

5 Гидрокаталитические процессы переработки нефтяного сырья

5.1 Классификация, назначение гидрокаталитических процессов нефтепереработки.

5.2 Каталитический риформинг.

5.3 Каталитическая изомеризация лёгких алканов.

5.4 Гидроочистка нефтяных фракций.

5.5 Гидрокрекинг нефтяного сырья.

5.6 Гидродеароматизация керосиновых фракций.

5.1 Классификация, назначение гидрокаталитических процессов нефтепереработки

К гидрокаталитическим процессам в нефтепереработке относят процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов.

По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы можно классифицировать на следующие типы:

1. Гидрокаталитическое реформирование нефтяного сырья:

1.1 каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг);

1.2 каталитическая изомеризация лёгких (C_4-C_6) нормальных алканов.

Основной целью этих процессов является повышение октанового числа бензинов или получение индивидуальных ароматических или лёгких изопарафиновых углеводородов.

2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

2.1 гидроочистка нефтяных фракций;

2.2 гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков);

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинг) нефтяного сырья:

3.1 селективный гидрокрекинг нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью *повышения октановых чисел автобензинов* и получения *низкозастывающих нефтепродуктов* путём гидродепарафинизации;

3.2 лёгкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для *гидроподготовки сырья каталитического крекинга* с одновременным получением дизельных фракций и для *повышения содержания изопарафиновых углеводородов* в бензинах;

3.3 глубокий гидрокрекинг дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и

нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;

3.4 гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Гидрогенизационные каталитические процессы в современной мировой нефтепереработке получили среди вторичных процессов наиболее распространение, а такие как каталитический крекинг и гидроочистка являются процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей.

Общие признаки гидрогенизационных каталитических процессов:

- химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например, каталитического риформинга (КР), и расходуемого в других;
- химические превращения нефтяного сырья осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;
- в составе всех катализаторов содержатся компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве 2-го компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды Mo, W и др., обладающие р-проводимостью (т.е. дырочной проводимостью).

Контрольные вопросы

1. Назначение, значение гидрокаталитических процессов.
2. Классификация гидрокаталитических процессов.
3. Доля гидрокаталитических процессов на НПЗ за рубежом и в России.

5.2 Каталитический риформинг

Процесс каталитического риформинга (КР) предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных аренов, главным образом, бензола, толуола, ксилолов - сырья нефтехимии. Важное значение имеет также получение дешевого водородосодержащего газа (ВСТ) для использования в других гидрогенизационных каталитических процессах.

Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автомобильного бензина.

В качестве сырья КР используют прямогонные бензины и бензины вторичных процессов – замедленного коксования (ЗК) и термического крекинга (ТК) после их глубокого гидрооблагораживания и гидрокрекинга.

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60–70 % алканов, 10 % аренов и 20–30 % 5- и 6-членных цикланов. Среди алканов преобладают углеводороды нормального строения и их моно метилзамещенные изомеры. Цикланы представлены преимущественно алкилгомологами циклогексана и

циклопентана, а арены - алкилбензолами. Прямогонные бензины подобного состава имеют низкое октановое число, обычно не превышающее 50 пунктов.

Выход прямогонных бензинов - около 15–20 % от нефти. Кроме того, часть бензинов используется и для других целей (сырье пиролиза, производство водорода, получение растворителей и т. д.). Поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках КР, не превышает обычно потенциального содержания бензиновых фракций в нефтях.

Процесс КР осуществляют на *бифункциональных катализаторах*, сочетающих кислотную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др. тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах КР выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: F или Cl. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет от 0,4-0,5 до 2,0 % масс.

Целевыми в процессах КР являются реакции образования аренов за счет: дегидрирования шестичленных цикланов; дегидроизомеризация циклопентанов; дегидроциклизации (C_5 - или C_6 -) алканов. В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения - кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

Основы управления процессом. Качество сырья *риформинга* определяется фракционным составом и химическим составом бензина. Фракционный состав сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивидуальных аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62-85 °C), C_7 (85-105 °C) и C_8 (105-140 °C). Если КР проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьем обычно служит фракция 85-180 °C, соответствующая углеводородам C_7 - C_{10} . С увеличением молекулярной массы фракции и, следовательно, ее температуры кипения выход рафината постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °C). Аналогичная зависимость от фракционного состава и молекулярной массы фракции наблюдается по выходу аренов и по октановому числу рафината. С увеличением содержания суммы цикланов и аренов в сырье выход риформата и водорода возрастает.

Температуру на входе в реакторы устанавливают в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата - ОЧ или концентрацию аренов. Процесс ароматизации сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из 3-4 реакторов с промежуточным подогревом сырья. В первом по ходу сырья реакторе проходит основная протекающая с

наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция дегидрирования цикланов. В последнем реакторе протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и достаточно интенсивно экзотермические реакции гидрокрекинга алканов. Поэтому в первом реакторе имеет место наибольший (30-50 °С), а в последнем - наименьший перепад (градиент) температур между входом в реактор и выходом из него. Обычно начальная температура лежит в пределах 480–500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. По мере закоксовывания и потери активности катализатора температура на входе в реакторы постепенно повышают, поддерживая стабильное качество катализата, причем среднее значение скорости подъема температуры за межрегенерационный цикл составляет 0,5-2,0 °С в месяц. Максимум температуры нагрева сырья на входе в последний реактор со стационарным слоем катализатора достигает 535 °С, а в реакторы установок с непрерывной регенерацией - 543 °С.

