизмы реакций, протекающих в процессе гидрокрекинга, являются сложными и многостадийными. Это в свою очередь обуславливает сложность регулирования параметров на промышленных установках, так как при изменении температуры и давления могут измениться направления превращений на различных стадиях реакции.

Глава 3. Катализаторы гидрокрекинга

Катализатор гидрокрекинга обладает двойной функциональностью. Для носителя промышленного катализатора гидрирования крекинга требуются такие свойства, как следующие:

Он обладает требуемой прочностью и концентрацией кислоты, обладает оптимальными текстурными свойствами для нанесения металла, диффузии реагентов и продуктов, имеет требуемую форму и размер гранул и обладает высокой механической прочностью.

Гранулы новейшего катализатора гидрокрекинга представляют собой экструдированные продукты с круглым поперечным сечением. трехлистные, симметричные или асимметричные четырехлистные, размер описанной окружности составляет 1,2-2 мм. Гранулы такой формы и размера могут обеспечить требуемую прочность катализатора и минимизировать потерю давления между входом и выходом реактора, а также дополнительно увеличить использование внутренней поверхности катализатора. Функция гидрирования дегидрирования и все реакции гидроочистки обычно выполняются сульфидами MoS_2 и WS_2 , которые стимулируются сульфидом никеля, в то время как функция крекинга обычно выполняется аморфным или кристаллическим алюмосиликатом.

В [14-15] указано, что комбинация NiW обладает более высокой активностью гидрирования по сравнению с NiMo. В то же время катализаторы, содержащие вольфрам и молибден, широко используются в промышленности.

3.1 Структура фазы Ni-Mo-S катализатора гидрокрекинга, специфика получения и новейший способ получения

Катализаторы гидрокрекинга в фазе Ni-Mo-S лучше всего изучаются как катализаторы гидроочистки CoMo на основе сульфидов, но из-за высокого давления процесса гидрокрекинга используются катализаторы NiMo и NiW, которые проявляют более высокую активность гидрирования в этих условиях по сравнению с катализаторами CoMo [16]. Количество работ, посвященных изучению структуры активных компонентов сульфидных катализаторов NiMo, очень мало по сравнению с катализаторами CoMo. Однако идея структуры активных компонентов катализаторов CoMo часто является отправной точкой при обсуждении особенностей поведения катализаторов, включая NiMo.

Для структуры активных компонентов катализатора CoMo широко используется так называемая модель фазы Co-Mo-S. Современный подход к свойствам активных фаз гидротермальных катализаторов сульфида Co(Ni)-Mo основан на данных, полученных в результате исследований на месте с использованием широкого спектра физических и химических методов, включая просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгеновское радиальное распределение атомов (РРА), EXAFS и мессбауэровскую спектроскопию Co_{57} [17]. Согласно этим концепциям, активные компоненты катализаторов гидроочистки CoMo и NiMo представляют собой гексагональные пакеты MoS_2 с атомами кобальта или никеля, расположенными по бокам, и эти частицы образуют так называемую фазу Co(Ni)-Mo-S. Кроме того, существует 2 типа фазы Co(Ni)-Mo-S, и фаза Co(Ni)-Mo-S типа I характеризуется сильным взаимодействием с поверхностными группами хозяина за счет образования связей Mo-O-Al и, следовательно, низкой степенью сульфида, а фаза II типа (Ni)-Mo-S

полностью сульфидна и связана с хозяином только силой Ван-дер-Ваальса. [18]

Удельная каталитическая активность (отнесенная к количеству атомов в Co(Ni)-Mo-S фазе) значительно выше в фазах Co(Ni)-Mo-S типа II, чем в фазах типа I [19]. Структура сульфидов Co(Ni)Mo, нанесенных на грани (111) кристаллов золота, была исследована на атомном уровне с помощью теоретических расчетов с использованием сканирующей туннельной микроскопии и методов DFT. В результате было обнаружено, что неосажденные частицы MoS₂ имеют форму треугольной пирамиды, частицы с добавлением кобальта имеют форму шестиугольного конуса, а частицы с добавлением никеля имеют форму искаженной треугольной пирамиды (тип А) (Рисунок 8) или додецильной пирамиды (тип в) в зависимости от их размера (Рисунок 8)..

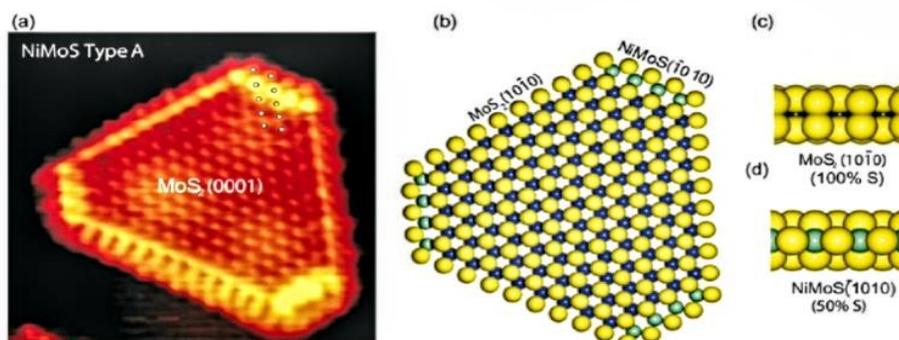


Рисунок 8 – (a) изображение сканирующей туннельной микроскопии типа А Ni–Mo–S. (b) модель типа А Ni–Mo–S. (c) вид сбоку грани (1010) MoS₂. (d) вид сбоку грани (1010) Ni–Mo–S

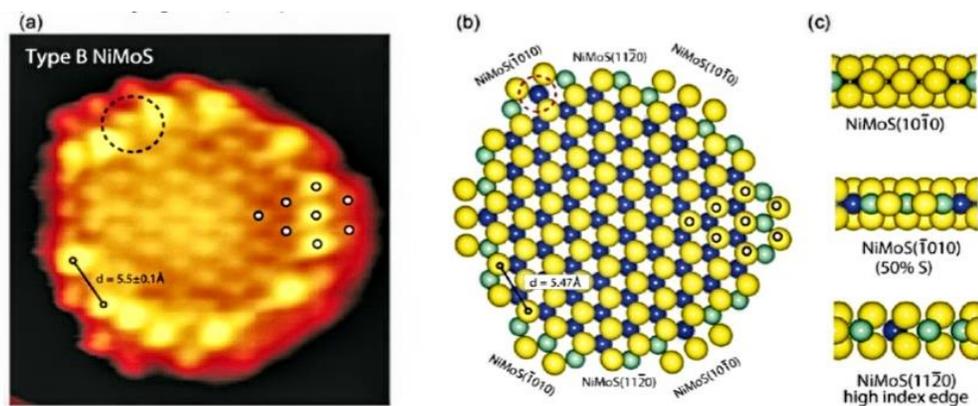


Рисунок 9 – (a) изображение сканирующей туннельной микроскопии типа B Ni–Mo–S. (b) модель типа B Ni–Mo–S. (c) вид сбоку грани Ni–Mo–S(1010), Ni–Mo–S(1010) и Ni–Mo–S(1120) граней

Существует 2 грани частиц Ni-Mo-S типа A, одна из которых не содержит промотора (Ni), а другая имеет поверхностную (1010) структуру MoS₂, поверхность (1010) Ni полностью заменяет все атомы Mo, а заполнение серой составляет 50%. Изображение сканирующего туннельного микроскопа отражает удивительно различную электронную структуру, принадлежащую к 2 различным типам состояний Ni-Mo-S. 1 из этих состояний полностью идентичен структуре Co-Mo-S, а другой 1 не имеет аналогичной структуры частиц Co-Mo-S или MoS₂.

Мелкие частицы (тип B) положительной декадентской формы содержат 3 различных аспекта. 1 из них идеально соответствует грани (1010) частиц Ni-Mo-S типа A. Данные сканирующей туннельной микроскопии показывают, что атомы Ni частично замещают атомы Mo в гранях Ni-Mo-S (1010). Последний тип грани Ni-Mo-S - это грань с высокой индексацией (1120).

Важной структурной особенностью активного ингредиента является количество слоев дисульфида молибдена в частицах. В [20] было показано, что селективность десульфуризации прямым корнем дибензотиофена при гидрировании ароматических колец MoS_2 или 1 зависит от количества слоев дисульфида молибдена. Для объяснения полученных результатов авторы предложили модель края обруча (Рисунок 11). Согласно ей, реакция прямого обессеривания корней и реакция гидрирования могут происходить в центре обруча, и только реакция прямого обессеривания корней может происходить в центре края.

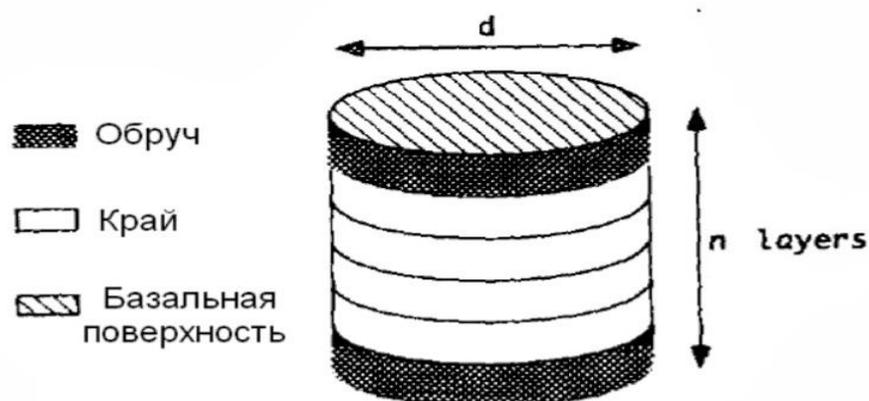


Рисунок 10 – Обручево-краевая модель частиц MoS_2

Центр гидрирования катализатора гидрокрекинга играет важную роль в активации кислотного центра путем гидрирования предшественника кокса [21]. В свежих катализаторах все кислотные центры доступны для разложения, но катализатор со временем стареет, и центр, наиболее удаленный от гидрированного компонента, быстро инактивируется коксом. На рисунке 10 схематично показаны 2 стадии накопления кокса.

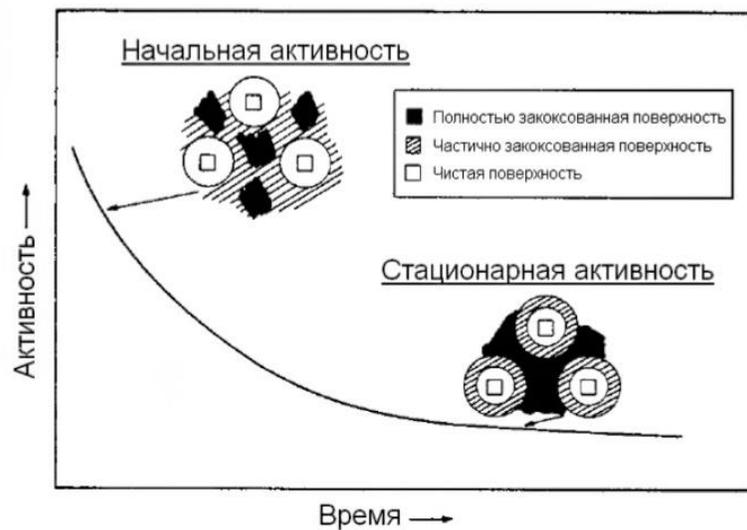


Рисунок 11 – Модель поверхности катализатора для начальной и постоянной активности [21].

Кроме того, катализаторы гидрокрекинга требуют максимальной активности в реакции гидрокрекинга для достижения высокой скорости конверсии исходного сырья, особенно скорости конверсии поливалентных ароматических углеводородов, поэтому, согласно модели правила edge, предпочтительна фаза Ni-Mo-S, в которой слой дисульфида молибдена как можно меньше, может быть получен методом приготовления катализатора.

Высокая активность катализатора, приготовленного с использованием хелатообразующих агентов, обусловлена различными факторами:

- Удаление растворителя вызывает резкое увеличение вязкости раствора, в результате чего перераспределение активного металла при сушке сводится к минимуму, в результате чего предшественники активного компонента более диспергированы.

- Предотвращает взаимодействие активного металла с носителем, в результате чего может быть получена более высокоактивная фаза NiMoS типа II.
- За счет повышения температуры начала сульфидирования никеля подавляется образование низкоактивного сульфида никеля в сульфидном процессе.

Таким образом, моментом, определяющим высокую активность в реакции гидрокрекинга NiMo-содержащих сульфидных катализаторов, является локализация атомов Ni на стороне MoS₂, степень взаимодействия частиц MoS₂ и носителей, количество слоев дисульфида молибдена в частицах.

3.2 Влияние различных факторов на кислотный центр, активность и селективность катализаторов крекинга углеводородов

Было установлено, что свойства кислотного компонента катализатора в значительной степени влияют на активность и селективность катализатора. Как правило, наблюдаемая тенденция обусловлена разницей в силе и концентрации кислотного центра, а также текстурными свойствами кислотного компонента. В научной литературе наиболее часто используемыми кислотными компонентами в катализаторах гидрокрекинга являются аморфный алюмосиликат [22-23], Y-цеолит и их комбинации. Эти кислотные компоненты наиболее часто используются в промышленности благодаря сочетанию их доступности и каталитических свойств [24, 25].

Кислотность кристаллического алюмосиликата (цеолита) объясняется тем фактом, что при замене тетраэдрических атомов кремния атомами алюминия, координированными с катионами Al³⁺, образуется отрицательный заряд, который должен быть дополнен встречно заряженными протонами.

