

## **4 Каталитические гомолитические процессы нефтепереработки**

- 4.1 Паровая каталитическая конверсия углеводородов (ПКК).
- 4.2 Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клауса).
- 4.3 Окислительная демеркаптанализация.

### **4.1 Паровая каталитическая конверсия углеводородов (ПКК)**

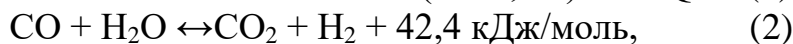
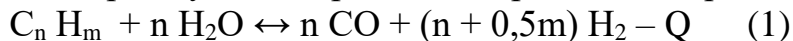
В нефтепереработке из каталитических гомолитических (окислительно-восстановительных) процессов промышленное применение получили следующие:

- 1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
- 2) окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клауса);
- 3) окислительная демеркаптанализация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
- 4) гидрирование - дегидрирование нефтяных фракций.

При глубокой переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей требуется большое количество водорода. Для обеспечения потребностей гидрогенизационных процессов НПЗ используется водород, который производится на установках каталитического риформинга, но его обычно не хватает. Дополнительно водород на НПЗ получают специальным процессом, который называется *паровая каталитическая конверсия* (ПКК) углеводородов. В настоящее время в мировой нефтепереработке и нефтехимии это наиболее распространённый промышленный процесс получения водорода.

В качестве сырья в процессах ПКК преимущественно используются природные и заводские газы, а также прямогонные бензины.

Конверсия углеводородного сырья  $C_n H_m$  протекает по уравнениям:



где  $n$  и  $m$  – число атомов соответственно углерода и водорода в молекуле углерода.

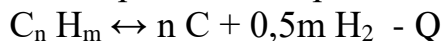
Выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения метан – наиболее благоприятное сырьё, в его молекуле содержится 25 % масс. водорода.

Источником метана являются природные газы с концентрацией 94-99 % об.  $CH_4$ . Для производства водорода выгодно также использовать дешёвые сухие газы нефтепереработки.

Предпочтительно проводить процесс под повышенным давлением (2,0-2,5 МПа), т.к. полученный водород используется далее в гидрогенизационных

процессах, проводимых под давлением. При этом снижаются затраты на компримирование газа, и кроме того, повышается производительность установки.

В процессах конверсии углеводородов, помимо основных реакций при определённых условиях возможно выделение элементарного углерода, в следствии термического распада углеводородов:



Вероятность выделения углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов углеводорода, повышении давления и уменьшения соотношения водяной пар/углеводород сырья. При этом наиболее опасным является температурный режим 500-750 °С. При температурах свыше 700 °С углеобразование менее вероятно в результате усиления реакции газификации образовавшегося углерода. В этой связи промышленные процессы ПКК углеводородов проводят при двух и более кратном избытке водяного пара против стехиометрически необходимого соотношения.

Паровая конверсия метана с приемлемой скоростью и глубиной превращения протекает без катализатора при 1250-1350 °С. Катализаторы конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных реакций пиролиза путём снижения температуры конверсии до 800-900 °С.

Как наиболее *активные и эффективные катализаторы* конверсии метана признаны *никелевые*, нанесённые на термостойкие и механически прочные носители с развитой поверхностью типа оксида алюминия. С целью интенсификации реакции газификации углерода в никелевые катализаторы в небольших количествах обычно вводят щелочные добавки (оксиды Са и Mg).

Паровую конверсию оксида углерода проводят в две стадии: сначала при температуре 480-3530 °С на среднетемпературном железохромовом катализаторе, затем при 400-450 °С на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе.

Традиционный процесс производства водорода методом ПКК включает следующие основные стадии:

- очистку сырья от сероводорода и сероорганических соединений;
- каталитическую конверсию сырья;
- двухступенчатую конверсию оксида углерода;
- очистку технологического газа от оксида углерода абсорбцией водным раствором карбоната калия;
- метанирование остатков оксида углерода.

*(Знать! Технологическая схема установки каталитической конверсии водорода.)*

### **Контрольные вопросы**

1. Обоснование оптимальных технологических параметров паровой конверсии углеводородов.

## 2. Механизм гомолитических реакций каталитической конверсии углеводородов.

## 3. Принципиальная технологическая схема процесса.

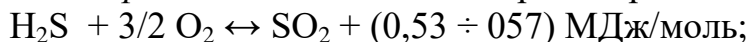
### 4.2 Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клауса)

Сероводород, получаемый с гидрогенизирующих процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газовых конденсатов и установок аммиачной очистки нефтяных и природных газов, обычно используется на НПЗ для производства элементарной серы, иногда для производства серной кислоты.