Давление - основной, наряду с температурой регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга. При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается селективность превращений алканов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга. При давлении 3-4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора могут работать без его регенерации практически более 1 года. Применение би- и полиметаллических катализаторов позволяет проведение процесса при 1,5-2,0 МПа без регенерации катализатора в течение 1 года.

Кратность циркуляции ВСГ. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего ВСГ, приведенного к нормальным условиям, к объему сырья, проходящего через реакторы в единицу времени ($\text{м}^3/\text{м}^3$). Так как в циркулирующем ВСГ концентрация водорода изменяется в широких пределах - от 65 до 90 % об., а молекулярная масса сырья зависит от фракционного состава и химического состава, то предпочтительнее пользоваться молярным отношением водород : сырье (иногда моль водорода на моль углерода сырья).

Объемная скорость подачи сырья влияет на процесс каталитического риформинга как параметр, обратный времени контакта сырья с катализатором. Оптимальное значение объемной скорости устанавливают с учетом качества сырья каталитического риформинга, жесткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объемная скорость в процессах риформирования бензинов составляет 1,5-2,0 ч⁻¹.

Установки КР со стационарным слоем катализатора в настоящее время получили наибольшее распространение среди процессов КР бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение года и

более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех реакторах. Установки каталитического риформинга всех типов включают следующие блоки: гидроочистка сырья, очистка ВСГ, реакторный, сепарации газа, стабилизации катализата.

(Знать! Технологическая схема установки КР со стационарным слоем катализатора)

Основными реакционными аппаратами установок КР с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора. В этих реакторах происходит радиальное движение потоков преимущественно от периферии к центру.

На установках КР с непрерывной регенерацией катализатора катализатор под действием силы тяжести проходит регенератор. Регенератор - аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на 3 технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производят выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10-20 % и подаче хлорорганических соединений - окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобшение зон - гидравлическое. Далее катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и водородосодержащим газом (ВСГ) его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени.

(Знать! Технологическая схема установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора)

Контрольные вопросы

1. Назначение процессов каталитического риформинга.
2. Какова роль водорода в процессах каталитического риформинга?
3. Химизм и термодинамика процесса каталитического риформинга.
4. Состав катализаторов риформинга.
5. Промоторы катализаторов каталитического риформинга. С какой целью производится хлорирование катализаторов риформинга?
6. Почему сырьё каталитического риформинга подвергают глубокой гидроочистке и осушке?
7. Влияние технологических параметров на качество риформата.
8. Влияние фракционного состава сырья на выход риформата.
9. Распределение объёма катализатора по реакторам.
10. Принципиальная схема установки со стационарным слоем катализатора.
11. Принципиальная схема установки с непрерывной регенерацией катализатора.

5.3 Каталитическая изомеризация (КИЗ) лёгких алканов

Целевым назначением процессов КИЗ в современной нефтепереработке является *получение высокооктановых изокомпонентов* автомобильных бензинов или *сырья нефтехимии*, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука.

В качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти - фракции н.к. - 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном н-пентаны и н-гексаны. Это сырье (а также фракции C₅ и C₆, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅ и C₆ определяет их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автомобильных бензинов.

Теоретические основы. Реакции изомеризации алканов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6-8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров (преимущественно диметил-производных) и получению, следовательно, изомеризата с более высокими октановыми числами. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле н-алкана.

Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводят под повышенным давлением при циркуляции ВСГ.

В качестве катализаторов процессов КИЗ н-алканов используют современные бифункциональные катализаторы, в которых в качестве металлических компонентов используются платина и палладий, а в качестве носителя - фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия.

Основные параметры процесса. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

Повышение давления при прочих равных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, т.к. при этом коксообразование практически не меняется.

При постоянной степени превращения *объемная скорость подачи сырья* и температура оказывают влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8–11 °С.

Установка низкотемпературной изомеризации пентан – гексановой фракции бензина состоит из блоков:

- 1) подготовка сырья (БПС), где осуществляется фракционирование в

ректификационной колонне исходной гидроочищенной фракции н. к. 85 °С бензина с извлечением целевой фракции 30-75 °С; реактора ее глубокой гидроочистки на специальном адсорбенте и реактора адсорбционной ее осушки;

2) изомеризация в двух последовательно работающих реакторах при $t = 120-150$ °С, давлении 3-3,5 МПа и на катализаторе JS-614А; подаваемый ВСГ подвергается также цеолитной осушке. В поток сырья и ВСГ на входе в реакторы подается тетрахлорэтилен для восполнения убыли хлора в составе катализатора;

3) колонны стабилизации продуктов изомеризации и скруббера, где содержащийся в сухом газе хлористый водород нейтрализуется щелочью;

4) колонны деизогексанизации (ДИГ), где отделяется рециркулят из непревращенного н-С₆ и низкооктанового метилпентана (ОЧИМ =73-74).

Расход Н₂ в процессе невелик: $\approx 0,1 - 0,3$ % масс. на сырьё. Изомеризат, состоящий из суммы С₅ и диметилбутана, имеет ОЧИМ равное 88. Выход изомеризата составляет 97 % масс.

Себестоимость изомеризата примерно в 3 раза ниже, чем у алкилатов. Причем процесс имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алкилирование.

Контрольные вопросы

1. Целевое назначение и значение процессов каталитической изомеризации нормальных пентанов и гексанов.
2. Требования к катализаторам изомеризации и их состав.
3. Влияние технологических параметров на глубину изомеризации алканов.
4. Принципиальная технологическая схема установки каталитической изомеризации пентанов и гексанов.
5. Технологический режим и материальный баланс установки каталитической изомеризации пентанов и гексанов.