Координация Al с атомом кислорода относится к взаимодействию кислоты с основанием Льюиса, и чем сильнее взаимодействие, тем более кислым становится протон. Природа кислотного центра аморфного алюмосиликата все еще является предметом обсуждения из-за его высокой степени сложности в качестве объекта исследования. Как и цеолиты, он обычно связан с сшивающими группами Si-OH-Al, но, как показали теоретические расчеты с использованием метода DFT, возможно образование псевдосшивающих OH-групп, координированных с атомами кремния и алюминия.[26] (Рисунок 12).

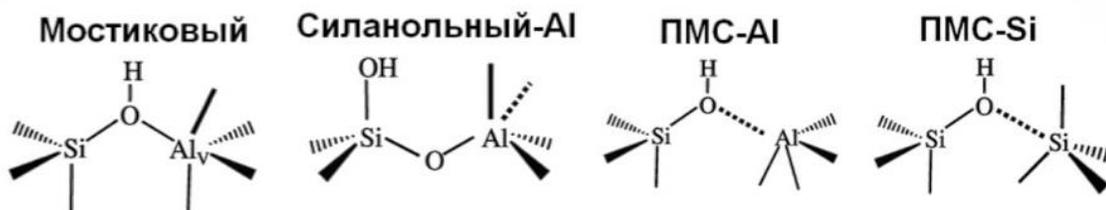


Рисунок 12– Структура БКЦ на поверхности аморфного алюмосиликата, псевдомостиковый силанол, связанный с ПМС-Al-алюминием, псевдомостиковый силанол, связанный с ПМС-Si-кремнием.

Низкая активность аморфных алюмосиликатных катализаторов компенсируется более высокими температурами процесса для достижения требуемой конверсии сырья, но термодинамические ограничения приводят к более высокому содержанию ароматических соединений в парафиновых и дизельных фракциях, что приводит к более низкому качеству (высота пламени без горения и цетановое число). Кроме того, более высокие температуры процесса приводят к более высокой скорости осаждения кокса на поверхности катализатора и более короткому сроку службы катализатора.

Основным способом повышения активности аморфных катализаторов на основе алюмосиликатов является повышение прочности и концентрации

кислотного центра аморфных aluminosilicate. Si/Al соотношение [27,28], способ приготовления, температура обжига [28] влияют на концентрацию и силу кислотного афферента аморфного алюмосиликата. И оптимальное соотношение Si/Al аморфного алюмосиликата для получения наибольшего материала с концентрацией афферентной кислоты зависит от способа приготовления. Для повышения кислотности аморфный алюмосиликат можно обработать азотной кислотой [29].

Селективность по отношению к дизельному топливу катализатора, содержащего цеолит, ниже, чем селективность катализатора, использующего аморфный алюмосиликат.

В отличие от аморфных катализаторов на основе алюмосиликатов, цеолитсодержащие катализаторы характеризуются активными пиками при гидрокрекинге углеводородов $C_{10}-C_{20}$, связанных с промежуточными фракциями (Рисунок 13), Этим объясняется низкая селективность цеолитного катализатора при производстве дизельного топлива. При гидрокрекинге с использованием цеолитных катализаторов активность снижалась с увеличением молекулярной массы углеводородов [30, 31],

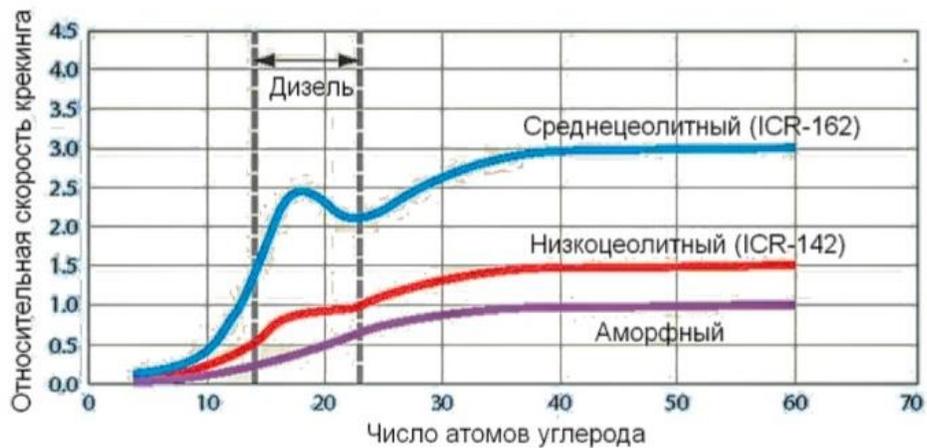


Рисунок 13 – Крекирующая активность в превращении углеводородов с различным количеством углеродных атомов в молекуле на цеолитных и аморфных алюмосиликатных катализаторах гидрокрекинга [30]

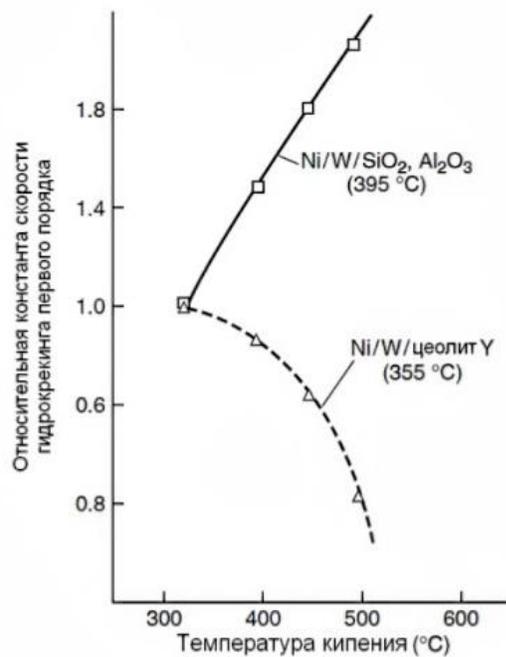


Рисунок 14 – Зависимость относительной константы скорости гидрокрекинга первого порядка от температуры кипения сырья для цеолитсодержащего катализатора и катализатора на основе аморфного Алюмосиликат [31]

Эффективным способом повышения селективности катализаторов гидрокрекинга цеолитов к дизельным фракциям является образование мезопор в цеолите, что облегчает доступ молекул исходного сырья к кислотному центру и снижает вероятность вторичного крекинга. Для получения более активного и селективного катализатора гидрокрекинга описано создание мезопор в цеолите Y обработкой растворами: NH_4NO_3 [32].

Кроме того, было обнаружено, что селективность катализаторов, содержащих наноцеолиты, для дизельного топлива была даже выше, чем у катализаторов, использующих аморфный алюмосиликат.

С использованием сложных кислотных компонентов были предприняты попытки разработать более совершенные катализаторы гидрокрекинга: аморфную алюмосиликатную оболочку с цеолитовой сердцевиной ZSM-5 [33], смешанную систему цеолита ZSM-5 и MCM-41 [34], цеолитовую сердцевину Y и поликристаллическую цеолитовую бета-оболочку, цеолит Y и систему SBA-15, цеолит бета и MCM-41 [35].

Во многих исследованиях [36] изучались катализаторы гидрокрекинга, содержащие цеолит β . [36], образец, содержащий цеолит β , оказался менее селективным для дизельной фракции по сравнению с цеолитом Y, но работа показала противоположный результат. Высокая селективность катализаторов на основе бета-цеолита в исследовании [37], по-видимому, обусловлена нанометровым размером кристаллов цеолита.

Основываясь на научной литературе, приведенной выше, чтобы суммировать влияние характеристик кислотного компонента катализатора гидрокрекинга на каталитические свойства и цены, это будет выглядеть следующим образом, таблица 6.

Таблица 6 - Характеристики катализаторов гидрокрекинга в зависимости от свойств кислотных компонентов

Кислотный компонент катализатора гидрокрекинга	Активность	Селективность дизельной фракции	Цена
Аморфные алюмосиликаты	Низкая	Высокая	Очень низкая
Мезопористые мезофазные материалы	Средняя	Высокая	Высокая
Цеолит Y	Очень высокая	Очень низкая	Низкая
Деалюминированный цеолит Y	Высокая	Низкая	Высокая
Наноцеолиты, композиты мезпористых мезофазных материалов с цеолитами, широкопористые цеолиты	Высокая	Средняя	Очень высокая

Если функция гидрирования-дегидрирования намного сильнее, чем функция кислотного, говорят, что это "полный гидрогенолиз". Другими словами, вторичных трещин не возникает. Результаты гидрокрекинга н-гексадекана с использованием катализаторов с различной силой кислоты и функцией дегидрирования при гидрировании [38] можно привести в качестве примера воздействия на продукты, в которых сила функции дегидрирования при гидрировании и кислотная функция катализатора могут быть сбалансированы.

Для идеального гидрокрекинга n -алкана C_nH_{2n+2} зависимость выхода углеводородов от длины цепи должна быть симметричной для углеводородов длиной $n/2$. Таким образом, в Pt/ CaY достигается "идеальный гидрокрекинг". В серии катализаторов Pt/CaY, CoMo-S/SiO₂, SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ увеличивается сила функции кислоты, уменьшается сила функции гидрирования и дегидрирования, так что доля вторичных трещин увеличивается, и более легкие продукты становятся популярными. Поэтому, чтобы сделать дизельное топливо высокоселективным, важно использовать катализатор, который не только обладает умеренно сильной кислотной функцией, но и как можно более сильной функцией гидрирования.

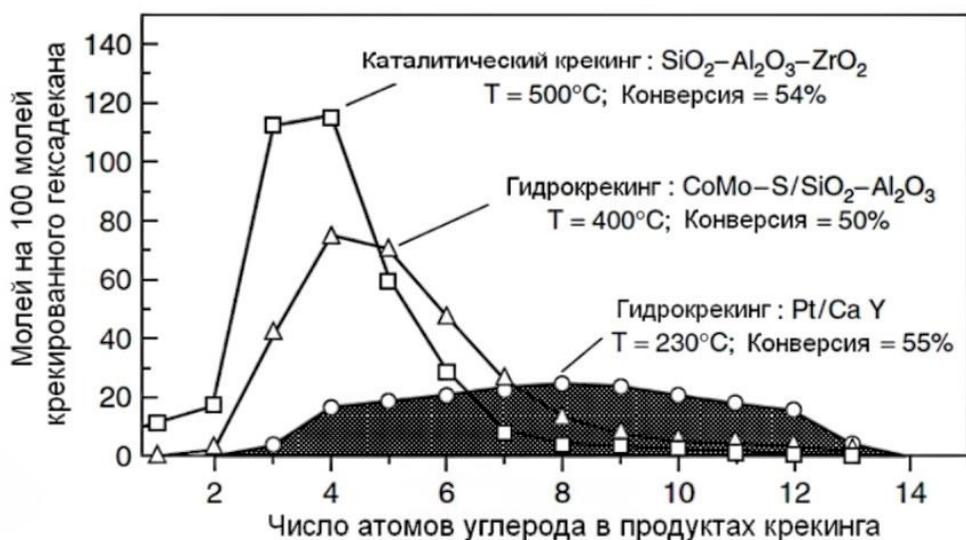


Рисунок 15 – Распределение продуктов гидрокрекинга гексадекана по числу атомов углерода при 50% конверсии [38].

Изменяя концентрацию активных металлических и кислотных компонентов катализатора гидрокрекинга, можно регулировать соотношение функции гидрокрекинга к функции разложения.

В этом исследовании было показано, что селективность катализатора к дизельным фракциям повышается с уменьшением содержания цеолита и увеличением содержания молибдена в катализаторе (рисунок 15). Кроме того, в одном исследовании [39] было обнаружено, что каталитическая активность повышалась с увеличением содержания цеолита, и она мало зависела от содержания дисульфида молибдена (рисунок 16). Однако [40] показывает, что активность катализатора гидрокрекинга сильно зависит как от содержания активного металла Ni+W, так и от соотношения W/Ni. (Рисунок 17).

