**ЛЕКЦІЯ 9.Гідрокаталітичні процеси переробки нафтової сировини**

9.1. Класифікація гідрокаталітичних процесів нафтопереробки. Основи процесу каталітичного риформінгу

9.2. Технологія каталітичного риформінгу

9.3. Хімія та технологія каталітичної ізомеризації пентан-гексанової фракції бензинів

9.4. Гідрокаталітичні процеси облагородження нафтової сировини та дистилятів

9.5. Теоретичні основи каталітичних процесів гідрокрекінгу нафтової сировини

9.6. Технологія гідрокрекінгу паливних фракцій

9.7. Технологія гідрокрекінгу вакуумного газойлю

**9.1. Класифікація гідрокаталітичних процесів нафтопереробки. Основи процесу каталітичного риформінгу.**

До гідрокаталітичних в нафтопереробці відносять процеси, які проводять в середовищі водню в присутності каталізаторів.

Гідрокаталітичні процеси в сучасній світовій нафтопереробці отримали серед вторинних процесів найбільшого поширення (табл. 9.1), а такі як каталітичний риформінг і гідроочистка є процесами, що обов'язково входять до складу будь-якого нафтопереробного заводу, особливо при переробці сірчистих і високосірчистих нафт.

Таблиця 9.1

**Частка гідрокаталітичних процесів на нафтопереробних заводах різних країн світу в% від прямої перегонки нафти**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Гідрокаталітичні**  **процеси** | **США** | **Західна**  **Європа** | **Росія** |
| Каталітичний риформінг | 23,6 | 15,5 | 9,3 |
| Гідроочистка | 43,6 | 30,0 | 28,0 |
| Гідрокрекінг | 8,1 | 3,2 | 0,6 |
| Гідроізомеризація | 5,6 | 0,8 | 0,2 |

Загальні ознаки перерахованих гідро каталітичних процесів:

- хімічне перетворення в них здійснюються під тиском водню, що утворюється в одних процесах, наприклад каталітичний риформінг, і що переходять в інші;

- хімічне перетворення нафтової сировини здійснюються на каталізаторах бі- або поліфункціональної дії;

- в складі всіх каталізаторів містяться компоненти, відповідальні за протікання гемолітичних реакцій гідрування-дегідрування (Pt, Pd, Co, Ni та інші). У якості 2-го компонента, що здійснює гетеролітичні реакції, такі як ізомеризація, циклізація, крекінг та інші, в залежності від типу процесів застосовуються переважно оксид алюмінію, промотований кислотою, алюмосилікат, цеоліт, а також сульфіди Mo, W та інші, що володіють р-провідністю (тобто дірковою провідністю).

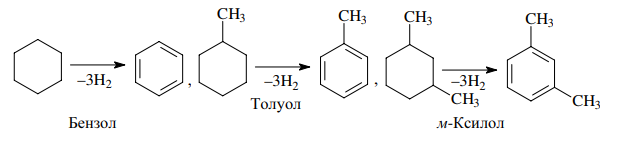
**Теоретичні основи процесів каталітичного риформінгу.** Процес каталітичного риформінгу призначений для підвищення детонаційної стійкості бензинів і отримання індивідуальних аренів, бензолу, толуолу, ксилолів - сировини нафтохімії. Важливе значення має отримання дешевого водневмісного газу для використання в інших гідро каталітичних процесах. Значення процесів каталітичного риформінгу в нафтопереробці істотно зросла в 1990-і рр. в зв'язку з необхідністю виробництва неетильованого високооктанового автобензину.

Бензинові фракції більшості нафт містять 60..70% алканів, 10% аренів і 20..30% 5- і 6-членних цикланів. Серед алканів переважають вуглеводні нормальної будови і їх моно-метилзаміщені ізомери. Циклани представлені переважно алкілгомологами циклогексана і циклопентана, а арени – алкілбензолами. Такий склад обумовлює низьке октанове число прямогонного бензину, зазвичай не перевищуючого 50 пунктів.

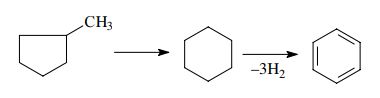
Крім прямогонних бензинів як сировини каталітичного риформінгу використовують бензини вторинних процесів – сповільненого коксування і термічного крекінгу після їх глибокого гідрооблагороджування і гідрокрекінгу. Вихід прямогонних бензинів - біля 15..20% від нафти. Крім того, частина бензинів використовується і для інших цілей (сировина піролізу, виробництво водню, отримання розчинників). Тому загальний обсяг сировини, що переробляється на установках каталітичного риформінгу, не перевищує зазвичай потенційного вмісту бензинових фракцій в нафтах.

**Хімізм і термодинаміка процесу.** Цільовими в процесах каталітичного риформінгу є реакції утворення аренів за рахунок:

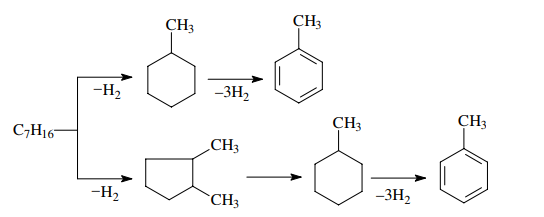
1) дегідрування шестичленних цикланів



2) дегідроізомерізація циклопентанів



3)дегідроциклізація (С5 - або С6 -дегідроціклізації) алканів



В процесі паралельно протікають і небажані реакції гідрокрекінгу з утворенням як низько-, так і високомолекулярних вуглеводнів, а також продуктів ущільнення - коксу, що відкладається на поверхні каталізаторів.

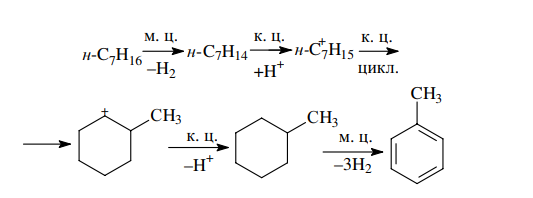
Найбільш важливі реакції риформінгу, що ведуть до утворення аренів з цикланів і алканів, йдуть з поглинанням тепла, реакції ізомеризації мають парниковий ефект, близький до 0, а реакції гідрокрекінгу екзотермічні. Як видно з табл. 9.2, в умовах каталітичного риформінгу найбільш легко і швидко протікають реакції дегідрування гомологів циклогексану. Щодо цієї реакції швидкість ароматизації з 5-членних цикланів приблизно на порядок нижча. Найбільш повільною з реакцій ароматизації є дегідроциклізація алканів, швидкість якої (на 2 порядки нижча) лімітується найбільш повільною стадією циклізації.

Перетворення цикланів і алканів в арени - оборотні реакції, що протікають зі збільшенням обсягу і поглинанням тепла. Отже, за правилом Ле-Шательє, рівноважна глибина ароматизації збільшується з ростом t і зниженням парціального тиску водню. Однак промислові процеси каталітичного риформінгу вимушено здійснюють або при підвищеному тиску з метою подавлення реакцій коксоутворення (при цьому зниження рівноважної глибини ароматизації компенсують підвищенням температури), або з безперервною регенерацією каталізатора при зниженому тиску.

**Каталізатори і механізм їх каталітичної дії.** Процес каталітичного риформінгу здійснюють на біфункціональних каталізаторах, що поєднують кислотну і гідруючу-дегідруючу функції. Гомолітичні реакції гідруванняя і дегідрування протікають на металічних центрах платини або платини, промотованої добавками ренію, іридію, олова, галію, германію та інших, тонко диспергованих на носії.

Кислотну функцію в промислових каталізаторах каталітичного риформінгу виконує носій, в якості якого використовують оксид алюмінію. Для посилення і регулювання кислотної функції носія в склад каталізатора вводять галоген: F або Cl. У наш час застосовують тільки хлорвмісні каталізатори. Вміст хлору становить від 0,4 ... 0,5 до 2,0% маси.

Схему реакцій дегідроциклізації н-гептану можна передставити і в наступному вигляді:



Платина на каталізаторі каталітичного риформінгу прискорює реакції гідрування-дегідрування і сповільнює утворення коксу на його поверхні. Зумовлюється це тим, що адсорбований на платині водень спочатку дисоціює, потім активний (атомарний) водень дифундує на поверхні каталізатора до кислотних центрів, відповідальних за утворення коксових відкладень. Коксогени гідруються і десорбуются з поверхні. У зв'язку з цим швидкість утворення коксу при інших рівних умовах симбатно залежить від тиску водню. Тому мінімальна концентрація платини в каталізаторах каталітичного крекінгу визначаеться необхідністю перш за все підтримувати їх поверхню в «чистому» вигляді, а не тільки з метою утворення достатнього числа активних металічних центрів на поверхні носія.

У монометалічних алюмоплатинових каталізаторах вміст платини становить 0,3 ... 0,8% маси. Дуже важливо, щоб платина була досить добре диспергована на поверхні носія. Зі збільшенням дисперсності платини підвищується активність каталізатора.

Прогрес каталітичного риформінгу в останні роки був пов'язаний з розробкою і застосуванням спочатку біметалу і потім поліметалічних каталізаторів, що володіють підвищеною активністю, селективністю і стабільністю.

Використовувані для промотування метали можна розділити на 2 групи. До першої з них належать метали 8-го ряду: Re і Ir, відомі як каталізатори гідро-дегідрогенізації і гідрогенолізу. До іншої групи модифікаторів відносять метали, практично неактивні в реакціях риформінгу, такі як Ge, Sn і Pb (IV група), Ga, In і рідкоземельні елементи (III група) і Cd (з II групи).

До біметалічних каталізаторів відносять платино-ренієві і платіно-іридієві, утримуючі 0,3 ...0,4% маси Pt і приблизно стільки ж Re і Ir. Re або Ir утворюють з Pt біметалічний сплав, точніше кластер, типу Pt-Re-Re-Pt-, який перешкоджає рекристалізації - укрупнення кристалів Pt при тривалій експлуатації процесу. Біметалічні кластерні каталізатори (одержувані зазвичай нанесенням металів, що володіють каталітичною активністю, особливо благородних, на носій з високорозвиненою поверхнею) характеризуються, крім високої термостійкості, підвищеною активністю по відношенню до дисоціації молекулярного водню й міграції атомарного водню (спілловеру). В результаті, відкладення коксу відбувається на більш віддалених від металічних центрів каталізатора, що сприяє збереженню активності при високій його закоксованості (до 20% маси коксу на каталізаторі). З біметалічних каталізаторів платино-іридієвий перевершує по стабільністьності і активності в реакціях дегідроциклізації парафінів не тільки монометалевий, але і платино-ренієвий каталізатор. Застосування біметалічних каталізаторів дозволило знизити тиск риформінгу (від 3,5 до 2..1,5 МПа) і збільшити вихід бензину з октановим числом по дослідницькому методу до 95 пунктів приблизно на 6%.

Поліметалічні кластерні каталізатори мають стабільність біметалічних, але характеризуються підвищеною активністю, кращою селективністю і забезпечують більш високий вихід риформату. Термін їх служби складає 6 ... 7 років. Ці гідності їх обумовлюються, напевно, тим, що модифікатори утворюють з Pt (і промоторами) поверхневі тонкодисперговані кластери з кристалічними структурами, геометрично більш відповідними і енергетично більш вигідними для протікання реакцій ароматизації через мультиплетну хемосорбцію. Серед інших переваг поліметалічних каталізаторів слід зазначити можливість роботи при зниженому вмісті платини і хорошу регенерацію.

Успішна експлуатація поліметалічних каталізаторів можлива лише при виконанні певних умов:

- вміст сірки в сировині риформату не повинний перевищувати 1•10-4% маcи, для чого потрібне глибоке гідрооблагорожування сировини в блоці попередньої гідроочистки;

- вміст вологи в циркулюючому газі не повинен перевищувати (2 ... 3)•10-3% моль;

- під час запуску установки на свіжому і відрегенерованому каталізаторі потрібне використання в якості інертного газу чистого азоту (отриманого, наприклад, ректифікацією рідкого повітря);

- для відновлення каталізатора переважно використовують електролітичний водень.

У наш час вітчизняною продуктивністю виробляються 3 типи каталізаторів риформінгу (табл. 9.3):

- монометалічні (АП-56 і АП-64);

- біметалічні (КР-101 і КР-102);

- поліметалічні (КР-104, КР-106, КР-108 і платино-еріонітовий СГ-ЗП).

**Основи управління процесом**. Якість сировини риформінгу визначається фракційним і хімічним складом бензину.

Фракційний склад сировини вибирають в залежності від цільового призначення процесу. Якщо процес проводять з метою отримання індивідуальних аренів, то для отримання бензолу, толуолу і ксилолів використовують відповідно фракції, що містять вуглеводні С6 (62 ... 85 ° С), С7 (85 ... 105 ° С) і С8 (105 ... 140 ° С). Якщо каталітичний риформінг проводиться з ціллю отримання високооктанового бензину, то сировиною зазвичай служить фракція 85 ... 180 ° С, відповідно вуглеводні C7 -C10.

Встановлено, що зі збільшенням молярної маси фракцій і її температури кипіння вихід риформату поступово зростає, що особливо помітно при жорстких умовах процесу (495 °С). Аналогічна залежність від фракційного складу і молярної маси фракцій спостерігається по виході аренів і по октановому числі риформату.

При риформінгу головних фракцій бензину, що википають до 85 ° С, утворюються малоцінний бензол і переважно продукти гідрокрекінгу фракційний склад сировини риформінгу надає також суттєвий вплив на закоксування каталізатора.

Крива вмісту коксу при каталітичному риформінгу алканів проходить через мінімум для н-гептану. Зі зменшенням числа вуглецевих атомів до С5 коксоутворення збільшується, а з ростом числа атомів С більше 7 - спочатку слабо і починаючи з С10 більш інтенсивно. При риформінгу аренів, є найбільш коксогенними компонентами, з ростом числа атомів С вміст коксу непереривно зростає. У разі цикланів найбільший вміст коксу спостерігається при риформінгу циклопентана і метилциклопентана. Найбільш низькою коксогенністю характеризуються 6-членні циклани в зв'язку з легкістю їх дегідрування до бензолу і його гомологів.

Важливе значення в процесах риформінгу має хімічний склад сировини. Як правило, зі збільшенням вмісту суми цикланів і аренів в сировині вихід риформату і водню зростає.

Температурний режим процесу і розподіл об'єму каталізатора по реакторах. Оскільки процес ароматизації сильно ендотермічний, його здійснюють в каскаді з 3-4 реакторів з проміжним підігрівом сировини. У першому по ходу сировини реакторі проходить в осному протікаюча з найбільшоюшвидкістю сильна ендотермічна реакція дегідрування цикланів. В останньому реакторі протікають переважно ендотермічні реакції дегідроциклізації і досить інтенсивно екзотермічні реакції гідрокрекінгу алканів. Тому в першому реакторі має місце найбільший (30 ... 50 ° С), а в останньому найменший перепад (градієнт) t між входом в реактор і виходом з нього. Високий температурний градієнт в головних реакторах риформінгу можна знизити, якщо обмежити глибину протікаючих в ньому реакцій ароматизації. Це може бути досягнуто при заданому температурному режимі тільки зменшеного часу контакту сировини з каталізатором, тобто обсягу каталізатора в них. У зв'язку з цим на промислових установках каталітичного риформінгу головний реактор має найменший обсяг каталізатора, а хвостовий - найбільший. Для трьохреакторного блоку розподіл обсягу каталізатора по порядку становить від 1:2:4 до 1:3:7 (в залежності від хімічного складу сировини і цільового призначення процесу), а для чотирьохреакторного воно може бути, наприклад, 1:1 , 5:2, 5:5.

Оскільки складовий сумарний процес реакції каталітичного риформінгу має неоднакові значення енергії активації – найбільше для реакції гідрокрекінгу (117 ... 220 кДж / моль) і менший для реакції ароматизації (92 ... 158 кДж / моль), то при підвищенні t в більшій степені прискорюються реакції гідрокрекінгу, ніж реакції ароматизації. Тому зазвичай підтримують підвищуючий температурний режим в каскаді реакторів, що дозволяє зменшити роль реакцій гідрокрекінгу в головних реакторах, тим самим підвищити селективність процесу і збільшити вихід риформату при заданій його якості.

Температуру на вході в реактори встановлюють на початку реакційного циклу на рівні, що забезпечує задану якість риформату – октанове число або концентрацію аренів. Зазвичай початкова t лежить в межах 480 ... 500 ° С і лише при роботі в жорстких умовах становить 510 ° С. У міру закоксування і втрати активності каталізатора температуру на вході в реактори поступово підвищують, підтримуючи стабільну якість каталізатора, причому середнє значення швидкості підйому температури за міжрегенераційного циклу становить 0,5 ... 2,0 °С в місяць. Mаксимальна температура нагрівання сировини на вході в останній реактор зі стаціонарним шаром каталізатора досягає 535 ° С, а в реакторі установок з безперервною регенерацією - 543 ° С.

Тиск - основний, поряд з температурою, регульований параметр, що робить істотний вплив на вихід і якість продуктів риформінгу.

За інших ідентичних параметрів з пониженням парціального тиску водню зростає як термодинамічна, так і кінетично можлива глибина ароматизації сировини і, що особливо важливо, підвищується селективність перетворень алканів, по- скільки зниження тиску сприяє протіканню реакцій ароматизації і гальмує реакції гідрокрекінгу.

Однак при зниженні тиску процесу збільшується швидкість дезактивації (Vдез) каталізатора за рахунок його закоксування (Vдез визначається як швидкість підйому t нагрівання сировини на вході в реакторі, що забезпечує сталість якості каталізатора). Швидкість дезактивації каталізатора приблизно оборотно пропорціональна тиску. (1 / р, МПа-1).

При тиску 3 ... 4 МПа коксоутворення пригнічується в такій степені, що установки каталітичного риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора можуть працювати без його регенерації практично більше 1 року. Застосування бі- і поліметалічних каталізаторів дозволяє проведення процесу при 1,5 ... 2,0 МПа без регенерації каталізатора протягом 1 року.

Кратність циркуляції водневмісного газу. Цей параметр визначається як відношення обсягу циркулюючого водневмісного газу, наведеного до нормальних умов, до обсягу сировини, що проходить через реактори в одиці часу (м3/м3).

З огляду на те, що в циркулюючому водневмісному газі концентрація водню змінюється в широких межах - від 65 до 90%, а молярна маса сировини залежить від фракційного і хімічного складу, краще користуватися мольним співвідношенням водень: сировина (іноді моль водню на моль вуглецю сировини).

Зі збільшенням мольного співвідношення водень:сировина (Мсп) знижується швидкість дезактивації каталізаторів каталітичного риформінгу і, отже, продовжується міжрегенераційний цикл. Однак збільшення Мот Квсг пов'язано зі значними енерговитратами, зростанням гідравлічного опору і обсягу апаратів, і трубопроводов. Вибір цього параметра виробляють з урахуванням стабільності каталізатора, якості сировини і продуктів, жорсткості процесу і заданої тривалості міжрегенераційного циклу.

При використанні на установках зі стаціонарним каталізатором поліметалічних каталізаторів мольне співвідношення водень: сировина, рівне 5:6, забезпечує тривалість міжрегенераційного циклу до 12 місяців. На установках з безперервною регенерацією каталізатора Мот підтримується на рівні 4 ... 5 і при інтенсифікації блоку регенерації каталізатора може бути знижено до 3.

З найбільшою швидкістю дезактивація каталізатора відбувається зазвичай в останньому реакторі внаслідок високого вмісту в реакційному середовищі аренів і більш жорсткого режиму каталітичного риформінгу.

Об'ємна швидкість подачі сировини впливає на процес каталітичного риформінгу як параметр, зворотний часу контакту сировини з каталізатором. У відповідності з закономірностями хімічної кінетики із збільшенням об'ємної швидкості (тобто зменшенням часу контакту) сировини знижується глибина реакції ароматизації і більше значення реакції гідрокрекінгу алканів. При цьому знизиться вихід продуктів гідрокрекінгу - легких вуглеводневих газів і коксу на каталізаторі. Арени будуть утворюватися переважно за рахунок реакцій дегідрування цикланів, що протікають значно швидше за інші. В результаті підвищення об'ємної швидкості подачі сировини призводить:

- до збільшення виходу риформату, але зі зниженим октановим числом і меншим вмістом аренів;

- зниження виходу водневмісного газу з більш високою концентрацією водню;

- підвищення селективності процесу і подовженню тривалості міжрегенераційного циклу.

З іншого боку, при зниженні об'ємної швидкості сировини симбатно знижується виробничість установок каталітичного риформінгу по сировині. Оптимальне значення об'ємної швидкості встановлюють з урахуванням якості сировини каталітичного риформінгу, жорсткості процесу і стабільності каталізатора. Зазвичай об'ємна швидкість в процесах риформування бензинів становить 1,5 ... 2,0 год-1.

Вміст хлору в каталізаторі. Стабільна активність каталізаторів каталітичного риформінгу, кислотним промотором якого є хлор, можлива тільки при його достатньому вмісті на каталізаторі низької вологості в реакційній системі. Об'ємнийвміст вологи в циркулюючому водневмісному газі підтримується зазвичай на рівні (10 ... 30)•10-6. Хлорування і дехлорування носія каталізатора є рівноважним процесом: вміст хлору в каталізаторі залежить від мольного співвідношення водяна пара: хлороводень в газовій фазі.

Втрати хлору каталізатором при окислювальній його регенерації заповнюються в процесі оксихлорування подачею хлору за 2 ... 10 год. при 500 ... 520 ° С в кількості 0,5 ... 1,5% від маси каталізатора. Втрати хлору при пускових операціях (сушка та відновлення каталізатора, початок сировинного циклу) заповнюють за кілька годин подачею 0,1 ... 0,3% хлору від маси каталізатора в потік сировини або водневмісного газу при t 350 ... 50 ° С. Для підтримки оптимальної концентрації хлору в каталізаторі в сировинному циклі хлор можна подавати періодично або безперервно з дозуванням 1 ... 5 мг / кг сировини (у вигляді хлорорганічних сполук, наприклад CCl4, C2H4 Cl2).

**9.2. Технологія каталітичного риформінгу**

В вітчизняній нафтопереробці установки риформінгу отримали значне поширення з 1962 р.

Для колишніх країн СРСР розроблені і впроваджені наступні типи установок каталітичного риформінгу:

- Л-35-11 / 300, Л-35-11 / 600, Л-35-11 / 1000, Л-35-11 / 1100 і ЛЧ-35-11 / 1100 - для виробництва високооктанових компонентів бензинів;

- Л-35-6 / 300, Л-35-8 / 300, Л-35-12 / 300 - з блоками екстракції диетиленгліколю для вилучення бензолу і толуолу (сировина 62-105 ° С);

- Л-35-11 / 300, Л-35-11 / 600 з блоками екстракції диетиленгліколю і триетиленгліколю з витяганням ксилолів (сировина 105-140 ° С) і каталізатора.

**Установки каталітичного риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора.** Установки цього типу в наш час отримали найбільшого поширення серед процесів каталітичного риформінгу бензинів. Вони розраховані на безперервну роботу без регенерації протягом року і більше.

Окислювальна регенерація каталізатора проводиться одночасно у всіх реакторах. Загальна тривалість простоїв установок зі стаціонарним шаром каталізатора становить 20 ... 40 діб на рік, включаючи цикл регенерації і ремонт обладнання. Сировина установок піддається попередній глибокій гідроочистці від сірчистих, азотистих і інших сполук, а в разі переробки бензинів вторинних процесів - гідруванню алкенів.

Установки каталітичного риформінгу всіх типів включають наступні блоки: гідроочистки сировини, очищення водневмісного газу, реакторний, сепарації газу і стабілізації каталізату.

Принципова технологічна схема установки каталітичного риформінгу (без блоку гідроочистки сировини) зі стаціонарним шаром каталізатора приведена на рис. 9.1. Гідроочищену і осушену сировину змішують з циркулюючим водневмісним газом, підігрівають в теплообміннику, потім в секції печі П-1 і подають в реактор Р-1. На установці є 3-4 адіабатичних реактори і відповідне число секцій багатокамерної печі П-1 для міжступінчастого підігріву реакційної суміші. На виході з останнього реактора суміш охолоджують в теплообміннику і холодильнику до 20 ... 40 ° С і направляють в сепаратор високого тиску. С-1 для відділення циркулюючого водневмісного газу від каталізату. Частину водневмісного газу після осушення цеолітами в адсорбері Р-4 подають на прийом циркуляційного компрес- сміття, а надлишок виводять на блок попередньої гідроочистки бензину і передають іншим споживачам водню. Нестабільний каталізат з С-1 подають в сепаратор низького тиску С-2, де від нього відокремлюють легкі вуглеводні. Виділені в сепараторі С-2 газову і рідку фази направляють у фракціонуючий абсорбер К-1. Абсорбентом служить стабільний каталізат (бензин). Низ абсорбера підігрівають гарячим струменем через піч П-2. У абсорбері при тиску 1,4 МПа і t внизу 165 і вгорі 40 ° С відокремлюють сухий газ. Нестабільний каталізат, виведений з низу К-1, після підігріву в теплообміннику подають в колону стабілізації К-2. Тепло в низ К-2 підводять циркуляцією і підігрівом в печі П-1 частини стабільного конденсату. Головну фракцію стабілізації після конденсації і охолодження направляють в приймач С-3, звідки частково повертають в К-2 на зрошення, а надлишок виводять з установки.

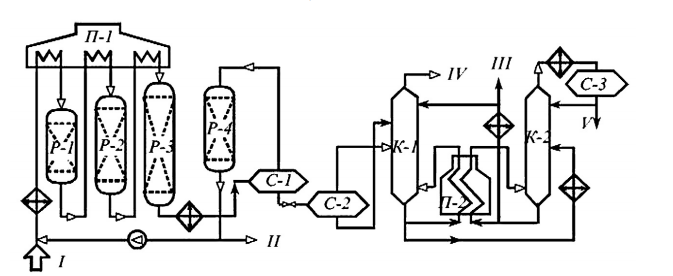


Рис. 9.1. Принципова технол. схема установки каталітичного риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора:I –гідроочищена сировина; II- водневмісний газ; III - стабільний каталізат; IV - сухий газ; V - головна фракція

Частину стабільного каталізату після охолодження в теплообміннику подають у фракціонуючий абсорбер К-1, а балансовий його надлишок виводять з установки.

Основними реакційними апаратами установок (або секцій) каталітичного риформінгу з періодичною регенерацією каталізатора є адіабатичні реактори шахтного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. На установках раннього покоління застосовувалися реактори аксіального типу з низхідним або висхідним потоком реакційної суміші. На сучасних високопродуктивних установках застосовуються реактори тільки з радіальним рухом потоків переважно від периферії до центру.

Радіальні реактори забезпечують значно менший гідравлічний опір, у порівнянні з аксіальним.

**Установки каталітичного риформінгу з безперервною регенерацією каталізатора**. Принципова технологічна схема установки каталітичного риформінгу безперервної регенерації каталізатора приведена на рис. 9.2.

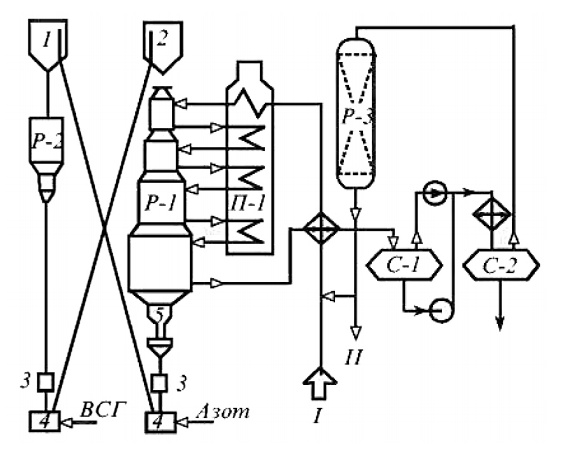


Рис. 9.2.Принципова технол. схема установки каталітичного риформінгу безперервної регенерації каталізатора: 1 - бункер закоксованого каталізатора; 2 - бункер регенерованого каталізатора; 3 - шлюз; 4 - дозатор; 5 - розвантажувальний пристрій; I - гідроочищена сировина; II – водневмісний газ; III - риформат на стабілізацію.

Чотири реактора риформінгу (Р-1) розміщуються один над одним і пов'язані між собою системами переточних труб малого діаметру. Кульковий каталізатор діаметром 1,6 мм вільно перетікає під дією сили тяжіння з реактора в реактор. З реактора четвертого ступеня через систему затворів з кульковими клапанами каталізатор надходить в живильник-дозатор, звідки азотом його подають в бункер закоксованого каталізатора вузла регенерації. Регенератор (Р-2) являє собою апарат з радіальним потоком реакційних газів, розділений на 3 технологічні зони: у верхній при мольному вмісті кисню менше 1% виробляють випал коксу, в середньому при вмісті кисню 10..20% і подачі хлорорганічних сполук - окисне хлорування каталізатора, а в нижній зоні каталізатор прожарюють в струмі сухого повітря. Роз'єднання зон - гідравлічне. Каталізатор проходить всі зони під дією сили тяжіння. З регенератора через систему шлюзів-затворів каталізатор надходить в живильник-дозатор пневмотранспорту і водневмісним газом його подають в бункер-наповнювач, розташований над реактором першого ступеня. Процес регенерації автоматизований і управляється електронно-обчислюваною машиною. Систему регенерації при необхідності можна відключити без порушення режиму риформування сировини.

Оскільки процес каталітичного риформінгу проводять при зниженому тиску (0,9 ... 0,4 МПа), на установках каталітичного риформінгу НРК застосовують іншу, ніж в схемі на рис. 9.1, систему операції водневмісного газу: каталізатпісля реакторів і сировинного теплообмінника подають в сепаратор низького тиску С-1. Газову і рідку фази, що виділились в ньому відповідним компресором і насосом направляють в сепаратор високого тиску С-2 для виділення водневмісного газу з високою концентрацією водню. Стабілізацію нестабільного каталізату здійснюють за схемою, аналогічною наведеній на мал. 9.1.

У табл. 9.4 наведені дані по матеріальному балансу і якості продуктів установок каталітичного риформінгу з періодичною і безперервною регенерацією каталізатора. Як видно з таблиці, на установках з стаціонарним шаром каталізатора при зниженні тиску з 3,0 до 1,5 МПа вихід каталізату з октановим числом за дослідницьким методом 95 збільшився з 74,4 до 84,9%, а вихід водню- з 1,0 до 1,9%. На установці каталітичного риформінгу НРК при тиску 0,8 МПа вихід каталізату з октановим числом за дослідницьким методом 100 досягає 83,5, а вихід водню - 2,8%.

**Цеоформінг** - неплатиновий риформінг, який використовується на деяких міні-нафтопереробних заводах, дозволяє без застосування водню отримувати високооктановийавтобензин типу А-76 і АІ-93 з бензинових фракцій (початок кипіння 140 ° С) нафт і газоконденсатів без попередньої гідроочистки (з вмістом сірки до 1%). Каталізатори - висококреземні цеоліти (ІК-28, ІК-30), розроблені інститутом каталізу СОАНРФ - не містить благородних і важких металів. Одна тонна каталізатора дозволяє переробляти 5-8 тисяч тонн сировини. Термін його служби - 5-7 тисяч годин.

Таблиця 9.4.

**Вихід продуктів на різних установках риформінгу**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Показник** | **Л-35-11**  **/1000** | | **ЛЧ-35-11**  **/1000** | **ЛФ-35-11**  **/1000** |
| Сировинна фракція, ° С | 62…180 | 85…180 | 85…180 | 85…180 |
| Октанове число по дослід.метод. бензину | 90 | 95 | 95 | 100 |
| Робочий тиск, МПа | 3,0 | 3,0 | 1,5 | 0,8 |
| Потужність по сировині, млн т / рік | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Вихід продуктів,%:  кат-т  рефлюкс С3-С4  вуглекислий газ  водневмісний газ  в тому числі водень  втрати | 77,5  5,4  10,6  4,5  0,8  2,0 | 74,4  5,6  11,6  6,4  1,0  2,0 | 84,9  1,0  6,5  7,1  (1,9)  0,5 | 83,5  3,2  0,8  12,5  (2,8)  — |

У цеоформінгу протікають наступні основні реакції: крекінг С-С зв'язків; Н-перенесення з утворенням алканів і аренів; алкілування ізоалканів і аренів алкенами; ізомеризація і диспропорціонування; гідрогеноліз сірчистих сполук. Робочі параметри: t 350-450 ° С, тиск. 0,5-1,5 МПа і об'ємна швидкість 1-2 година-1. Вихід бензину: А-76 - 82-85% або АІ-93 - 62-65%. Склад високооктанового бензину: алкени <5%, арени 20-25 і 50-55%, ізоалкени і циклани 60-70 і 40-50% відповідно А-76 і АІ-93, сірка - 0,05%. Цикл безрегенераційної роботи реактора становить 10 діб.

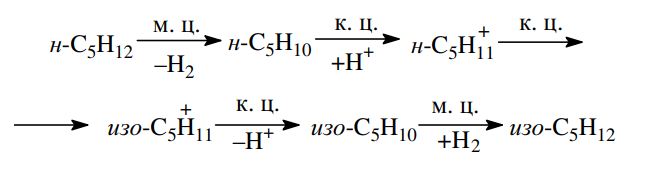
**9.3. Хімія і технологія каталітичної ізомеризації пентан-гексанової фракції бензинів.**

Цільовим призначенням процесів каталітичної ізомеризації в сучасній нафтопереробці є отримання високооктанових ізокомпонентів автобензиу або сировини нафтохімії, перш за все, ізопентану для синтезу ізопренового каучуку.

Висока ефективність каталітичної ізомеризації полягає в тому, що в якості сировини використовуються низькооктанові компоненти нафти - фракції початку кипіння - 62 ° С і рафінати каталітичного риформінгу, що містять в основному н-пентани і н-гексани. Ця сировина (а також фракції С5 і С6, отримані з газофракціонуючої установки) ізомеризується в середовищі водню в присутності біфункціональних каталізаторів. Високі детонаційні стійкості (табл. 3.1) і випаровуваність продуктів ізомеризаціївуглеводнів С5 і С6 обумовлюють їх виняткову цінність в якості низькокиплячих високооктанових компонентів неетилованих автобензинів. Значення каталітичної ізомеризації особливо зросло в останні роки в зв'язку з потребою виробництва високооктанових бензинів з обмеженим вмістом аренів і бензолу.

**Теоретичні основи.** Реакції ізомеризації алканів є оборотними, протікають без зміни об’єму, з невеликим екзотермічним ефектом (6 ... 8 кДж / моль). Тому термодинамічна рівновага залежить тільки від t: низькі t сприяють утворенню більш розгалужених ізомерів (переважно диметил-похідних) і отриманню ізомеризату з більш високими октановими числами (табл. 9.5). При цьому рівноважний вміст ізомерів при даній t підвищується зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі н-алкану.

На біфункціональних каталізаторах, що володіють дегідрогідруючою і кислотною активностями, ізомеризація протікає за наступною схемою:



Таблиця 9.5 **Склад (% моль) рівноважних сумішей алканів С4 -С5**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Вуглеводень** | **27°С** | **127 °С** | **227 °С** | **327 °С** | **527 °С** |
| С4:  н-бутан ізобутан | 19,0  87 | 35,0  65,0 | 46,0  56,0 | 54,0  46,0 | 61,0  39,0 |
| С5:  н-пентан метилбутан диметилпропан | 3,0  44,0  53,0 | 12,0  65,0  23,0 | 18,0  69,0  13,0 | 25,0  67,0  9,0 | 31,0  63,0  6,0 |
| С6:  н-гексан метилпентани диметилбутани | 2,0  9,0  89,0 | 7,0  23,0  70,0 | 11,0  37,0  52,0 | 19,0  42,0  39,0 | 25,0  46,0  29,0 |
| в т. ч. ДМБ | 84,0 | 61,0 | 41,0 | 29,0 | 20,0 |

Спочатку відбувається дегідрування н-алкану на металічних центрах каталізатора. Алкен, що утворився на кислотному центрі перетворюється в карбеній-іон, який легко ізомеризується. Ізомерні карбеній-іони, повертаючи протон кислотному центру каталізатора, перетворюються в відповідні алкени, які потім гідруються на металічних центрах каталізаторів ізомеризації.

Активні центри, як металеві, так і кислотні, при відсутності водню швидко отруюються в результаті закоксування каталізатора.

Для пригнічення побічних реакцій крекінгу процес проводять під підвищеним тиском при циркуляції водневмісного газу.

В сучасних біфункціональних каталізаторах каталітичної ізомеризації н-алканів в якості металічного компонента використовуються платина і паладій, а в якості носія - фторований або хлорований оксид алюмінію, а також алюмосилікати або цеоліти, внесені в матрицю оксиду алюмінію. Алюмоплатинові фторовані каталізатори (як вітчизняний ІП-62 з вмістом 0,5% Pt) дозволяють здійснити процес ізомеризації при 360..420 ° С і називаються високотемпературними. Метал-цеолітні каталізатори (як вітчизняний ІЦК-2, що містять 0,8% Рt на цеолітах CaY) використовуються при 230..380 ° С (в залежності від типу цеоліту) і названі середньо-температурними. Алюмоплатінові каталізатори, промотовані хлором (такі як НІП-66, НІП-74 і платиновмісні сульфатовані оксиди (Zr, Al)), застосовуються при 120..150 ° С і названі низькотемпературними.

Найбільшого поширення в сучаснійнафтопереробці отримують низькотемпературні процеси каталітичної ізомеризації н-алканів С4-С6 на основі алюмоплатинових каталізаторів, промотованих хлором, які витісняють раніше побудовані високо- і середньо- температурні процеси (табл. 9.6).

**Основні параметри процесу.**Температура. З підвищенням температури швидкість реакції ізомеризації збільшується до обмеженої рівноважною межею. Подальше підвищення температури призводить лише до посилення реакцій гідрокрекінгу з утворенням легких газів. При цьому зростає витрата водню, а вихід ізомерів знижується.

Тиск. Хоча тиск не впливає на рівновагу реакції ізомеризації н-алканів, він істотно впливає на кінетику цільових і побічних реакцій процесу. Дані про вплив тиску на ізомеризацію н-гексану при мольному співвідношенні Н2:С6Н14 = 4:1 і постійному часі контакту наведені нижче:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тиск, МПа | 0,63 | 2,2 | 2,2 | 4,9 | 4,9 |
| t, °С | 316 | 316 | 344 | 318 | 345 |
| Ступінь перетворення,% мольн. | 60,7 | 32,0 | 65,6 | 14,5 | 33,5 |
| Вихід ізогексанів, % мольн. | 49,8 | 31,3 | 59,2 | 13,1 | 31,0 |
| Селективність | 0,82 | 0,98 | 0,90 | 0,91 | 0,93 |

Як видно, підвищення тиску за інших ідентичних умов знижує глибину, але підвищує селективність ізомеризації. Збільшення парціального тиску водню знижує швидкість дезактивації каталізатора в результаті гальмування коксоутворення. Однак підвищення тиску понад 4 МПа недоцільно, так як при цьому коксоутворення практично не змінюється.

Об'ємна швидкість подачі сировини. При постійній степені перетворення об'ємна швидкість і t надають антибатний вплив на швидкість ізомеризації. Для збільшення об'ємної швидкості вдвічі потрібне підвищення t процесу приблизно на 8 ... 11 ° С.

**Установки каталітичної ізомеризації пентан-гексанової фракції бензинів.** Відзначимо наступні переваги низькотемпературних каталізаторів типу СІ-2 у порівнянні з хлорованими:

- володіють дещо вищою активністю і селективністюдещо ;

- стійкі до впливу мікродомішок вологи, S і N;

- не потрібний блок осушки сировини;

- значно простіше вилучення Pt з відпрацьованих каталізаторів;

- приблизно в два рази нижча вартість виготовлення.

В сучасній світовій нафтопереробці поширення набули наступні моделі процесів ізомеризації:

1) однопрохідні, що складаються з двох паралельно працюючих реакторів і колони стабілізації;

2) з рециркуляцією неперетворених н-пентанів;

3) з рециркуляцією неперетворених н-гексанів.

Нижче розглянемо принципову схему установки низькотемпературної ізомеризації С5 -С6 алканів з каталізатором на основі платиновмісного хлорованого оксиду алюмінію JS-614а, продуктивністю 100 тис. т/рік

(рис. 9.3).

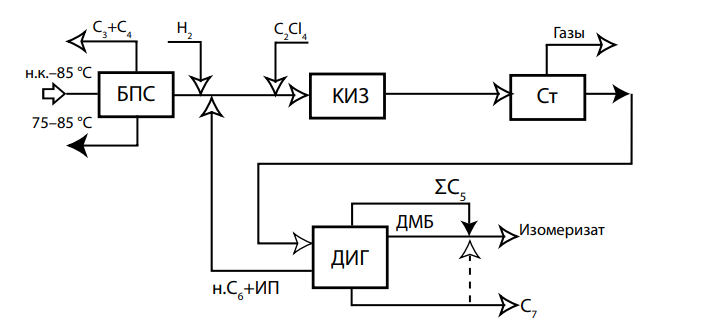


Рис. 9.3 - Принципова блок-схема установки низькотемпературної ізомеризації пентан-гексанової фракції бензину

Установка складається з наступних блоків:

1) підготовка сировини, де здійснюється фракціонування в ретифікаційній колоні вихідної гидроочищеної фракції початку кипіння 85 ° С бензину з вилученням цільової фракції 30-75 ° С, реактора її глибокої гідроочистки на спеціальному адсорбенті і реакторі адсорбції її осушення;

2) Ізомеризації в двох послідовно працюючих реакторах при температурі 120-150 ° С, тиск. 3-3,5 МПа і на каталізаторі JS-614а; поданий водневмісний газ піддається також цеолітному осушенню; в потік сировини і водневмісного газу на вході в реактори подається тетрахлоретилен для заповнення втрати хлору в складі каталізатора;

3) колони стабілізації продуктів ізомеризації і скрубберу, де хлористий водень, чкий міститься у сухомугазі нейтралізується лугом;

4) колони деізогексанізації, де відділяється рециркулят з неперетвореного н-С6 і низькооктанового метилпентану (октанове число за дослідницьким методом = 73-74).

Витрата Н2 в процесі невелика: ≈ 0,1-0,3% маси на сировину. Ізомеризат, що складається з суми С5 і диметилбутану, має октанове число за дослідницьким методом рівне 88. Вихід ізомеризату складає 97% маси.

Собівартість ізомеризату приблизно в 3 рази нижча, ніж у алкілатів. Причому процес має більш широку і надійну сировинну базу, ніж алкілування.

**9.4. Гідрокаталітичних процесів облагородження нафтової сировини**

Вагомою причиною інтенсивного розвитку гідрокаталітичних стало безперервне збільшення в загальному балансі частки сірчистих і високосірчистих нафт при одночасному посиленні екологічних вимог до якості товарних нафтопродуктів.

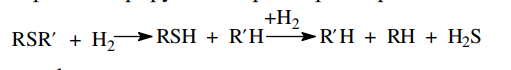
Цілі гідрокаталітичних процесів вельми різноманітні. Моторні палива піддають гідроочистці з метою видалення гетероорганічних сполук сірки, азоту, кисню, миш'яку, галогенів, металів і гідрування алкенів, тим самим поліпшення їх експлуатаційних характеристик. Зокрема, гідро очистка дозволяє зменшити корозійну агресивність палив і їх схильність до утворення опадів, зменшити кількість токсичних газових викидів в навколишнє середовище. Глибоку гідроочистку бензинових фракцій проводять для захисту платинових каталізаторів каталітичного риформінгу від отруєння невуглеводними сполуками. В результаті гідроочистки вакуумного газойля - сировини каталітичного крекінгу - підвищуються вихід і якість продуктів крекінгу і значно скорочується забруднення атмосфери оксидами S.

**Хімізм, термодинаміка і кінетика гідрогенолізу гетероорганічних сполук сировини.** Гідрогеноліз гетероорганічних сполук в процесах гідроочистки відбувається в результаті розриву зв'язків C-S, C-N, С-О і насичення воднем гетероатомів, що утворюються і подвійного зв'язку у вуглеводневій частині молекул нафтової сировини. При цьому сірка, азот і кисень виділяють у вигляді відповідно H2S, NH3 і Н2О. Вмісні в сировині ненасичені гідруються до насичених алканів. В залежності від умов процесів, можливе часткове гідрування і гідрокрекінг поліциклічних ароматичних і смолисто-асфальтенових вуглеводнів. Металоорганічні сполуки сировини руйнуються, і метали, що виділяються відкладаються на каталізаторі.

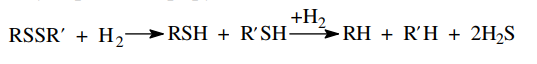
Гідрогеноліз сірковмісних гетероорганічних сполук. Меркаптани гідруються до сірководню й відповідного вуглеводня:



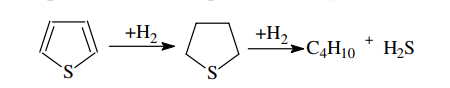
Сульфіди гідруються через утворення меркаптанів:



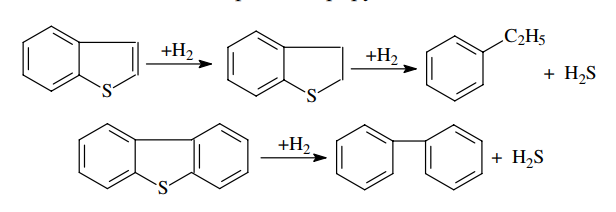
Дисульфіди гідруються аналогічно:



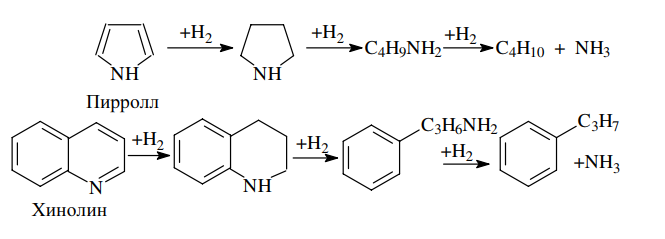
Циклічні сульфіди, наприклад тіофан і тіофен, гідруються з утворенням відповідних аліфатичних вуглеводнів:



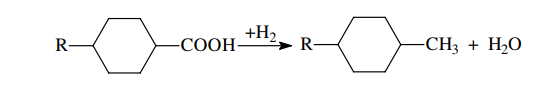
Бензо- і дибензотіофени гідруютьсяза схемою:



Гідрогеноліз азотовмісних гетероорганічних сполук. Азот в нафтовій сировині знаходиться переважно в гетероциклах у вигляді похідних піролу і піридину. Гідрування їх протікає в загальному аналогічно гідруванню сульфідів:



Гідрогеноліз кисневмісних гетероорганічних сполук. Кисень в паливних фракціях може бути представлений сполуками типу спиртів, ефірів, фенолів і нафтенових кислот. У газойлевих фракціях і нафтових залишках кисень знаходиться в основному в місткових зв'язках і в циклах поліциклічних ароматичних і смолисто-асфальтенових сполук нафти. При гідруванні кисневмісних гетероорганічних з’єднань утворюються відповідно вуглеводи і вода:



З термодинамічних розрахунків слідує, що реакції екзотермічні і протікають без зміни об’єму або, в випадку гідрогенолізу ненасичених гетероорганічних сполук (наприклад, похідних тіофену), - із зменшенням об’єму і більш високим екзотермічним ефектом. Отже, реакції гідрогенолізу всіх гетероорганічних сполук є термодинамічно низькотемпературними. Тиск не впливає на рівновагу газофазних реакцій або сприяє утворенню продуктів гідрогенолізу. З підвищенням температури константи рівноваги реакцій гідрогенолізу зменшуються, особливо для тіофену і його похідних, але в інтервалі температур, що представляє практичний інтерес, рівновага реакцій практично вся зміщена вправо для всіх гетероорганічних сполук, крім тіофенів, для яких термодинамічні обмеження все ж відчутні, і їх гідрування проводять при знижених температурах на високоактивних каталізаторах.

Необхідна стосовно сучасних процесів каталітичного риформінгу глибина очищення від сірки до залишкового її вмісту в гідрогенізаті ≈ 1 • 10-6 для прямогонних бензинів з вихідним вмістом сірки (200 ... 1000) млн-1 складе 99,8%. Таким чином, для забезпечення такої глибини гідрогенолізу потрібне проведення процесу при температурі нижчій 350 ° С.

На кінетику реакцій гідрогенолізу сильний вплив мають тип і будова гетероорганічних сполук. Швидкість гідрогенолізу загалом зростає в ряду тіофен <тіофани <сульфіди <дисульфіди <меркаптани. Зі збільшенням числа ароматичних і цикланових кілець в молекулі сірковмісних гетероорганічних сполук його реакційна здатність щодо гідрогенолізу падає. Так, відносна швидкість гідрогенолізу при ідентичних умовах для тіофену, бензинотіофену і дибензинотіофену становить відповідно 2,9; 2,8 і 1,0.

При однаковій будові реакційна здатність відносно гідрогенолізу знижується в ряду гетероорганічні сполуки: сірковмісні <кисневмісні <азотвмісні.

Серед нітрогенвмісних вуглеводнів циклічні сполуки піддаються гідрогенолізу значно важче, ніж азотвмісні в аміно-групах.

**Каталізатори гідрогенізаційних процесів і механізм їх дії.** Каталізатори, які використовують в промислових гідрогенізаційних процесах є складними композиціями, і в їх склад входять, як правило, наступні компоненти:

1) метали VIII групи: Ni, Co, Pt, Pd, іноді Fe;

2) оксиди або сульфіди елементів VI групи: Mo, W, іноді Сr;

3) термостійкі носії з розвиненою питомою поверхнею і високою механічною міцністю, інертні чи обладнані кислотними властивостями.

Нікель, кобальт, платина або паладій надають каталізаторам дегідрогідруючі властивості, але не володіють стійкістю по відношенню до отруйної дії контактних отрут і не можуть бути використані окремо в гідрогенізаційних процесах.

Молібден, вольфрам і їх оксиди є n-напівпровідниками (як і Ni, Co, Pt і Pd). Їх каталітична активність по відношенню до реакцій окислення-відновлення обумовлюється наявністю на їх поверхні вільних електронів, що сприяють адсорбції, хемосорбції, гемолітичному розпаду органічних молекул. Однак Мо і W значно поступаються по дегідрогідруючій активності Ni, Co і особливо Pt і Pd.

Сульфіди ж Мо і W є р-напівпровідниками (дирочними). Їх діркова провідність зумовлена протіканням гетеролітичних (іонних) реакцій, зокрема розщеплення C-S, C-N і С-О зв'язків в гетероорганічних з’єднаннях. Поєднання Ni або Со з Мо або W надає їх сумішам і сплавам біфункціональних властивостей - здатність здійснювати одночасно і гомолітичні, і гетеролітичні реакції і, що особливо важливо, стійкість по відношенню до отруйної дії сірчистих і азотистих сполук, що містяться в нафтовій сировині.

Застосування носіїв дозволяє знизити вміст активних компонентів в каталізаторах, що особливо важливо в разі використання дорогих металів. Залежно від типу реакторів каталізатори на носіях виготовляють у вигляді таблеток, кульок або мікросфер.

Носії нейтральної природи (оксиди алюмінію, кремнію, магнію і ін.) не надають каталізаторам на їх основі додаткових каталітичних властивостей.

Носії, які мають, кислотні властивості як, наприклад, синтетичні аморфні і кристалічні алюмосилікати і цеоліти, магній- і цірконійсилікати, фосфати, надають каталізаторам додатково ізомеризуючі і розщеплюючі (крекінгуючі) властивості. Звідси зрозуміло, чому каталізатори гідроочистки висококиплячих і залишкових нафтових фракцій, особливо гідрокрекінгу, виготовляють з використанням кислотно-активних носіїв. Каталізатори на таких носіях, що містять метали VI і VIII груп, є по суті поліфункціональними.

В світовій практиці найбільшого поширення в гідрогенізаційних процесах отримали алюмокобальтмолібденовий (АКМ), алюмонікельмолібденовий (АНМ) і змішані алюмонікелькобальтмолібденові (АНКМ), а також алюмонікельмолібденсилікатні (АНМС) каталізатори. У процесах глибокого гідрування нітрогенвмісних і ароматичних сполук алканів і масляних фракцій застосовують алюмонікель- або алюмокобальтвольфрамові каталізатори (АНВ або АКВ). В останні роки поширення набувають цеолітвмісні каталізатори гідроочистки і гідрокрекінгу.

Алюмокобальтмолібденові і алюмонікельмолібденові каталізатори гідроочистки містять 2..4% маси. Со або Ni і 9..15% маси МоО3 на активному γ-оксиді алюмінію. На стадії пускових операцій або на початку сировинного циклу їх піддають сульфідуванні (сульфуванні) в струмі H2S і Н2, при цьому їх каталітична активність істотно зростає.

Активність цих каталізаторів залежить як від сумарного вмісту в них гідруючих компонентів (Со + Мо або Ni + Mo), так і від відношення Со / Со + Мо і Ni / Ni + Mo. У більшості марок зарубіжних каталізаторів гідроочистки сумарний вміст гідруючих компонентів становить 16 ... 21% маси, а відношення Co (Ni) / Co (Ni) + Mo коливається в межах 0,17 ... 0, 28. У вітчизняних каталізаторів алюмокобальтмолібденових, алюмонікельмолібденових і алюмонікелькобальтмолібденсилікатних ці показники становлять відповідно 16 і 0,52.

Алюмокобальтмолібденовий каталізатор має високу активність в реакціях гідрогенолізу сірковмісних гетероорганічних сполук і володіє досить високою термостійкістю. Він досить активний в реакціях гідрування алкенів, азотистих і КСС сполук сировини і застосований для гідроочистки всіх паливних фракцій нафти. Однак великий дефіцит кобальту обмежує його розповсюдження.

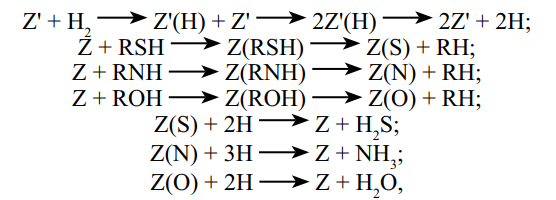
Алюмонікельмолібденовий каталізатор активніший в реакціях гідрування аренів і азотовмісних гетероорганічних сполук і менш активний в реакціях насичення непереривних сполук. Однак у нього трохи нижчі показники по термостійкості і механічній міцності. Алюмонікелькобальтмолібденсилікатний каталізатор має той же склад гідруючих компонентів, що і алюмонікельмолібденовий . Виготовляється додаванням до носія (γ-оксиду алюмінію) 5 ... 7% маси діоксиду кремнію. При цьому збільшується його механічна міцність і термостійкість, незначно поліпшується гідруюча активність.

Каталізатори ГО-30-70 і ГО-117 відрізняються від вище розглянутих великим вмістом гідруючих компонентів (до 28% маси), дещо більшою каталітичною активністю і підвищеною механічною міцністю.

Каталізатори ГО-168ш і ГК-35 промотовані введенням до складу їх носіїв алюмосилікату і цеоліту типу Y і тому мають підвищену розщеплюючи активність; можуть використовуватися для гідроочистки дизельних і газойлевих фракцій, а також гідрокрекінгу дистильованої сировини.

Каталізатор ГКД-202 відрізняється від ГК-35 меншим вмістом гідруючих металів (18% маси); виготовляється з використанням в якості носія алюмосилікату з добавкою цеоліту; володіє найкращими показниками по механічній міцності, міжрегенераційного пробігу і терміну служби каталізатора; за активністю в реакціях знесірчення знаходиться на рівні каталізаторів алюмокобальтмолібденовий і алюмонікельмолібденовий каталізатор. Цей каталізатор є базовим для процесів гідроочистки реактивних і дизельних фракцій - сировини процесів цеолітної депарафінізації.

Реакції гідрогенолізу гетероатомних вуглеводнів на алюмокобальтмолібденових і алюмонікельмолібденових каталізаторах протікають також багатостадійно через хемосорбцію реактантів на активних центрах як кобальту (нікелю), так і молібдену. При цьому на кобальті (нікелі) здійснюються активація Н2 і спілловер атомарного активного водню, а на молібдені протікає сульфування, азотування і окислення з утворенням поверхневих сполук. Mo (S), Mo (N) і Мо (О), які під дією активованого водню піддаються десульфуванню (знесірченню),де азотуванню і відновленню:



де Z' і Z - відповідно активні центри Co (Ni) і Mo.

При сталому режимі в процесі досягається стаціонарний стан по поверхневим концентраціям σS, σN і σO в залежності від міцності зв'язків C-S, C-N і С-О, активності каталізатора і параметрів для гідрогеноліза. Активні центри Co (Ni) при надлишку водню повністю зайняті активованим воднем будинок (звідси сіркостійкість каталізаторів і нульовий порядок сумарної реакції по водню).

Можливі також інші маршрути елементарні реакції гідрогенолізу, в тому числі через мультиплетність хемосорбції реактантів, що енергетично більш вигідно.

Розрив зв'язків С-S, C-N і C-O гетероорганічних сполук сировини здійснюються на кислотних центрах каталізатора через утворення карбеній-іонів.

**Основи управління гідрогенізаційними процесами.** Сировиною процесів гідроочистки є бензинові, гасові і дизельні фракції, вакуумний газойль і мастило, що містять сірку, азот і алкени.

Вміст гетероатомних вуглеводнів в сировині коливається вельми значимо в залежності від фракційного складу і хімічного складу дистилятів. У міру обважнення сировини збільшується не тільки загальний вміст, а й частка найбільш термостабільних щодо гідрогенолізу гетероорганічних сполук (табл. 9.7).

Таблиця 9.7 - **Вміст сірки, азоту, металів і коксованість у фракціях товарної суміші західно-сибірських нафт.**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Фракція** | **Межа t**  **кипіння, ° С** | **Вміст в сировині,% маси** | | | **Коксівність,**  **% маси** |
| **S** | **N** | **метали,**  **1 / млн** |
| Бензинова | 85…180 | 0,05 | Сліди | — | — |
| Гасова | 140…240 | 0,1 | 0,003 | — | — |
| Дизельна | 180…350 | 1,3 | 0,01 | — | — |
| Вакуумна | 350…500 350…540 | 1,6  4,8 | 0,11  0,14 | 0,3  0,8 | 0,3  0,8 |

У той же час вимоги до вмісту гетеродомішок в гідрогенізатах знижуються в міру обважнення сировини. Так, допустимий вміст сірки в гідроочищеному бензині - сировина установок каталітичного риформінгу - 1 млн-1, в реактивному паливі і дизельному паливі воно не повинно перевищувати відповідно 0,05 і 0,2%, а в вакуумному дистиляті - 0,3%. Це дещо нівелює режимні параметри облагорожування сировини різного фракційного складу (табл. 9.8).

Витрата водню на гідроочищення також залежить від вмісту гетеропримісій в сировині і його походження.

Об'ємна швидкість сировини, температура і тиск впливають на швидкість і глибину гідрогенолізу гетеродомішок в газофазних процесах гідроочистки паливних фракцій в повній відповідності з хімічною кінетикою. Необхідна стосовно дизельного палива глибина гідроочистки 90 ... 93% досягається при об'ємній швидкості 4 ч-1, тиск 4 МПа і t 350 ... 380 ° С. При t> 420 ° С через прискорення реакцій гідрокрекінгу зросте вихід газів і легких вуглеводнів, збільшується коксоутворення і витрата водню. Для кожного виду сировини і каталізатора існує свій оптимальний інтервал режимних параметрів (табл. 9.8).

Таблиця 9.8 - **Середнені показники роботи сучасних промислових установок гідроочищення різних видів сировини**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Показник** | **Бензин(гас)** | **Дизельне паливо** | **Вакуумний**  **газойль** | **Нафтові залишки** |
| t, °С | 300…400 | 340…400 | 380…410 | 380…410 |
| Тиск., МПа | 1,5..2,0 | 2,5…4,0 | 4,0…5,0 | 7,0…15,0 |
| Об'ємна швидкість  подачі сировини, ч-1 | 5,0…10,0 | 3,5…5,0 | 1,0…2,0 | 0,5…1,0 |
| Циркуляція водневмісного  газу, м3 / м3 | 150 | 200 | 500 | до 1000 |
| Залишковий вмістсірки,% | 0,0001 | 0,1..0,2 | 0,1…0,5 | 0,3…0,5 |
| Ступінь знесірчення,% | 99 | 92…97 | 85…95 | 70…75 |
| Ресурс служби кат-ра, т сировини / кг | 100 | 150…200 | 50…80 | — |
| Термін служби кат-ра, роки | 5…8 | 4…6 | 2…4 | 1…2 |
| Число регенерацій | 2…3 | 2…4 | 2…3 | 1…2 |

Сировина, википаюча при тепературі вище 350 °С, знаходиться при гідроочистці в основному в рідкій фазі, і підвищення тиску збільшує швидкість реакцій значніше, прискорюючи транспортування водню через плівку рідини до поверхні каталізатора. Через подорожчання обладнання , збільшення тиску обмежують в межах до 7 ... 8 МПа.

*Парціальний тиск водню й кратність циркуляції водневмісного газу.*При підвищенні загального тиску процесу зростає парціальний тиск водню.На цей параметр впливає і кратність циркуляції водневміщуючого газу, і концентрація в ньому водню , яка складає в промислових умовах від 60 до 90% об. Чим більша концентрація водню у воднемістному газі , тим нижча може бути кратність циркуляції. Так , Квсг = 450 м3 / м3 з концентрацією водню 60% об. буде еквівалентна Квсг = 300 м3 / м3 з концентрацією водню 90% об. Кратність циркуляції водневміщуючого газу , як видно з табл. 9.8, в залежності від кількості сировини змінюється в межах від 150 до 1000 м3 / м3, при цьому підвищену Квсг застосовують для обтяжуючої сировини.

Кратність циркуляції водневмісного газу впливає також на частку випаровуючої сировини і тривалість контакту сировини з каталізатором.

Хоча реакції гідролізу гетероорганічних сполук екзотермічні, процеси гідроочистки паливних фракцій проводять зазвичай в адіабатичному реакторі без відводу тепла реакцій, оскільки температурний градієнт , зазвичай , не перевищує 10 ° С. В реакторах установок гідроочистки і гідрокрекінгу висококиплячих фракцій з підвищеним вмістом гетеродомішок передбачається відведення тепла реакцій подачею охолодженого водневміщуючого газу через розподільні пристрої між шарами каталізатора.

***Регенерація каталізатора.*** В процесі експлуатації каталізатор поступово втрачає свою активність в результаті закоксування та відкладання на його поверхні металів сировини. Для відновлення первісної активності каталізатор піддають регенерації окислювальним випалюванням коксу. Залежно від складу каталізатора застосовують газоповітряний або пароповітряний способи регенерації. Цеоліт утримує каталізатори гідроочистки і гідрокрекінгу і не може піддаватися пароповітряній регенерації.

*Газоповітряну регенерацію* зазвичай проводять сумішшю інертного газу з повітрям при температурі до 530 ° С. При цьому регенеруючий каталізатор прискорює реакції горіння коксу.

*Пароповітряну регенерацію* проводять сумішшю, яка нагрівається в печі до температури початку випалювання коксу. Суміш надходить в реактор, де відбувається пошарове випалювання коксу, після чого гази скидають в димову трубу.

***Технологія процесів гідрооблагороджування фракцій дистилятів*** Промислові установки гідроочистки нафтової сировини включають блоки: реакторний, блок сепарації газопродуктової суміші з виділенням водневмісного газу, очищення водневмісного газу від сірководню, стабілізації гідрогенізату, компресорний блок. Установки гідрокрекінгу мають допоміжну фракціоноруючу колону. Установки мають багато спільного за апаратурним оформленням та схемами з реакторнними блоками. Відрізняються за потужністю , розмірами апаратів, технологією режиму та схемами секцій сепарації і стабілізації гідрогенізатів.

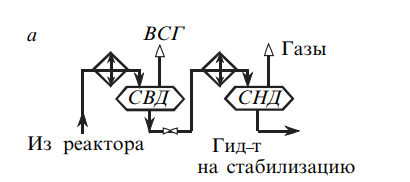
Установки попередньої гідроочистки бензинів - каталітичний риформінг- розрізняються також варіантом подачі водневмісного газу: з циркуляцією або без циркуляції - «на проток». На всіх інших типах установок застосовується тільки циркуляційна схема подачі водневмісного газу.

Схему подачі водневмісного газу «на проток» застосовують тільки на комбінованих установках гідроочистки та каталітичного риформінгу (зі стаціонарним шаром каталізатора та проводиться під підвищеним тиском водню) прямогінних бензинів зі зниженим вмістом сірчистих сполук (<0,1% мас.). Така схема передбачає «жорсткий зв'язок» по водню між каталітичним рифомінгом і гідроочисткою, а весь воднезберігаючий газ каталітичного риформінгу під тиском процесу подають в реактори гідроочистки. Схема зручна в експлуатації і більш проста за апаратурним оформленням .

У схемі з циркуляцією водневмісного газу легко підтримувати постійне співвідношення водень : сировина. Наявність циркуляційного компресора дозволяє в залежності від якості каталізатора і сировини, концентрації водню у воднезберігаючому газі регулювати необхідну кратність циркуляції воднезберігаючого газу, дає можливість проводити газоповітряну регенерацію каталізаторів.

На промислових установках гідроочистки застосовують два способи сепарації водневмісного газу з газопродуктової суміші: холодна (низькотемпературна) і гаряча (високотемпературна) (мал. 9.5а, б).

*Холодна сепарація водневмісного газу* застосовується на установках гідроочистки бензинових, гасових і іноді дизельних фракцій; полягає в охолодженні газопродуктової суміші, яка виходить з реакторів гідроочистки, спочатку в теплообмінниках, потім в холодильниках (повітряних і водяних) і виділення водневмісного газу в сепараторі при низькій t і високому тиску. У сепараторах низького тиску виділяють низькомолекулярні вуглеводні гази.



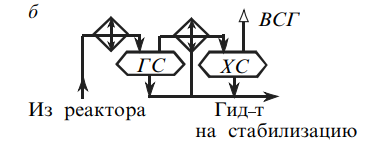


Рис. 9.4. Схеми холодної (а) і гарячої (б) сепарації водневмісного газу:

СВТ - сепаратори високого і низького тиску ; ГС і ХС - гарячий і холодний сепаратори

Гарячу сепарацію водневмісного газу застосовують переважно на установках гідрочистки висококиплячих фракцій нафти: дизельне паливо, вакуумний газойль і масляні дистиляти. Газопродуктову суміш після часткового охолодження в теплообміннику подають в гарячий сепаратор; виділяються в ньому водневмісні гази та вуглеводні гази охолоджують до низької t в повітряних і водяних холодильниках і далі направляють в холодний сепаратор, де відбирають водневмісні гази з досить високою концентрацією водню.

Схема холодної сепарації (а) водневмісного газу в порівнянні з гарячою (б), забезпечує більш високу концентрацію водню у водневмісному газі. Основна перевага гарячої сепарації в тому , що необхідна менша витрата як тепла, так і холоду.

Різниця в схемах стабілізації гідрогенізатів (відпарка водяної пари при низькому тиску або підігрітим воднезберігаючим газом при підвищеному, з підігрівом низу стабілізаційної колони гарячого струменя через піч або рібойлером (застосовують для гідроочистки масляних дистилятів з додатковим розгоном під вакуумом)) зумовлює фракційний склад сировини, ресурсами водневмісного газу , водяної пари і т. д.

На нафтопереробних заводах застосовують наступні два варіанти регенерації насиченного розчину моноетаноламіну: безпосередньо на самій установці гідрооблагороджування або централізовану регенерацію в загальнозаводському вузлі.

Основним апаратом установок гідроочистки являється реактор зі стаціонарним шаром каталізатора.

Гідроочистку прямогонних бензинових фракцій здійснюють на секціях гідроочисних установок каталітичного рифомінгу або комбінованих установок ЛК-6У.

Для гідроочистки реактивного палива використовують спеціалізовані установки типу Л-24-9РТ, а також секції гідроочистки контактний пристрій ЛК-6У.

Гідроочистку прямогонних дизельних фракцій проводять на установках типу Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 і секціях гідроочистки контактний пристрій ЛК-6У (табл. 9.9).

Принципова технологічна схема установки гідроочистки дизельного палива ЛЧ-24-2000 показана на рис 9.5. Циркуляційний водневмісний газ змішують із сировиною, суміш нагрівають в сировинних теплообмінниках і в трубчастих печах П-1 до температури реакції і подають в реактор Р-1. Після реактора газопродуктову суміш частково охолоджують в сировинних теплообмінниках (до t ​​210 ... 230 ° С) і направляють в секцію гарячої сепарації воднезберігаючого газу, що складається з сепараторів С-1 і С-2. Воднезберігаючий газ , виведений з холодного сепаратора С-2, після очищення моноетаноламін в абсорбері К-2 подають на циркуляцію. Гідрогенізати гарячого і холодного сепараторів змішують і направляють на стабілізаційну колону К-1, де подають підігрітий в П-1 віддувний воднезберігаючий газ. З очищеного продукту видаляють вуглеводневі гази і відгін (бензин).

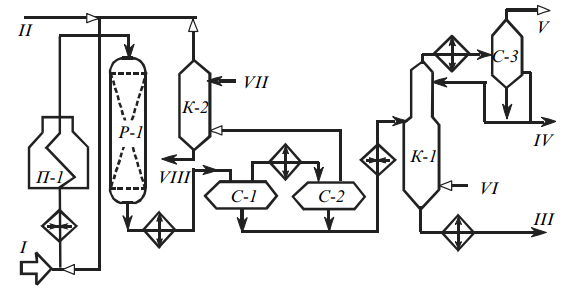


Рис. 9.5. Принципова технологічна схема установки гідро очистки дизельного палива ГО ДП ЛЧ-24-2000:

I - сировина; II - свіжий водневмісний газ; III - гідрогенізат; IV - бензин; V- вуглеводний газ на очистку; VI - віддувочний водневмісний газ; VII - регенерований моноетаноламін; VIII - розчин моноетаноламіну

на регенерацію

Нижче наведений матеріальний баланс установок гідроочисного бензину (I), гасу (II), дизельного палива (III) і вакуумного дистиляту - сировини каталітичного крекінгу (IV).

I II III IV

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Взято, %* |  |  |  |  |
| сировина  водень 100% на реакцію  всього | 100,00  0,15  100,15 | 100,00  0,25  100,25 | 100,00  0,40  100,40 | 100,00  0,65  100,65 |
| *Отримано,%* |  |  |  |  |
| гідроочищене паливо  дизельна фракція  відгін  вуглекислий газ  сірководень  втрати  всього | 99,0  —  —  0,65  —  0,5  100,15 | 97,90  —  1,10  0,65  0,20  0,4  100,25 | 96,90  —  1,3  0,60  1,2  0,4  100,40 | 86,75  9,2  1,3  1,5  1,5  0,4  100,65 |

***Проблема розробки технології глибокої гідроочистки дизельного палива.*** За технологією експлуатованих нині процесів гідроочистки дизельного палива цю проблему не вдається вирішити без розробки спеціальних каталізаторів глибокої гідроочистки навіть шляхом істотного зниження продуктивності реакторів.

Так, ТОВ «Компанія Катахім» розробляє каталізатор глибокої гідроочистки, що дозволяє за рахунок більш глибокого гідролізу термічно стійких моно- і поліциклічних сульфідів сировини здійснити виробництво дизельного палива з вмістом залишкової сірки 10 ... 50 ррм . Заслуговує на увагу і поширенатехнологія, випробувана на нафтопереробному заводі ЗАТ «Томар-НК» спільної глибокої гідроочистки і гідродепафінізації дизельного палива на каталізаторах РК-231 і РК-720 з отриманням зимових або арктичних сортів дизельного палива із наднизьким вмістом сірки.

***Гідроочистка вакуумних дистилятів.*** Вакуумні дистиляти являються традиційною сировиною для процесів каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу. Якість вакуумного газойлю визначається глибиною відбору і чіткістю ректифікації мазуту. Вакуумні газойлі 350 ... 500 ° С практично не містять металоорганічних сполук і асфальтенів, а їх коксованість зазвичай не перевищує 0,2%. З підвищенням температури кінця кипіння до 540 ... 560 ° С коксованість зростає в 4 ... 10 разів, вміст металів - в 3 ... 4 рази, сірки - на 20 ... 45%. Вплив металів, які містяться у сировині , азотистих сполук і сірки впливають на зниження активності роботи каталізатора за рахунок відкладення коксу і незворотнього отруєння металами.

Гідроочистка вакуумного газойля 350 ... 500 ° С не представляє значних труднощів і проводиться в умовах і на обладнаннях , які аналогічні для гідроочистки дизельного палива. При тиску. 4 ... 5 МПа, t 360 ... 410 ° С і об'ємній швидкості сировини 1 ... 1,5 год-1 досягається 89 ... 94% -а глибина знесірчення; вміст азоту знижується на 20 ... 30%, металів - на 75 ... 85%, а коксованість - на 65 ... 70%. Гідроочистка важких дистилятів деструктивних процесів (коксування, висбрекінг) зазвичай проводять в суміші з прямогінними дистилятами в кількості до 30%.

**9.5. Теоретичні основи каталітичних процесів гідрокрекінгу нафтової сировини.**

В сучасній нафтопереробці реалізуються наступні типи промислових процесів гідрокрекінгу:

I. Гідрокрекінг фракційний

1.1. Гідрокрекінг бензинових фракцій й з метою отримання легких ізоалканових вуглеводнів, що представляють собою цінну сировину для виробництва синтетичного каучуку, високооктанових домішок до автобензину;

1.2. Селективний гідрокрекінг бензинів з метою підвищення октанового числа, реактивного палива та дизельного палива з метою зниження їх температури застигання;

1.3. Гідродеароматизація прямогонних гасових фракцій і газойлів каталітичного крекінгу з метою зниження вмісту в них аренів.

II. Гідрокрекінг вакуумного газойлю

2.1. Легкий гідрокрекінг вакуумного газойлю з метою впорядкування сировини каталітичного крекінгу з одночасним отриманням дизельних фракцій;

2.2. Глибокий гідрокрекінг вакуумних дистилятів з метою отримання моторного палива і основи високоіндексних масел;

III. Гідрокрекінг нафтових залишків з метою отримання моторного палива, мазутного масла, малосірчистого котельного палива і сировини для каталітичного крекінгу (у зв'язку з відсутністю на нафтопереробних заводах Росії гідрокрекінг нафтових залишків не розглядається).

***Особливості хімізму та механізму реакцій гідрокрекінгу*.** Гідрокрекінг можна розглядати як комплексний процес, в якому одночасно здійснюються реакції як гідролізу (тобто розрив зв'язків C-S, C-N і С-О) і дегідролізу, так і крекінгу (тобто розрив зв'язку С-С) , але без коксоутворення, з отриманням продуктів більш низькомолекулярних у порівнянні з вихідною сировиною, очищених від гетероатомів, що не утримують алкенів, але менш ароматизованих, ніж при каталітичному крекінгу.

Результати гідрокрекінгу (матеріальний баланс і якість продуктів) нафтової сировини в сильно залежать від властивостей каталізатора: його гідруючої та каталітичної активності та їх співвідношення. В залежності від цільового призначення можуть застосовуватися каталізатори з переважанням або гідруючої, або крекінгуючої активності. В результаті будуть виходити продукти відповідно легкого гідрокрекінгу або глибокого гідрокрекінгу.

В основі каталітичного процесу гідрокрекінгу нафтової сировини лежать реакції:

- гідрогенолізу гетероорганічних сполук сірки, азоту, кисню і гідрування аренів і алкенів (тобто , всі ті реакції, які протікають при гідроочистці);

-крекінгу алканових і цикланових вуглеводнів, депарафінізація циклічних структур ізомеризації- утворюються низькомолекулярні алкани.

Реації ароматизації і поліконденсації до коксу, що протікають при каталітичному крекінгу, в процесах гідрокрекінгу, що проводяться при високому тиску воднюй знижених t, сильно сповільнені через термодинамічні обмеження і гідрування коксогенів за допомогою спілловера водню.

Гідроліз сірковмісних гетероорганічних сполук, азотовмісних гетероорганічних сполук і кисневмісних гетероорганічних сполук протікає за механізмом так само, як в процесах гідроочистки, і завершується утворенням сірководню, аміаку, води і відповідно вуглеводню.

Гідрування аренів здійснюється послідовним насиченням ароматичних кілець з можливим попутнім розривом утворених нафтенових кілець поділом.

Гідрокрекінг високомолекулярних алканів на каталізаторах з високою каталізаторною активністю здійснюється по карбеній-іонному механізму переважно з розривом в середжній частині з найменшою енергією зв'язку С-С. Як і при каталітичному крекінгу, спочатку на металічних центрах каталізатора відбувається дегідралізація алканів з утворенням алкенів. Потім алкени на каталізаторних центрах легко перетворюються в карбкатіон і ініціюють ланцюговий карбеній-іонний процес. Швидкість гідрокрекінгу при цьому також зростає зі збільшенням молярної маси алканів. Алкани з третинними вуглецевими атомами піддаються крекінгу зі значно більшою швидкістю, ніж н-алкани. Так як розпад карбеній-іонів з відщепленням фрагментів, вміщує менше 3 атомів водню,він сильно ендотермічний, при гідрокрекінгу майже не утворюється метан і етан проте високий вихід ізобутанів і ізопентанів (більше рівноважного). На каталізаторах з високою гідруючою і помірною каталізаторною активностями відбувається інтенсивне насичення карбеній-іонів, в результаті утворюються алкани з великим числом атомів вуглецю в молекулі, але менш ізомеризовані, ніж на каталізаторах з високою кислотністю.

Основні відмінності гідрокрекінгу від каталітичного крекінгу полягають в тому, що загальна конверсія алканів вища в першому процесі, ніж у другому. Це обумовлено легкістю утворення алкенів на гідро-дегідруючих центрах каталізаторів гідрокрекінгу. В результаті найбільш повільна і енергоємна стадія ланцюгового механізму - ініціювання ланцюга - при гідрокрекінгупротікає швидше, ніж при каталітичному крекінгу без водню. Каталізатори гідрокрекінгу практично не закоксовуються, так як алкени піддають швидкому гідруванню і не встигають вступати в подальші перетворення з утворенням продуктів полімеризації і ущільнення.

Циклани з довгими алкільними ланцюгами при гідрокрекінгу на каталізаторах з високою каталізаторною активністю піддаються ізомеризації та розпаду ланцюгів, як алкани. Розщеплення кільця відбувається в невеликому ступені. Інтенсивно протікають реакції ізомеризації 6-членних в 5-членні циклани. Біциклічні циклани перетворюються переважно в моноциклічні з високим виходом похідних циклопентану. На каталізаторах з низькою каталізаторною активністю протікає в основному гідроліз - розщеплення кільця з наступним насиченням утвореного вуглецю.

***Каталізатор*и.** Асортимент сучасних каталізаторів гідрокрекінгу досить різноманітний, що пояснюється різноманітністю призначень процесу. Зазвичай вони складаються з 3 компонентів: кислотного, дегідрогідруючого і сполучного, що забезпечує механічну міцність і пористу структуру.

У якості кислотного компонента, що виконує крекінгуючу та ізомеризуючу функції, використовують тверді кислоти, що входять до складу каталізаторів крекінгу: цеоліти, алюмосилікати таоксид алюмінію. Для посилення кислотності в каталізатор іноді вводять галоген.

Гідруючим компонентом зазвичай служать ті метали, які входять до складу каталізаторів гідроочистки: метали VIII (Ni, Co, інколи Pt або Pd) і VI груп (Мо або W). Для активування каталізаторів гідрокрекінгу використовують також різноманітні промотори: реній, родій, іридій, рідкоземельні елементи та ін. Функції сполучного часто виконує кислотний компонент (оксид алюмінію, алюмосилікати), а також оксиди кремнію, титану, цирконію, магній- і цирконій силікати.

Сульфіди і оксиди молібдену і вольфраму з промоторами є біфункціональними каталізаторами (з n- і р-провідністю): вони активні як в реакціях гідрування-дегідрування (гомолітичних), так і в гетеролітичних реакціях гідролізу гетеро органічних сполук нафтової сировини. Однак каталітична активність Мо і W, що обумовлюється їх дірковою провідністю, недостатня для розриву вуглець-вуглецевихзв'язків. Тому для здійснення реакций крекінгу вуглеводню необхідна наявність кислотного компонента. Отже, каталізатори процесів гідрокрекінгу є, по суті, min трифункціональними, а селективний гідрокрекінг - тетрафункціональними, якщо врахувати їх молекулярно-решітчасті властивості. Якщо каталізаторний компонент в каталізаторах гідрокрекінгу представлений цеолітвмістким алюмосилікатом, слід врахувати також специфічні крекируючі властивості складників кислотного компонента. Так, на алюмосилікаті - великопористому носії - в основному проходять реакції первинного неглибокого крекінгу високомолекулярних вуглеводнів сировини, в той час як на цеолітах - реакції подальшого, більш глибокого, крекінгу - з ізомеризацією середньомолекулярних вуглеводнів. Таким чином , каталізатори гідрокрекінгу можна віднести до поліфункціональних.

Значно кращих результатів гідрокрекінгу досягають при використанні каталізаторів з високою кислотною та оптимальною гідруючою активностями, переваги яких застосовують до промислових видів сировини і вони полягають в наступному:

1. Низький вихід алканів C1-С3 , особливо метану і етану.

2. Бутанова фракція містить 60 ... 80% ізобутану.

3. Пентанові і гексанові фракції на 90 ... 96% складаються з ізомерів. Циклоалкани С5 містять біля 90% метил циклопентану. В результаті легкий бензин (до 85 ° С), утримує 80 ... 90% алканів, до 5% бензолу і 10 ... 20% цикланів, має досить високі антидетонаційні характеристики: октанове число по дослідницькому методу дорівнює 85 ... 88.

4. Бензини С7 і вище містить 40 ... 50% цикланів, 0 ... 20% аренів і є виключно якісною сировиною каталітичного рифомінгу.

5. Гасові фракції, не зважаючи на високий вміст ізоалканів та низькобіциклічних аренів , є високоякісним паливом для реактивних двигунів.

Дизельні фракції містять мало аренів і переважно складаються з похідних циклопентану і циклогексану, мають високе цетанове число і відносно низьку температуру застигання.

Велику увагу приділяють у даний час каталізаторам на цеолітній основі. Вони мають високу гідрокрекіруючу активність і хорошу вибірковість. Крім того, вони дозволяють проводити процес іноді без попереднього очищення сировини від азотовмістких гетероорганічнихсполук. Вміст у сировину до 0,2% азоту практично не впливає на їх активність. Підвищена активність каталізаторів гідрокрекінгу на основі цеолітів обумовлюється більш високою концентрацією активних кислотних центрів (бренстедовських) в кристалічній структурі по середині з аморфними алюмосилікатними компонентами.

У разі переробки важкої сировини найбільшу небезпеку для дезактивації каталізаторів гідрокрекінгу є крім азотистих основ асфальтени та інші метали, які містяться в ній такі , як Ni і V. Тому гідрокрекінг сировини, яка утримує значну кількість гетероорганічних сполук та металоорганічних сполук проводять в 2 і більше ступені. На I ступені в основному проходить гідро очистка та неглибокий гідрокрекінг поліциклічних аренів (а також деметалічних). Каталізатори цього ступеня ідентичні каталізаторам гідроочистки. На II ступені облагороджену сировину переробляють на каталізаторі з високою кислотною та помірною гідруючою активністю.

При гідрокрекінгу нафтових залишків вихідну сировину доцільно піддати попередній деметалізації та гідроочистці на сірко- та азотостойкіх каталізаторах з високою металоємкістю та достатньою високою гідруючою, але низькокрекируючою активністю.

В процесі селективного гідрокрекінгу в якості каталізаторів застосовують модифіковані цеоліти (морденіт, еріон та ін.) Зі специфічною молекулярно-решітковою дією: пори цеолітів досяжні тільки для молекул алканів. Дегідро-гідруючі функції в таких каталізаторах виконують ті ж метали і сполуки, що і в процесах гідроочистки.

***Основні параметри процесів гідрокрекінгу****.Температура*.Оптимальний інтервал температури для процесів гідрокрекінгу - 360 ... 440 °С з поступовим підвищенням від нижньої межі до верхньої в міру падіння активності каталізатора. При більш низькій температурі реакції крекінгу протікають з малою швидкістю, але при більш сприятливішому хімічному складі продуктів: більший вміст цикланів та співвідношення ізоалкан: н-алкан. Перевищення температури обмежується термодинамічними факторами (реакції гідролізу поліциклічних аренів) та підсиленням ролі реакцій газо- і коксоутворення.

*Тепловий ефект гідрокрекінгу* визначається співвідношенням реакцій гідрування та розщеплення. Звичайно негативний тепловий ефект розщеплення перекривається позитивним тепловим ефектом гідрування. Екзотермічний тепловий ефект сумарного процесу тим більший , чим вища глибина гідрокрекінгу. Тому при його апаратурному оформленні звичайно передбачається можливість відведення надлишкового тепла із зони реакції, щоб уникнути перегріву реакційної суміші. При використанні реакторів зі стаціонарним каталізатором останній засипають декількома шарами так, щоб міжними можна було здійснити охолодження потоку (зазвичай , частиною холодного водневміснийгаз).

*Тиск***.** Встановлено, що лімітуючою стадією сумарного процесу гідрокрекінгу є гідрування ненасичених сполук сировини, особливо поліциклічних аренів. Тому каталізатори глибокого гідрокрекінгу повинні володіти крім високої кислотної активності достатньою гідруючою активністю. На швидкість реакцій гідрування істотно впливає фазовий стан (Г + Ж + Т) реакційної суміші, яка функціонує в залежності від тиску,температури , концентрації водню, глибини конверсії та фракційного складу вихідної сировини . На каталізаторах гідруючого типу з підвищеним тиском зростає швидкість реакцій та глибина гідрокрекінгу. Min прийнятний тиск тим вищий, чим менш активний каталізатор і чим важча сировина.

На каталізаторах з високою кислотністю і низькою гідроактивністю швидкість гідрокрекінгу сировини залежить від тиску більш складно. При невисокому тиску концентрація водню на поверхні каталізатора мала і частина його кислотних центрів не бере участі в іонному циклі в результаті дезактивації коксом. З іншого боку, при надмірно підвищеному тиску зростає концентрація водню не тільки на металічних ( гідруються), але і кислотних центрах каталізатора внаслідок спіловера водню, в результаті гальмується стадія ініціювання карбкатіонного циклу через утворення олефінів. Накладення цих 2 факторів може привести до max швидкості реакцій як функції тиску. Більшість промислових установок гідрокрекінгу працюють під тиском 15 ... 17 МПа. Гідрокрекінг прямогінних легких газойлів з низьким вмістом N можна проводити при тиску біля 7 МПа.

*Об'ємна швидкість подачі сировини* при гідрокрекінгу через перевагу проведення процесу при min t зазвичай низька (0,2 ... 0,5 год-1). При проведенні процесу в режимі м'якого гідрокрекінгу вона вища (до 1 год-1). Для підвищення конверсії сировини застосовують рециркуляцію фракцій, википають вище цільового продукту.

*Кратність циркуляції водневмісного газу* по відношенню до переробної сировини коливається в залежності від призначення процесу в межах 800 ... 2000 м3/м3.

*Витрата водню* залежить від призначення процесу, використовуючої сировини, каталізатора , режиму процесу, глибини гідрокрекінгу та інших факторів . Чим легші продукти гідрокрекінгу і важча сировина, тим більші витрати водню й тим вище повинно бути співвідношення водень: сировина.

**9.6. Технологія гідрокрекінгу паливних фракцій**

***Гідрокрекінг бензинових фракцій****.* Цільове призначення процесу отримання ізоалканів С5-С6, цінної сировини для виробництва синтетичних каучуків. У світовій нафтопереробці процес не набув широкого поширення (використовується біля 10 установок), але має перспективу розвитку через необхідність переробки низькооктанових рафінатпроцесів каталітичного рифомінгу нафтохімічного профілю та бензинових фракцій газоконденсатів . Його значення повинно вирости при прийнятті обмежень на вміст аренів в автобензині.

З численних каталізаторів, запропонованих для цього процесу, промислового застосування отримали цеолітвмісні біметалічні каталізатори, стійкі до каталітичних отрут. В процесі гідрокрекінгу бензинових фракцій 85 ... 180 ° С, проведеного при t 350 °С, тиску 4 МПа і об'ємної швидкості сировини 0,5 ... 1,5 год-1 з рециркуляцією залишку, можна отримати 31% ізобутану, 16 ізопентанів і 10 ізогексанів при незначному виході сухого газу (С1-С2).

Для комплексної переробки низькооктанових бензинів розроблений комбінований процес ізориформінгу який являє собою комбінацію гідрокрекінгу (на початку процесу) і каталітичного риформінгу продукту гідрокрекінгу після відділення ізокомпонентів (фракцій п.к. - 85 ° С). Промисловий каталізатор для стадії гідрокрекінгу (ДКБ-ЗМ) отримують введенням в суспензію гідроксиду алюмінію , сполук молібдену , потім нікелю і цеоліту РЗЕУ з вмістом натрію менше 0,1%. Матеріальний баланс комбінованого процесу ізориформінгу, проведеного на реконструйованій промисловій установці Л-35-11 / 300, приведено в табл. 9.10.

Недоліком процесує короткий цикл (3 ... 4 міс.) роботи секції гідрокрекінгу (в той час як міжрегенераційний пробіг другого ступеня становить близько 1 року) і великий вихід газу - співвідношення ізокомпонент: газ приблизно дорівнює 1: 1.

***Нові технологічні процеси виробництва автобензину з обмеженим вмістом бензолу і олефінів.*** У зв'язку з безперервним посиленням екологічних вимог нафтопереробки необхідно в найближчі роки освоїти технології виробництва екологічного, так званого реформульованого, автобензину з обмеженим вмістом бензолу (менше 1%), суми аренів (25 ... 30%) і суми алкенів (менше 6%).

Таблиця 9.10 - **Матеріальний баланс процесу ізориформінгу**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Показник** | **Стадія** | |
| **ГО і ГК** | **Риформінг** |
| Каталізатор | ГКБ-ЗМ | КР-104 |
| t, °С | 330…355 | 480…508 |
| Вихід, % маси:  паливний газ (фр-я С1-C2)  пропан  ізобутан  н-бутан  бензин АІ-93,  в т. ч .: риформат  ізокомпонент (C5-С6) | 4,2  7,3  10,2  5,2  72,6  18,3  54,3 | |

*Алкілування бензолвмісних фракцій риформатів* є наибільш ефективним процесом, що підвищує екологічні характеристики автобензину. У розроблених процесах алкілірування використовується головна фракція (п.к. - 90 ° С) реформату, яка вміщує біля 25% бензолу, а алкіліруючим агентом служить етилен-пропілен-бутиленова фракція. Процес проводиться в присутності цеолітвміщуючого каталізатора при t 300 ... 450 °С і тиску 5 МПа. В результаті алкілування утворюються етилізопропілбутил-бензоли, що дозволяє не тільки знизити вміст бензолу, а й підвищити на 2 ... 8 пунктів октанове число продукту. За кордоном розроблені і освоєні процеси: «Катстіл» фірми «Луммус» і «Алкімакс» фірми ЮОП.

Гідрування бензоловміщуючих фракцій риформатів здійснюють на платинових каталізаторах з утворенням циклогексану, що має октанове число по дослідницькому методу 110, тобто в кілька разів більше у порівнянні з бензолом (90 пунктів). При гідруванні фракцій початок кипіння - 90 ° С риформат при t 200 ... 350 ° С, при тиску 3 МПа, об'ємній швидкості 1,5 год-1 і співвідношенні Н2: сировина 1000 нл / л досягають глибокого гідрування до залишкового вмісту бензолу <0,1% мас. без ізомеризації циклогексану в метилциклогексан.

Змішування гідрованих фракцій початку кипіння - 90 ° С з важким компонентом риформату (90 ... 180 ° С) дозволяє отримати бензин без втрати октанового числа з мінімальним вмістом бензолу. Аналогічний процес гідруванняя бензоловмістких фракцій розроблений фірмою «Луммус».

*Етерифікацію головної фракції бензинів (п.к. - 120 ° С метанолом* *) каталітичного крекінг*у здійснюють з метою зниження вмісту алкенів в товарних автобензинах. Процес проводять з використанням в якості каталізатора катіонообмінні смоли КІ-23 (як і в процесі виробництва метилтретбутилового ефіру) при температурі 70 ° С, тиск. 0,2 МПа, об'ємній швидкості 1,0 ч-1 і співвідношенні бензин:метанол 80: 20. При цьому октанове число продукту зростає на 7 ... 8 пунктів, вихід бензину на - 7% маси. Кілька аналогічних процесів розроблено за кордоном, зокрема «Етерол» фірмою «Брітіш Петролеум»

***Процеси селективних гідрокрекінгів паливних фракцій.*** Призначені для поліпшення експлуатаційних, перш за все, низькотемпературних властивостей моторного палива та масел. Зниження їх температури застигання досягається селективним розщепленням н-алканів, що містяться в сировині.

Селективності каталізаторної дії в процесах селективного гідрокрекінгу досягають застосуванням спеціальних каталізаторів на основі модифікованих висококремнеземних цеолітів, що володіють молекулярно-решітчастими властивостями. Каталізатори селективного гідрокрекінгу мають трубчасто - пористу структуру з розмірами вхідних вікон 0,5 ... 0,55 нм, доступних для проникнення і реагування там тільки молекул н-алканів. Для гідрування утворених продуктів крекінгу в цеоліт вводять звичайні гідруючі компоненти (метали VIII і VI груп).

*Селективний гідрокрекінг (гідродепафаніззацію)* проводять на майже аналогічних за апаратурним оформлення і технологічними режимами процесів гідроочисних установках.

У табл. 9.11 наведені результати гідродепафінізації на каталізаторі селективного гідрокрекінгу-1 гасових і дизельних фракцій. Видно, що каталізатор характеризується високою селективністю та активністю в розщепленні н-алканів.

Існує розроблений також біфункціональний каталізатор БФК, що забезпечує одночасно гідроочистку та гідродепафінізацію парафінистих і сірчистих паливних дистилятів і отримання в одну стадію реактивного палива та дизельного палива з необхідною температурою застигання сірки. В процесі одночасної гідродепафінізації та гідроочистки дизельних фракцій західно-сібірських нафт на каталізаторі БФК можна отримувати арктичні або зимові сорти дизельного палива вихід якого 74 ... 85%.

Каталітичну гідродепарафінізацію використовують і для виробництва низькозастигаючих олив з оливних фракцій і їх рафінатів. Процес проводять при температурі 300 ... 430 ° С, тиску 2 ... 10 МПа, об'ємній швидкості сировини 0,5 ... 2 год-1. Вихід оливи становить 80 ... 87%. За якістю гідродепарафінізат близький до олив, які отримують низькотемпературною депарафінізацією розчинниками, а температура застигання олив може бути знижена з +6 °С до (40 ... 50) °С.

Відомий ефективний комбінований процес каталітичного риформінгу та селективного гідрокрекінгу, так званий *селектоформінг.* Процес полягає в гідродепафінізації риформату або його рафінату на каталізаторі селективного гідрокрекінгу при наступних умовах: температура близько 360 ° С, тиску 3 МПа, об'ємна швидкість 1,0 год-1 і кратність циркуляції водневміщуючого газу 1000 м 3 / м3. В результаті селективного гідрокрекінгу н-алканів С7-С9 октанове число бензину зростає на 10 ... 15 пунктів .

***Гідродеароматизація гасових фракцій.*** Гідродеароматизація - це каталітичні процеси зворотньої дії по відношенню до каталітичного риформінгу, який призначений для отримання з гасових фракцій (переважно прямогінних) високоякісного реактивного палива з обмеженим вмістом аренів (напр., менше 10% у Т- 6). Вміст останніх в прямогінних гасових фракціях в залежності від походження нафти становить 14 ... 35%, а в легкогазойлевих фракціях каталітичного крекінгу - до 70%. Гідродеароматизація сировини досягається каталітичним гідруванням аренів у відповідні циклани. При цьому у реактивного палива поліпшуються такі показники, як висота некопченого полум'я, люмінометричне число, схильність до нагароутворення та ін.

Для реакці гідрування термодинамічно більш сприятливі підвищений тиск і низька температура. Більшість промислових процесів гідродеароматизації реактивного палива здійснюють в порівняно м'яких умовах: при температурі 200 ... 350 ° С і тиску 5 ... 10 МПа. Залежно від вмісту гетеродомішок в сировині та стійкості каталізатора до отрут процеси проводять в 1 або 2 ступені.

У двоступеневих установках на першому місці здійснюється глибокий гідроліз сірчистих і азотистих сполук сировини на типових каталізаторах гідроочистки, а на другому ступені гідрування аренів проходить на активних каталізаторах, наприклад на платиноцеолітвмістких. Останній дозволяє переробляти без попередньої гідроочистки сировину з вмістом сірки <0,2% і азоту <0,001%. Технологічне оформлення одноступеневого варіанту близьке до типових процесів гідроочистки реактивного палива (типу Л-24-9РТ і секцій гідроочистки реактивного палива на комбінованих установках ЛК-6У). У 2-ступеневому процесі передбачена стадія попередньої гідроочистки з проміжним очищенням воднезберігаючого газу від сірки та аміаку.

У табл. 9.12 наведені основні показники вітчизняних гідродеароматизації реактивного палива.

Таблиця 9.12 - **Показники вітчизняних процесів гідродеароматизаціі реактивного палива**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показник | Одноступінчатий  Процес | | | | | | | Двоступін-  частий процес | | |
| Сировина | | Продукт | Сировина | | Продукт | | Сировина | Продукт | |
| Характеристика сировини і продуктів | | | | | | | | | | |
| Щільність, кг/ м3 | 784 | 784 | | | 818 | | 815 | 855,4 | | 840,7 |
| Межі википання,°С:  початок кипіння  кінець кипіння | 135  228 | 139  224 | | | 161  273 | | 165  271 | 187  313 | | 195  309 |
| Вміст, %  ароматичних вуглеводнів  сірки | 22,5  0,07 | 14,0  0,001 | | | 16,0  0,045 | | 6,7  0,001 | 20,5  0,09 | | 9,0  0,001 |
| Висота некоп. полум’я | 24 | 29 | | | 22 | | 27 | 29 | | 25 |
| Показники процесу | | | | | | | | | | |
| Загальний тиск, МПа | 4,0 | | | | 4,0 | | | 5,05/5,05 | | |
| t , °С:  на початку циклу  на кінці циклу | 280  340 | | | | 280  340 | | | 260/300  300/360 | | |
| Кратність циркуляції, м3/м3 | 500…800 | | | | 750…800 | | | 500/1000 | | |
| Об’ємна швидкість подачі  сировини, год-1 | 4 | | | | 2…3 | | | 2…3 | | |
| Матеріальний баланс | | | | | | | | | | |
| Поступило, %:  сировини  водню  всього | 100,0  0,55  100,55 | | | | 100,0  0,60  100,60 | | | 100,0  0,95  100,95 | | |
| Отримано,%:  стабільного палива  бензину  вуглекислого газу  сірководню  всього | 95,00  3,05  1,20  0,30  100,55 | | | | 94,00  4,35  1,15  0,10  100,60 | | | 93,20  4,20  1,49  0,06  100,95 | | |

**9.7. Технологія гідрокрекінгу вакуумного газойлю**

***Легкий гідрокрекінг вакуумного газойлю.*** У зв'язку зі стійкою тенденцією випереджаючого зростання потреб у дизельному паливі , в порівнянні з авто бензином , за кордоном з 1980 р була розпочата промислова реалізація установок легкого гідрокрекінгу вакуумних дистилятів , що дозволяють отримувати одночасно з малосірчистої сировини для каталітичного крекінгу значну кількість дизельного палива . Впровадження процесів легкого гідрокрекінгу спочатку здійснювалося реконструкцією раніше використаних установок гідроочистки сировини каталітичного крекінгу, потім будівництвом спеціально запроектованих нових установок.

Переваги процесу легкого гідрокрекінгу над гідроочисткою:

- висока технологічна гнучкість, що дозволяє в залежності від кон'юнктури попиту на моторне паливо легко змінювати (регулювати) співвідношення дизельного палива: бензин в режимі max перетворення в дизельне паливо або глибокої гідроочистки для отримання max кількості сировини каталітичного крекінгу;

- за рахунок отримання дизельного палива при легкому гідрокрекінгу відповідно розвантажується потужність установки каталітичного крекінгу , що дозволяє залучити до переробки інші джерела сировини.

Вітчизняний одностадійний процес легкого гідрокрекінгу вакуумного газойлю 350 ... 500 ° С проводять на каталізаторі алюмонікелькобальтмолібденсилікатному при тиску 8 МПа, t 420 ... 450 ° С, об'ємній швидкості сировини 1,0 ... 1,5 год-1 і кратності циркуляції воднезберігаючого газу біля 1200 м3 / м3.

При переробці сировини з підвищеним вмістом металів процес ЛГК проводять в 1 або 2 ступені в багатошаровому реакторі з використанням 3 типів каталізаторів: широкопористого для гідродеметалічних (Т-13), з високою гідрознесірчуваною активністю (ГО-116) і цеолітвміщуючий для гідрокрекінгу (ГК-35). В процесі легкого гідрокрекінгу вакуумного газойлю можна отримати до 60% дизельного палива з вмістом сірки 0,1% і температурою застигання - 15 ° С (табл. 9.13).

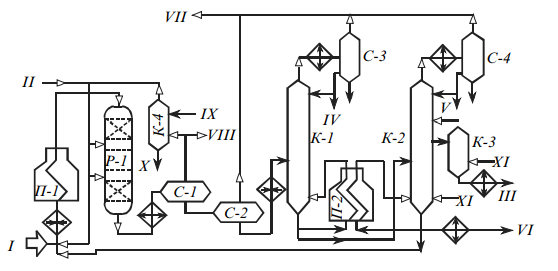
Недоліком одностадійного процесу легкого гідрокрекінгу є короткий цикл роботи (3 ... 4 міс.).

***Глибокий гідрокрекінг вакуумного дистиляту при 15 МПа****.* Гідрокрекінг є ефективним і виключно гнучким каталітичним процесом , що дозволяє комплексно вирішити проблему глибокого крекінгу вакуумних дистилятів з отриманням широкого асортименту моторного палива відповідно до сучасних вимог і потреб в тих чи інших видах палива.

За кордоном (особливо на нафтопереробних заводах США, Західної Європи і Японії) отримали широкий розвиток процеси глибокого крекінгу вакуумних дистилятів при тиску 15 ... 17 МПа, спрямовані на отримання бензину (разроблені чотирма фірмами: ЮОП, ФіН, «Шелл» і «Юніон Ойл»). Оцінка економічної ефективності процесу глибокого крекінгу вакуумних дистилятів в нашій країні свідчить про доцільність реалізації цього процесу з отриманням переважно дизельного палива при тиску 10 ... 12 МПа і реактивного палива при тиску 15 МПа.

*1-оступінчатий процес глибокого крекінгу вакуумних дистилятів* проводять в багатошаровому (до 5 шарів) реакторі з декількома типами каталізаторів. Для того , щоб градієнт температур в кожному шарі не перевищував 25 ° С, між окремими шарами каталізатора передбачене введення охолоджуючого водневмістного газу (квенчінг) і встановлені контактно-розподільні пристрої, що забезпечують тепло- і масообмін між газом і реагуючим потоком та рівномірний розподіл газорідинного потоку над шаром каталізатора. Верхня частина реактора обладнана гасителями кінетичної енергії потоку, сітчастими коробками і фільтрами для вловлювання продуктів корозії.

На рис. 9.7 приведена принципова технологічна схема одного з двох паралельно працюючих секцій установки одноступеневого глибокого крекінгу вакуумних дистилятів 68-2к (продуктивністю 1 млн т / рік по дизельному варіанту або 0,63 млн т / рік при отриманні реактивного палива).



Мал. 9.7. Принципова технологічна схема установки одноступінчастого глибокого крекінгу вакуумних дистилятів:

I - сировина; II- воденьвмісний газ; III – дизельне паливо; IV - легкий бензин; V - важкий бензин; VI – важкий газойль; VII - вуглеводні гази на ГФУ; VIII - гази віддуву; IX - регенерований розчин моноетаноламіну; X – розчин моноетаноламіну на регенерацію; XI – вакуумна перегонка

Сировину (350 ... 500 ° С) і рециркулюючий гідрокрекінговий залишок змішують з воденьвміщуючим газом, нагрівають спочатку в теплообмінниках, потім в печі П-1 до температури реакції і подають в реактори Р-1 (Р-2 і т. д.) . Реакційну суміш охолоджують в сировинних теплообмінниках, далі в повітряних холодильниках і з температурою 45 ... 55 ° С направляють в сепаратор високого тиску З-1, де відбувається поділ на воднезберігаючий газ і нестабільний гідрогенізат. Воднезберігаючий газ після очищення від H2S в абсорбері К-4 компресором подають на циркуляцію.

Нестабільний гідрат через редукційний клапан спрямовують в сепаратор низького тиску С-2, де виділяють частину вуглеводних газів, а рідкий потік подають через теплообмінник в стабілізаційну колону К-1 для відгону вуглеводних газів і легкого бензину.

Стабільний гідрат далі розділяють в атмосферній колоні К-2 на важкий бензин, дизельне паливо (через відпарувальну колону К-3) і фракцію > 360 ° С, частина якого може служити як рециркулят, а балансова кількість - як сировина для піролізу, основи мазутного масла і т. д.

У табл. 9.14 представлений матеріальний баланс одно- та дво-ступеневого глибокого крекінгу вакуумних дистилятів з рециркуляцією гідро крекінгового залишку (режим процесу: тиск. 15 МПа, температура 405 ... 410 °С, об'ємна швидкість сировини 0,7 год-1, кратність циркуляції воденьвмісного газу 1500 м3/м3).

Недоліками процесів гідрокрекінгу є їх велика металоємність, великі капітальні та експлуатаційні витрати, висока вартість водневої установки і самого водню.

***Гідрокрекінг високов'язкої оливноїсировини.*** В останні роки все більшого застосування знаходять процеси гідрокрекінгу високов'язких оливних дистилятів і деасфальтизату з метою отримання високоіндексних базових олив. Глибоке гідрування оливної сировини дозволяє підвищити індекс в'язкості від 50..75 до 95..130 пунктів, знизити вміст сірки з ≈2,0 до 0,1% і нижче, майже значно зменшується коксованість і знижується температура застигання. Підбираючи технологічний режим і каталізатор гідрокрекінгу, можна отримувати оливи з високим індексом в'язкості практично з будь-яких нафт.

Оливи гідрокрекінгу є високоякісною основою товарних багатофункціональних (всесезонних) моторних олив, а також ряду енергетичних (наприклад, турбінних) та індустріальних (наприклад, трансмісійних) олив. В оливах гідрокрекінгу немає природних інгібіторів окислення, оскільки в жорстких умовах процесу вони піддаються хімічній переробці. Тому в масла гідрокрекінгу вводять антиокислювальні присадки. Вихід та якість олив залежать від умов гідрокрекінгу, типу каталізатора та природи сировини. Вихід гідро крекінгової оливи , зазвичай , не перевищує 70% маси, а масла з індексом в'язкості вище 110 становлять 40 ... 60% маси.

Таблиця 9.14 - **Характеристики процесів отримання паливних дистилятів при 1- та 2-ступеневому процесах глибокого крекінгу вакуумних дистилятів**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показник | Цільове паливо | |
| Дизельне | Реактивне |
| Сировина:  щільність, г / см3  п.к. - к.к. | 0,905/0,909\*  282..494/350..500 | 0,894/0,909\*  250..463/350..550 |
| Вміст:  сірка,% маcи  азот, ррт | 2,75/2,55\*  940/695\* | 1,8/2,55\*  1000/695 |
| Вихід,% на сировину:  H2S  C1 + C2  C3 + C4  легкий бензин  важкий бензин  реактивне паливо  дизельне паливо  Разом | 3,03/2,20  0,40/0,58  0,79/3,40  1,28/7,48  8,53\*\*/12,44  —  88,03/75,36  102,06/101,46 | 2,03/2,20  1,47/0,60  4,10/3,77  9,10/14,09  13,50/16,92  73,33/60,52  —  103,53/103,10 |
| Витрата водню, м3 / т | 231/282 | 211/341 |
| Реактивне паливо: щільність, г / см3  tзаст,° С  висота некоп. полум'я, мм | —  —  — | 0,788/0,795  –55/–60  27/25 |
| Дизельне паливо: щільність, г / см3  цетанове число  t заст,° С  вміст сірки, ррm | 0,842/0,820  54/58  –18/–30  100/10 | —  —  —  — |

Для збільшення виходу цільових продуктів гідрокрекінг часто здійснюють у дві стадії. На першій стадії (при температурі 420 ... 440 ° С і тиску 20 ... 25 МПа) на алюмонікельмолібденовім каталізаторі проводять гідроочистку та гідрування поліциклічних сполук . У другій стадії (при температурі 320 ... 350 ° С і тиску 7 ... 10 МПа) на біфункціональних каталізаторах здійснюють гідро ізомеризацію н-алканів. Так , як ізоалкани застигають при значно нижчій температурі , ніж н-алкани, при гідроізомеризації знижується температура застигання масляних фракцій і виключається операція депарафінізації розчинниками.