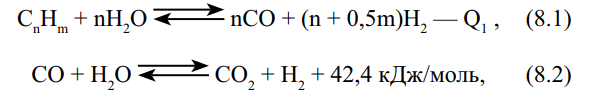
**ЛЕКЦІЯ 8. Гомолітичні процеси переробки нафтової сировини**

8.1. Парова каталітична конверсія вуглеводнів

**8.1. Парова каталітична конверсія вуглеводнів**

При поглибленій або глибокій переробці сірчистих і особливо високосірчистих нафт тієї кількості водню, яку виробляють на установках каталітичного риформінгу, зазвичай не вистачає для забезпечення потреби в ньому гідрогенізаційних процесів нафтопереробних заводів. Природно, необхідний баланс водню може бути забезпечений лише при включенні до складу таких нафтопереробних заводів спеціальних процесів по виробництві додаткового водню. Серед альтернативних методів (фізичних, електрохімічних і хімічних) парова каталітична конверсія вуглеводнів є в наш час в світовій нафтопереробці і нафтохімії найбільш розповсюдженим промисловим процесом отримання водню. У якості сировини в процесах парової каталітичної конверсії переважно використовуються природні і заводські гази, а також прямогонні бензини.

Конверсія вуглеводневої сировини Cn Hm водяною парою протікає по за наступними рівняннями:



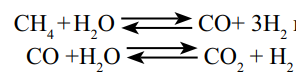
де n і m - число атомів відповідно вуглецю і водню в молекулі вуглеводню.

Однозначно, що вихід водню буде тим більший, чим вищий вміст його в молекулі вуглеводневої сировини. З цієї точки зору найбільш сприятлива сировина - метан, в молекулі якого міститься 25% маси водню. Джерелом метану є природні гази з концентрацією 94 ... 99% СН4. Для виробництва водню вигідно також використовувати дешеві сухі гази нафтопереробки.

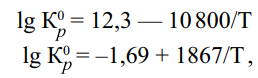
***Теоретичні основи процесу парової каталітичної конверсії вуглеводнів****.* Реакція (8.1) є сильно ендотермічною (при конверсії метану Q1 = 206,7 кДж / моль) і, отже, термодинамічно високотемпературною. Друга стадія процесу парової каталітичної конверсії вуглеводнів (8.2) протікає з виділенням тепла і термодинамічно для неї більш сприятливі низькі температури. Тому на практиці процеси парової каталітичної конверсії проводять в два ступені при оптимальній для кожної зі стадій температурі.

Тиск чинить негативний вплив на рівновагу основної реакції конверсії метану, і тому потрібна більш висока темпертура для досягнення однакового степеня перетворення вуглеводневої сировини. Проте вважають за краще проводити процес під підвищеним тиском, оскільки отриманий водень використовується потім в гідрогенізаційних процесах, що проводяться під тиском. При цьому знижуються витрати на компримування газу і, крім того, підвищується виробничість установки.

Крім температури і тиску, на рівновагу реакції (8.1) і (8.2) суттєво впливає мольне відношення водяної пари (тобто окислювач): вуглець сировини (δН2 О). При збільшенні відношення δН2 понад стехіометричного рівноважна концентрація метану в газах конверсії буде знижуватися. Встановлено, що в продуктах парової конверсії вуглеводневої сировини при t вище 600 ° С відсутні гомологи метану. Це обумовлюється тим, що метан є найбільш термостійким вуглеводнем у порівнянні з його гомологами. Тому рівноважний склад продуктів парової конверсії вуглеводнів при t понад 600 ° С зазвичай розраховують по константі рівноваги реакцій

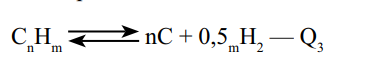


і за рівняннями відповідно



справедливими в інтервалі 800-1200 К.

В процесі парової конверсії вуглеводнів, крім основних реакцій (8.1) і (8.2), при певних умовах можливе виділення елементного вуглецю внаслідок термічного розпаду вуглеводню по реакції:



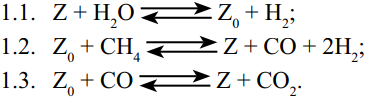
Ймовірність виділення цього вуглецю зростає при збільшенні числа вуглецевих атомів (n) вуглеводня, підвищенні тиску і зменшенні відношення δН2О. При цьому найбільш небезпечна t 500 ... 750 ° С. При температурі понад 750 ° С вуглеутворення менш ймовірно в результаті посилення реакцій газифікації утвореного вуглеводня водяною парою і діоксидом вуглецю. У зв'язку з цим промислові процеси парової каталітичної конверсії вуглеводнів проводять при 2- і більш кратному надлишку водяної пари проти стехіометрично необхідного співвідношення.

Парова конверсія метану з прийнятною швидкістю і глибиною перетворення протікає без каталізатора при 1250 ... 1350 ° С. Каталізатори конверсії вуглеводнів призначені не тільки для прискорення основної реакції, а й для подавлення побічних реакцій піролізу шляхом зниження температури конверсії до 800 ... 900 ° С. Найбільш активними і ефективними каталізаторами конверсії метану визнані нікелеві, нанесені на термостійкі і механічні міцні носії з розвиненою поверхнею типу оксиду Al. З метою інтенсифікації реакції газифікації вуглецю в нікелеві каталізатори в невеликих кількостіях зазвичай вводять лужні добавки (оксиди Са і Mg).

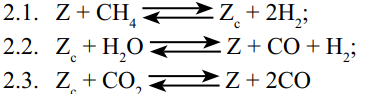
Парову конверсію оксиду вуглецю (8.2) проводять в 2 стадії: спочатку при температурі 480 ... 530 ° С на середньовічному температурному залізо-хромовому каталізаторі, потім при 400 ... 450 ° С на низькотемпературному цинкхроммідному каталізаторі.

На підставі численних досліджеень механізму і кінетики (з використанням кінетичних, адсорбційних, ізотопних і інших методів) встановлено, що в процесі парової каталітичної конверсії вуглеводнів протікають 2 типи гомологічних реакцій через хемосорбцію реактантів на поверхні каталізатора:

1. Окисно-відновні реакції, що включають стадії окислення каталізатора окислювачами (Н2О, CO2) і відновлення поверхневого оксиду відновниками (СН4, H2, СО):



2. Реакції вуглеутворення (карбідування) - газифікації, включаючі стадії утворення поверхневого вуглецю (карбіду металу), метаном та оксидом вуглецю та газифікації поверхневого вуглецю окислювачами (Н2О, СО2):



де Z - активний центр каталізатора; Z0 і Zc - центри каталізатора, зайняті хемосорбованим киснем і вуглецем відповідно.

Технологічна схема установки парової каталітичної конверсії при тиску 2,0 ... 2,5 МПа показана на Рис. 8.1.

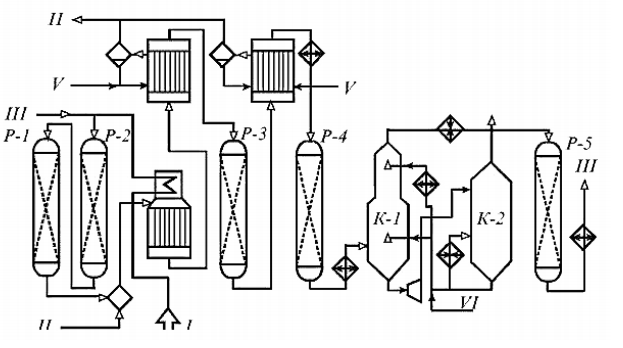


Рис. 8.1. Принципова технологічна схема установки для виробництва водню:I - сировина; II – вакуумна перегонка; III - водень; IV - двоокис вуглецю; V - вода; VI - водний розчин карбонату калію

Традиційний процес виробництва водню цим методом включає наступні основні стадії:

- очищення сировини від сірководню й сіркоорганічних з’єднань;

- каталітичну конверсію сировини;

- двоступеневу конверсію оксиду вуглецю;

- очищення технологічного газу від діоксиду вуглецю абсорбцією водним розчином карбонату калію; - метанування залишків оксиду вуглецю.

Сировину (природний або нафтозаводний газ) стискають компресором до 2,6 МПа, підігрівають в підігрівачі, в конвекціонній секції печі-реакторі до 300..400 ° С і подають у реактори Р-1 і Р-2 для очищення від сірчистих сполук. В Р-1, заповненому алюмокобальтмолібденовим каталізатором, де здійснюють гідрогеноліз сірчистих сполук, а в Р-2 - адсорбцію утворюючого сірководню на гранульованому поглиначі, що складається в основному з оксиду цинку (481-Zn, ГИАП-10 і інші) до залишкового вмісту сірки в сировині <1 ррm. В разі використування в якості сировини бензину останній подають насосом і на вході в Р-1 змішують з водневмісним газом.

До очищеного газу в змішувачі додають перегріту до 400 ... 500 ° С водяну пару, і отриману парогазову суміш подають в піч парової конверсії. Конверсію вуглеводнів проводять при 800 ... 900 ° С і тиску 2,2 ... 2,4 МПа в вертикальних трубчастих реакторах, заповнених нікелевим каталізатором, розміщених в радіантній секції печі в кілька рядів і обігріваються з 2 сторін теплом спалювання опалювального газу. Опалювальний газ підігрівають до 70 ... 100 ° С, щоб запобігти конденсації води і вуглеводнів в пальниках. Димові гази з t 950 ... 1100 ° С переходять з радіантної секції в конвекційну, де встановлені підігрівач сировини і котел-утилізатор для виробництва і перегріву водяної пари.

Конвертований газ направляють в котел-утилізатор, де охолоджують до 400 ... 450 ° С і подають на I ступінь середньої температурної конверсії оксиду вуглецю над залізохромовим каталізатором (Р-3). Після охолодження до 230 ... 260 ° С в котлі-утилізаторі і підігрівачі води парогазову суміш далі направляють на II ступінь низькотемпературної конверсії монооксиду вуглецю в реактор Р-4 над цинкхроммідним каталізатором.

Суміш водню, діоксиду вуглецю і водяної пари охолоджують потім в теплообміннику до 104 ° С і направляють на очищення від СО2 в абсорбер К-1 гарячим розчином К2СО3.

Діоксид вуглецю видаляють регенерованим розчином карбонату калію в два ступені. На I ступінь для абсорбції основної частини СО2подають більш гарячий розчин К2СО3 в середину абсорбера. Доочищення від СО2 проводять в верхній частині абсорбера, куди підводять охолоджений в теплообміннику до 60 ... 80 ° С розчин К2СО3.

Насичений діоксидом вуглецю розчин К2СО3 подають в турбіну, де тиск його знижують з 2,0 до 0,2 ... 0,4 МПа, а потім - в регенератор К-2. В результаті зниження тиску і додаткового підведення тепла в куб К-2 з розчину десорбується діоксид водню. Регенерований розчин К2СО3 повертають в цикл.

Водневмісний газз абсорбера К-1, підігрітий в теплообміннику до 300°С, спрямовують в реактор метанування Р-5, заповнений нікелевим каталізатором, промотований оксидами Mg і Cr. Після метанування водень охолоджують в теплообміннику і холодильниках до 30 ... 40 ° С і компресорами подають споживачеві.