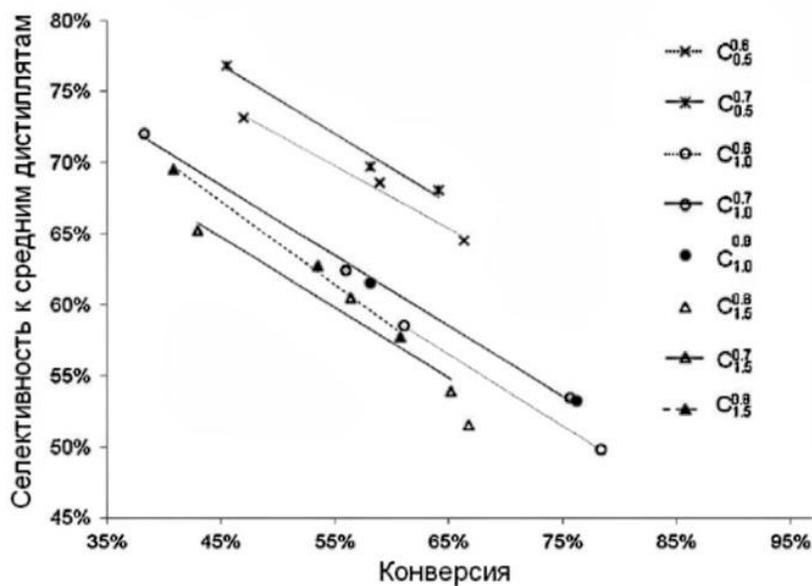


Рисунок 16 – Влияние содержания цеолита Y и молибдена в сульфидных катализаторах

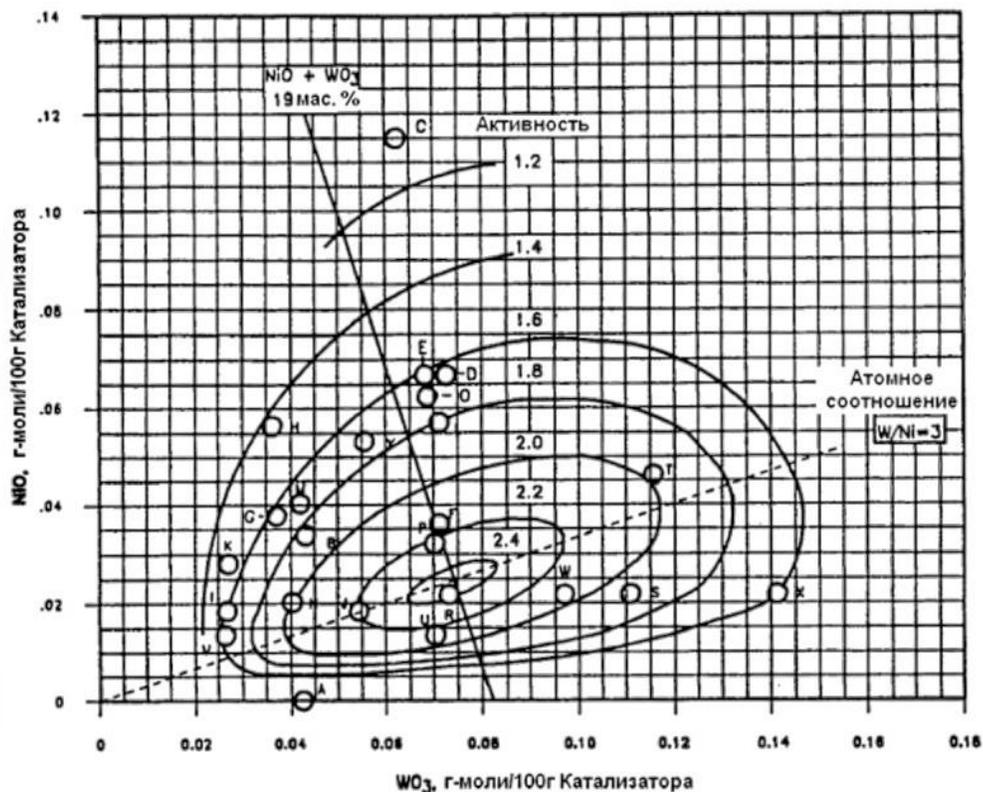


Рисунок 17 – Влияние содержания Ni и W на активность катализаторов гидрокрекинга.

Характерной особенностью катализаторов, содержащих цеолиты, является то, что они дезактивируются в присутствии азотсодержащих органических соединений [41]. Поэтому катализатор, содержащий цеолит, требует предварительной обработки сырья. Для этого катализатор, содержащий цеолит, помещают во 2-й реактор, катализатор гидроочистки загружают в 1-й реактор, или катализатор загружают слоями: катализатор гидроочистки загружают в верхнюю часть реактора, а катализатор гидрокрекинга на основе цеолита загружают в нижнюю часть [41]. Установка в таком слое блока называется пакетом катализатора (stacked bed). Для получения максимальной скорости конверсии и качества продукта объем слоя катализатора

гидроочистки и слоя катализатора гидрокрекинга в слоистом слое должен находиться в определенном соотношении [42] показывает оптимальное соотношение. 3 емкость цеолитсодержащего катализатора по сравнению с 7 емкостью аморфного алюмосиликатсодержащего катализатора. В этом исследовании мы исследовали гидрокрекинг мягкого ВГО с использованием пакета катализаторов, содержащего 2 объема NiMo-P/ γ -Al₂O₃ и 1 объем цеолитсодержащего катализатора. В этих исследованиях гидрокрекинг проводился в упаковке, содержащей 2 катализатора. Однако для новейшего процесса гидрокрекинга вы можете использовать упаковку, содержащую более 3 типов катализаторов. Например, для достижения 1-проходного гидрокрекинга с конверсией 80 % и максимальным выходом дизельной фракции Аксенс предлагает пакет, содержащий 3 катализатора: катализатор НУК (на основе цеолита) в нижнем слое, катализатор HDK (на основе AAC) в среднем слое, катализатор HRK (на основе γ -Al₂O₃) в верхнем слое [42].

Таким образом, поскольку катализатор гидрокрекинга выполняет 2 функции, существует 2 направления для разработки новых катализаторов с высокой активностью и высокой селективностью для гидрокрекинга вакуумного газойля. С точки зрения цены и производительности Y-цеолит и аморфный алюмосиликат в настоящее время являются наиболее перспективными кислотными компонентами катализаторов гидрокрекинга. Поскольку многие соединения, содержащиеся в вакуумном газойле, типичном сырье для гидрокрекинга, имеют больший молекулярный размер, чем каналы цеолита Y, скорость превращения этих соединений ниже для катализаторов, содержащих цеолит Y. Кроме того, из-за эффекта молекулярного сита цеолита Y активность разложения дизельной фракции, который является наиболее ценным продуктом, увеличивается, а селективность производства дизельной

фракции снижается. Эти недостатки устраняются катализаторами, использующими аморфный алюмосиликат. Однако у такого катализатора концентрация и сила кислотного центра низки по сравнению с катализатором, содержащим цеолит, поскольку удельная площадь поверхности мала, известно, что активность низкая. Известно, что изменение химического состава, т.е. соотношения Si/Al и температурной обработки, эффективно для регулирования кислотности и текстурных свойств аморфного алюмосиликата, но влияние этих параметров на каталитические свойства катализаторов гидрокрекинга ВГО изучено мало. Целью данного исследования является изучение влияния соотношения Si/Al и предварительной закалки аморфного алюмосиликата на физико-химические и каталитические свойства катализаторов гидрокрекинга на основе NiMo.

Катализаторы гидрокрекинга, покрытые металлом с использованием пропиточных растворов, содержащих хелатообразующие агенты, изучены недостаточно. В то же время, с помощью такого подхода также известно, что может быть получен новейший высокоактивный катализатор гидрогенизационного разложения. Поэтому мы стремились синтезировать катализатор гидрокрекинга путем осаждения бинарного комплекса металла с составом $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ на носителе, содержащем лимонную кислоту в качестве хелатирующего агента.

При использовании катализатора на основе цеолита гидрокрекинг проводят таким образом, чтобы гидрокрекированное сырье подавалось на цеолитсодержащий катализатор. Например, в случае однопроходного одностадийного процесса катализатор подается в реактор слоями, и подача сначала падает на катализатор гидрокрекинга.

Глава 4. Рекуперация тепловой энергии низкосортного отходящего тепла в процессе гидрирования

Технологии утилизации отработанного тепла стали очень актуальными, поскольку многие промышленные предприятия постоянно отбрасывают большое количество тепловой энергии во время нормальной работы, что способствует увеличению производственных затрат, а также оказывает воздействие на окружающую среду.

Утилизация отработанного тепла имеет важное значение для повышения энергоэффективности в химической промышленности.

4.1 Органический цикл Ренкина (ORC)

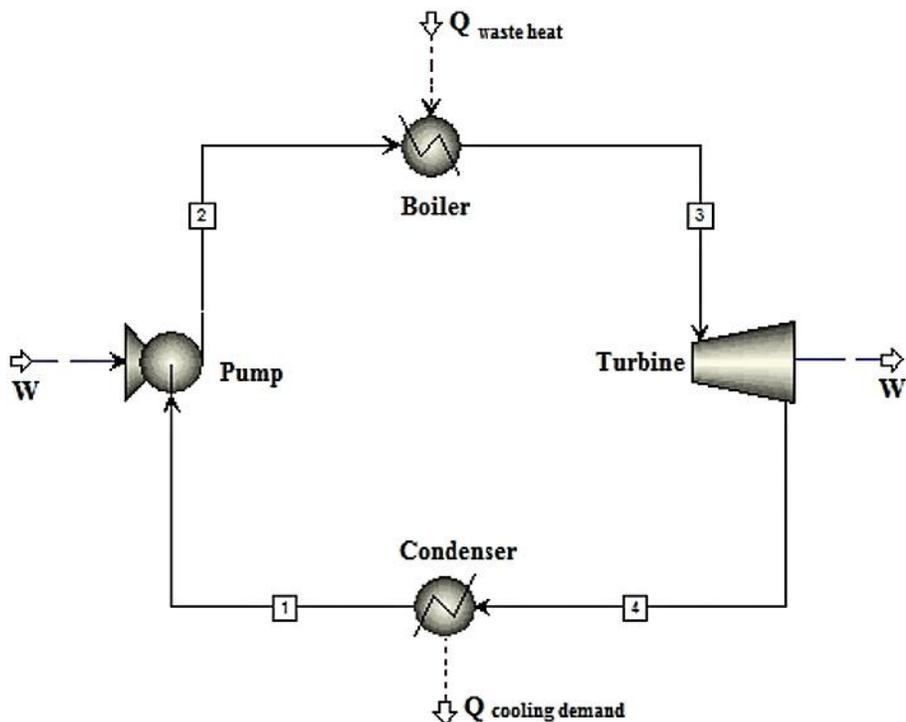
Производство электроэнергии с использованием ORC для утилизации отработанного тепла выгодно во многих отношениях, таких как экономичное использование энергии, снижение электрических нагрузок для процесса охлаждения воды и снижение выбросов CO₂. Цикл Ренкина можно описать как цикл для паровых электростанций, в котором тепловая энергия преобразуется в работу за счет расширения пара в турбине. Исходный цикл Ренкина, который также называется паровым циклом Ренкина, использует воду в замкнутом цикле и состоит из следующих четырех процессов, показанных на рисунке 18 :

1 - 2 Сжатие в насосе

2 - 3 Добавление тепла в котел

3 - 4 Расширение в турбине

4 - 1 Отвод тепла в конденсаторе



На Рисунок 18 – показан цикл Ренкина. Обозначения (W) и (Q) представляют рабочие и тепловые нагрузки соответственно.

Вода как рабочая жидкость характеризуется термической стабильностью и низкой вязкостью, она не токсична и является хорошим энергоносителем, так как обладает высокой теплотой испарения. Но возникает множество проблем, таких как необходимость перегрева для предотвращения конденсации во время расширения, риск эрозии турбинных лопаток и необходимость использования сложных и дорогих турбин. Это объясняет, почему вода больше подходит для высокотемпературных применений и больших централизованных систем. [43]

В Органическом цикле Ренкина (ORC) органические жидкости используются в качестве рабочей жидкости вместо воды. В этой магистерской диссертации будет более подробно рассмотрено влияние некоторых рабочих жидкостей на

Эффективность орков в текущей системе. Принцип работы ORC аналогичен принципу оригинального цикла Ренкина, где рабочая жидкость в состоянии 1 представляет собой жидкость, которая поступает в насос для сжатия до рабочего давления котла (теплообменника) в состоянии 2, как показано на рисунке 2. В теплообменнике рабочая жидкость поглощает тепловую энергию и испаряется. Пар в состоянии 3 расширяется в турбине и производит работу, вращая вал, соединенный с электрическим генератором. Давление и температура пара падает до состояния 4, а затем пар конденсируется в конденсаторе, переходит в состояние 1. [44]

основным преимуществом с помощью рабочих жидкостей цикла органической природы является их низкая температура кипения в противовес воды, что обеспечивает испарение даже при использовании тепловых источников с температурой ниже 100 °С без необходимости поддерживать давление в котле ниже атмосферного давления. [45]

Кроме того, меньшая разница температур между испарением и конденсацией также означает, что падение давления будет намного меньше, и поэтому можно использовать простые одноступенчатые турбины. Процесс расширения заканчивается в области пара, и, следовательно, перегрев не является параметром, такие как выбор рабочей жидкости, доступная температура источника тепла и температура конденсации и т.д. Модификации обычно приводят к увеличению числа компонентов системы и ее сложности.

4.2 Системы абсорбционного холодильного цикла (ARC)

Отработанное тепло может быть утилизировано также с помощью пароабсорбционных холодильных систем. Как следует из названия, абсорбционные холодильные системы предполагают поглощение паров

хладагента транспортной средой. Абсорбцию можно определить как процесс, при котором один компонент в одном состоянии проникает и интегрируется в другой, находящийся в другом состоянии, в результате чего образуется смесь или раствор. Этот процесс можно обратить вспять, подав тепло на смесь, чтобы поглощенная фаза могла высвободиться из абсорбента. Наиболее распространенной рабочей жидкостью является аммиак-вода, где аммиак работает в качестве хладагента, а вода - в качестве транспортной среды или абсорбента. Другая абсорбционная холодильная система, которая будет обсуждаться в этом исследовании, - это бромид лития с водой, где вода служит хладагентом.

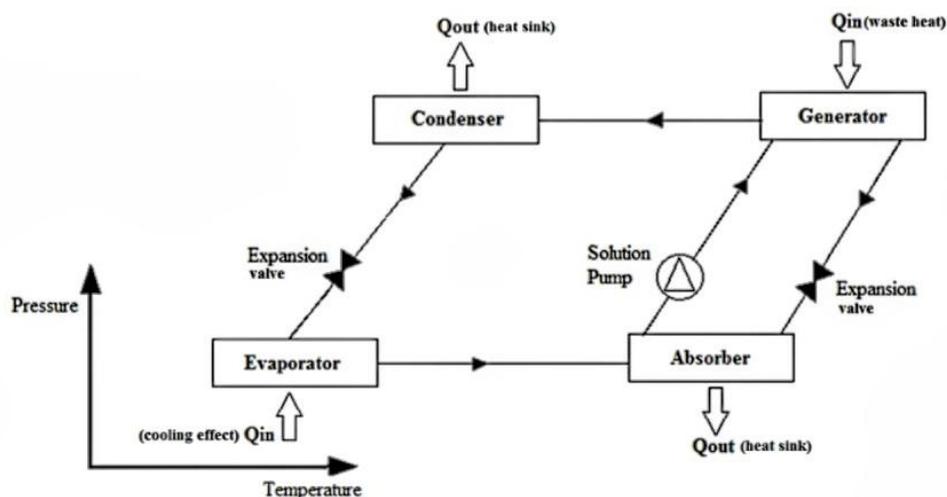


Рисунок 19 – Принципиальная схема для цикла поглощения одного эффекта [46].

Для простоты объяснения принцип действия цикла абсорбции показан на рисунке 19, где предполагается система абсорбционного охлаждения на основе бромистого лития с водой. Работа системы начинается с абсорбера, где жидкий раствор будет поглощать охлаждающий пар, выходящий из

испарителя. Поглощение - это экзотермическая реакция. Поэтому для поддержания поглотителя при низком давлении испарителя необходима охлаждающая подача. Затем насыщенный раствор перекачивается в генератор или десорбер, где добавляется отработанное тепло, позволяющее отделить жидкость-хладагент (воду) от абсорбирующей жидкости (бромид лития). Тепло передается раствору для испарения хладагента, а затем его пары проходят через конденсатор, расширительный клапан и испаритель. Охлаждение производится в испарителе, так как тепло из окружающей среды вызывает испарение воды, в результате чего вода поступает в абсорбер в виде пара для удовлетворения отделенного сильного жидкого раствора, поступающего из генератора через другой расширительный клапан.

Обычно добавляют теплообменник между генератором и абсорбером, чтобы восстановить некоторое количество тепла от горячего концентрированного раствора, выходящего из генератора, и предварительно нагреть раствор, выходящий из абсорбера. [46][47][48]

Принцип работы системы охлаждения с абсорбцией аммиака и воды почти такой же, с добавлением дополнительного компонента, называемого выпрямителем. Поскольку и аммиак, и вода летучи, необходимо очистить хладагент до того, как он попадет в конденсатор, в противном случае вода соединится с парами аммиака, поступающими в конденсатор, что может привести к образованию льда и блокировке дросселирующего клапана, или также накапливаться внутри испарителя и ухудшать процесс охлаждения. Однако аммиак-вода в качестве рабочей пары намного дешевле, экологичнее и имеет более высокое рабочее давление, чем абсорбционная холодильная система вода-бромид лития, которая работает при вакуумном давлении. [48][49][50]

Цикл поглощения энергии, в котором в качестве рабочей жидкости используется аммиачная вода, также известен как цикл Калины. Этот цикл состоит из турбины, конденсатора, испарителя или котла и насоса, как и в предлагаемой модели ORC, но он также имеет сепаратор, абсорбер и регенератор для внутренней рекуперации тепла, как в абсорбционном холодильном цикле. В отличие от последнего, охлаждающий эффект заменяется выработкой электроэнергии за счет расширения в турбине.

Рабочие жидкости

В предыдущих исследованиях было совершенно ясно, что свойства рабочих жидкостей имеют важное значение для производительности системы. Разнообразие возможных жидкостей рабочего цикла близко к бесконечности, но идеальной жидкости для выбора нет, поскольку термодинамические характеристики рабочей жидкости зависят от температуры и природы доступного источника тепла. Температура доступной охлаждающей воды, используемой для конденсации пара, также очень важна. [51]

Решение LiBr-вода, предлагаемое в качестве рабочей жидкости для дуговой системы, является одним из хорошо принятых вариантов во избежание негативного воздействия на окружающую среду, связанного с использованием традиционных хладагентов. Однако технологические операции с использованием смеси LiBr с водой могут быть связаны с некоторыми проблемами. Поскольку бромид лития является водорастворимой солью, для любой заданной концентрации соли существует определенная минимальная температура раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Разработан проект модернизации установки гидрокрекинга: для производительности установки 2500 тыс.т по тяжелому вакуумному газойлю в год.
2. Произведён расчёт реактора с проектной мощностью 2,5 млн. т/год. Основные параметры реактора: $H_p = 22$ м; $D_p = 3$ м.
3. Произведён расчёт теплообменного оборудования. Основные параметры теплообменника (необходимо 2 теплообменника): поверхность теплообмена $F = 831 \text{ м}^2$, диаметр кожуха $D = 1,4$ м, диаметр труб $d_{\text{вн}} = 20$ мм, длина труб $L = 6$ м. Основные параметры трубчатой печи: количество труб в радиантной камере - 123, КПД = 0,775.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – №6. – С. 3-7.
2. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №7. – С. 8-11.
3. Казаков М.О., Надеина К.А., Климов О.В., Дик П.П., Корякина Г.И., Перейма В.Ю., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Князева Е.Е., Иванова И.И., Носков А.С., Головачев В.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Ведерников О.С., Храпов Д.В., Панов А.В. Разработка новых отечественных катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля // Катализ в промышленности. – 2016. – 16(6).–С. 85-93.
4. Дик П.П. NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2017 г. – 136 с.
5. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Издательство «Техника». ООО«ТУМА ГРУПП», 2001.- 384 с.
6. Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Издательство «Химия», 1973. 336 с.
7. Радченко Е.Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Издательство «Химия», 1987. 224 с.
8. Ахметов, С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов, Г.П. Сериков, И.Р. Кузеев. - СПб.: Недра, 2006.-868 с.

9. Ахметов, С.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие. - СПб.: Недра, 2009. - 832 с.
10. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
11. Орочко Д.Н. , Сулимов А. Д. , Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Издательство «Химия», Москва, 1971. 351 с.
12. Хавкин В.А., Чернышёва Е.А., Гуляева Л.А. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив. Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2013. – С. 4-7.
13. Белинская Н.С. Совершенствование работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти методом математического моделирования: дисс...канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 170 с
14. Ward J. W. Hydrocracking processes and catalysts // Fuel Processing Technology. – 1993. – V. 35. – P. 55-85.
15. Halacheva T., Navaa R., Dimitrov L. Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene // Appl. Catal. A. – 1998. – V. 169. – P. 111–117.
16. Reinhoudt H. R., Troost R., Langeveld A. D., Sie S. T., Veen J. A. R., Moulijn J. A. Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils // Fuel Proc. Technol. – 1999. – V. 61. – P. 133-147.
17. Hydrotreating Catalysts: Science and Technology. / Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E.; Eds. Anderson J. R., Boudart M. – Berlin: Springer, 1996. – P. 310.
18. Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G. H., Moses P. G., Hinnemann B., Helveg S., Norskov J. K., Clausen B. S., Topsøe H., E.Lægsgaard, Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts // J. Catal. – 2007. – V. 249. – P. 218-231.

19. Veen J. A. R., Gerkema E., Kraan A. M., Hendrics P. A. J. M., Beens H. A. ^{57}Co Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts // *J. Catal.* – 1992. – V. 133. -P.- 112-123.
20. Daage M., Chianelli R. R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalyst: The "Rim-Edge" model // *Journal of Catalysis.* – 1994. – V. 149. – P. 414-427.
21. Beuther H., Larson O. A. Role of catalytic metals in hydrocracking // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1965. – V. 4. – P. 177-181.
22. Tayeb K. B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bertoncini F., Bonduelle A. Preparation of new oxidic precursors based on heteropolyanions for efficient hydrocracking catalysts // *C. R. Chimie.* – 2009. – V. 12. – P. 692-698.
23. Henker M., Wendlandt K. P., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Molybdenum-containing catalysts in the reactions of cumene cracking and thiophene hydrocracking // *Petrol. Chem. U.S.S.R.* – 1990. – V. 30. – P. 135-140.
24. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. / New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2003. – p. 936.
25. Speight J. G. Chapter 9 - Hydrocracking // *The Refinery of the Future* / Elsevier. – Boston: William Andrew Publishing, 2011. – p. 275-313.
26. Chizallet C., Raybaud P. Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – V. 4. – P. 2797-2813.
27. Leyva C., Ancheyta J., Travert A., Maugé F., Mariey L., Ramírez J., Rana M. S. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils // *Applied Catalysis A: General.* – 2012. – V. 425-426. – P. 1-12
28. Xu B., Sievers C., Lercher J. A., Veen J. A. R., Giltay P., Prins R., Bokhoven J. A. Strong Brønsted Acidity in Amorphous Silica-Aluminas // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 12075-12079.

29. Vit Z., Gulkova D., Kaluza L., Bakardieva S., Boaro M. Mesoporous silica–alumina modified by acid leaching as support of Pt catalysts in HDS of model compounds // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2010. – V. 100. – P. 463–471.
30. Wade R., Vislosky J., Maesen T., Torchia D. Improvements to hydrocracking catalyst activity and selectivity at various operational and feedstocks conditions are discussed // *Petroleum Technology Quarterly*. – 2009. – V. 3. – P. 1.
31. Rigutto M. *Cracking and Hydrocracking // Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications.* / Edited by Jiri Cejka A. C., and Stacey Zones. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – P. 918.
32. Agudelo J. L., Hensen E. J. M., Giraldo S. A., Hoyos L. J. Effect of USY Zeolite Chemical Treatment with Ammonium Nitrate on Its VGO Hydrocracking Performance // *Energy Fuels* – 2016 – V.30 – P. 616-625.
33. Wang D., Xu L., Wu P. Hierarchical, core–shell meso-ZSM-5@mesoporous aluminosilicate-supported Pt nanoparticles for bifunctional hydrocracking // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – V. 2. – P. 15535-15545.
34. Klemt A., Reschetilowski W. New Hydrocracking Catalysts Based on Mesoporous Al-MCM-41 Materials // *Chem. Eng. Technol.* – 2002. – V. 25 – P. 137-139.
35. Li Y., Zhang W., Wang X., Zhang Y., Dou T., Xie K. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a hydrothermally stable Beta/MCM-41 composite from well-crystallized zeolite Beta // *J. Porous. Mater.* – 2008. – V. 15. – P. 133–138.
36. Sau M., Basak K., Ujjwal Manna, Santra M., Verma R. P. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 109. – P. 112-119.
37. Cambor M. A., Corma A., Martinez A., Martinez-Soria V., Valencia S. Mild Hydrocracking of Vacuum Gasoil over NiMo-Beta Zeolite Catalysts: The Role of the Location of the NiMo Phases and the Crystallite Size of the Zeolite // *Journal of Catalysis* – 1998. – V.179. – P. 537–547.

38. Weitkamp J., Ernst S. Factors Influencing the Selectivity of Hydrocracking // Zeolites in Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves / Derouane E. G.. – New York: Plenum Press, 1990. – P. 343.
39. Henry R., Tayakout-Fayolle M., Afanasiev P., Lorentz C., Lapisardi G., Pirngruber G. Vacuum gas oil hydrocracking performance of bifunctional Mo/Y zeolite catalysts in a semi-batch reactor // Catalysis Today. – 2014. – V. 220-222. – P.159-167.
40. Gutberlet L. C., Bertolacini R. J., Kukes S. G. Design of a Nickel-Tungsten Hydrocracking Catalyst // Energy & Fuels. – 1994. – V. 8. – P. 227-233.
41. Dijk A., Vries A. F., J.A.R. van Veen, Stork W. H. J., Blauwhoff P. M. M. Evaluation of hydrocracking catalysts in recycle tests // Catalysis Today. – 1991. – V. 11. – P. 129-139.
42. Agudelo M. M. R., Mujica E., Salazar J. A. Physicochemical characterisation of VGO MHCK catalysts and its extrapolation to catalytic activity // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1999. – V. 127 – P. 279-286.
43. Bertrand F. Tchanche, Gr. Lambrinos, A. Frangoudakis, G. Papadakis, Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycle – A review of various applications. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. – P. 3963-3979.
44. Y.A. Çengel, Thermodynamics: An engineering approach. 7th ed, McGraw-Hill, New York, 2011. – P. 1024.
45. Alexandra Borsukiewicz-Gozdur, Experimental investigation of R227ea applied as working fluid in the ORC power plant with hermetic turbogenerator. Elsevier: Applied Thermal Engineering, 2013. – P. 126-133
46. C. Somers, A. Mortazavi, Y. Hwang, R. Radermacher, P. Rodgers, S. Al-Hashimi, Modeling water/lithium bromide absorption chillers in ASPEN Plus. Elsevier: Applied Energy, 2011. – P. 4197-4205.
47. H.Z. Hassan, A.A. Mohamad, A review on solar cold production through absorption technology. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. – P. 5331-5348.

48. J. Deng, R.Z. Wang, G.Y. Han, A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems. Elsevier: Progress in Energy and Combustion Science, 2010. – P. 172-203.
49. P. Srihirin, S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana, A review of absorption refrigeration technologies. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2001. – P. 343-372.
50. N.A. Darwish, S.H. Al-Hashimi, A.S. Al-Mansoori, Performance analysis and evaluation of a commercial absorption-refrigeration water-ammonia (ARWA) system. Elsevier: International journal of refrigeration 31, 2008. – P. 1214-1223.
51. H. Chen, D.Y. Goswami, E.K. Stefanakos, A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat. Elsevier: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. – P. 3059-3067.
52. В.А.Рябов. Химия нефти и газа М., И.И.Поликарпов и др. Оборудование нефтеперерабатывающего производства, 2004. 288с.
53. Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы, 2013. 384с.
54. Либерман Н.П. Выявление и устранение проблем в нефтепереработке. Практическое руководство, 2014. 527с.
55. Дж. Спейт Анализ нефти. Справочник, 2010. 479с.