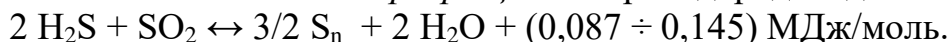
Наиболее распространённым и эффективным промышленным методом получения серы является *процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса*.

Процесс Клауса осуществляется в две стадии:

1) *стадия термического окисления* сероводорода до оксида серы



2) *стадия каталитического превращения* сероводорода и диоксида серы



В высокотемпературной зоне с повышением давления степень превращения  $\text{H}_2\text{S}$  в серу снижается. В каталитической зоне повышение давления, наоборот, ведёт к увеличению степени конверсии, так как давление способствует конденсации элементарной серы и более полному её выводу из зоны реакции.

По первой реакции расходуется до 70 % масс. сероводорода и при этом выделяется значительное количество тепла, которое перед каталитической стадией должно быть утилизировано. Тепло, выделяющиеся по реакции (2) (1/5 от всего тепла), позволяет вести каталитический процесс при достаточно низких температурах и большой объёмной скорости без системы съёма тепла. Температура продуктов сгорания достигает 1100-1300 °С в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  и углеводородов в газе. Вывод серы из реакционной системы (реакция 2), благоприятствует увеличению степени конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  до 95 %.

На практике увеличение степени конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  достигается в двух или более реакторах-конвекторах с удалением серы конденсацией и последующим подогревом газа между ступенями. При переходе от одного реактора к другому по потоку газа температуру процесса снижают.

Традиционным катализатором в процессе Клауса ранее являлись бокситы, на современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе оксида алюминия.

Элементарная сера существует в различных модификациях –  $\text{S}_2$ ;  $\text{S}_6$ ;  $\text{S}_8$ . При высоких температурах газообразная сера состоит из  $\text{S}_2$ , а при снижении температуры переходит в  $\text{S}_6$ , а затем в  $\text{S}_8$ . Жидкая сера представлена

преимущественно модификацией  $S_8$ . Сера широко применяется в производстве серной кислоты, красителей, спичек, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности.

*(Знать! Технологическая схема установки получения серы из сероводорода по методу Клауса).*

#### **Контрольные вопросы**

1. Влияние технологических параметров на каталитическую окислительную конверсию сероводорода в элементарную серу.
2. Технологический режим установки получения серы по методу Клаус.
3. Технологическая схема установки Клаус.

### **4.3 Окислительная демеркаптанизация**

Газовые конденсаты отдельных месторождений (например, Оренбургское, Карачаганакское и Астраханское) характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (40-70 % от общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (0,8-1,5 %). По этому признаку их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионо-активного углеводородного сырья.

Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется в основном в головных фракциях газовых конденсатов – сжиженных газах и бензинах.

В отечественной и зарубежной нефтезаводской практике часто используют, помимо гидроочистки, процессы окислительной каталитической демеркаптанизации сжиженных газов – сырья алкилирования и бензинов, реже авиакеросинов. Среди них наибольшее распространение получили процессы «Бендер» и «Мерокс».

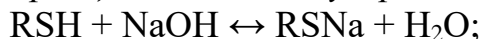
**Процесс «Бендер»** используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также реактивных топлив от меркаптанов при их малом содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора – сульфид свинца.

Очищаемое сырьё смешивается в смесителе с воздухом и циркулирующим раствором щёлочи, нагревается до температуры 30-60 °С (в зависимости от типа сырья) и проходит снизу вверх слои катализатора в двух последовательных реакторах. Отработанный воздух и раствор щёлочи отделяют от очищенного сырья соответственно в сепараторе и в отстойнике.

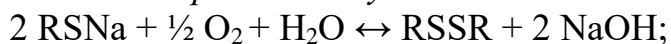
Срок службы катализатора определяется содержанием меркаптанов в сырье (до 1,5 лет и более); при потере активности катализатор легко регенерируется в заводских условиях.

**Процесс «Мерокс»** применяется преимущественно для демеркаптанизации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в три стадии:

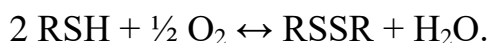
1) *экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щёлочи*



2) *превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха*



3) *перевод неэкстрагированных щёлочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислорода воздуха*



Наиболее активными и распространёнными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлорганические внутрикомплексные соединения – хелаты) в растворе щёлочи или нанесённые на твёрдые носители (активированные угли, пластмассы и др.).

*(Знать! Технологическая схема процесса каталитической окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс»)*

#### **Контрольные вопросы**

1. Назначение и разновидности каталитических процессов окислительной демеркаптанизации.
2. Химизм реакции каталитического процесса «Мерокс».
3. Принципиальная технологическая схема процесса демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс».