**РГУ Нефти и Газа им. И.М.Губкина**

**РЕФЕРАТ:**

**«Каталитические и гидрокаталитические**

**процессы переработки нефти»**

### 

### 

### **Выполнил: ст. гр. XT-03-3**

**Хрипушин С.В.**

**Проверила: Коченова А.В.**

**Москва 2003**

**Оглавление:**

ВВЕДЕНИЕ 2

I.КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ 3

1. Назначение процесса 3

2.Режим работы установок. 4

3. Химические основы процесса. 5

4. Сырье и продукты каталитического крекинга. 8

4.1.Сырье. 8

4.2. Продукты каталитического крекинга. 9

5. Катализаторы крекинга. 11

II. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ. 12

1.Назначение процесса. 12

2. Режим работы установок. 12

3.Химические основы процесса. 14

4.Сырье и продукты каталитического риформинга. 17

4.1.Сырье 17

4.2. Продукты каталитического риформинга. 18

5. Катализаторы риформинга. 19

5.1. Характеристика и свойства катализаторов. 19

5.2. Промышленные катализаторы риформинга. 20

5.3. Требования к катализаторам. 20

6. Классификация промышленных процессов. 20

6.1.Типы установок 20

III. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ. 21

1. Назначение процесса. 21

2. Основные параметры процессов. 22

3. Химические основы процесса. 24

4.Разновидности гидрогенизационных процессов 26

5.Катализаторы гидрогенизационных процессов. 28

5.1. Характеристика и свойства катализаторов. 28

Список литературы: 30

## ВВЕДЕНИЕ

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества—основные задачи, по­ставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосер­нистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потре­бовало изменения технологии переработки нефти. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Производство топлив, отвечающих современным требова­ниям, невозможно без применения таких процессов, как каталити­ческий крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация, а в некоторых случаях—гидрокрекинг.

**Каталитический крекинг** представляет собой современный про­цесс превращения высококипящих нефтяных фракций в базовые компоненты высококачественных авиационных и автомобильных бензинов и в средние дистиллятные фракции—газойли. Промыш­ленные процессы основаны на контактировании сырья с активным катализатором в соответствующих условиях, когда 40-50\_вес.% исходного сырья без рециркуляции превращается в бензин и дру­гие легкие продукты. В процессе крекинга на катализаторе обра­зуются углистые отложения, резко снижающие его активность, в данном случае крекирующую способность. Для восстановления активности катализатор регенерируют.Наибольшее распространение получили установки с циркули­рующим катализатором в движущемся потоке и псевдоожиженном, или кипящем, слое.

**Каталитический риформинг**—современный, широко применяе­мый процесс для производства высокооктановых бензинов из низкооктановых.

Риформинг при более низких давлениях в системе и в сочета­нии с экстрактивной перегонкой или экстракцией растворителями позволяет получать ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и высшие), используемые в нефтехимической промышлен­ности. Промышленные процессы каталитического риформинга, при которых выходы риформата достигают 73—90%, основаны на кон­тактировании сырья с активным катализатором, обычно содержа­щим платину.

Для поддержания активности катализатора его периодически регенерируют; регенерацию проводят тем чаще,чем ниже давление в системе. Исключением является процесс платформинга, когда катализатор не регенерируют. Важной особенностью каталити­ческого риформинга является то, что процесс протекает в среде водорода, который выделяется так же, как и в реакциях риформинга; избыток водорода удаляют из системы. Этот водород намного дешевле специально получаемого, и его используют в гидрогенизационных процессах нефтепереработки.

**Гидроочистка** нефтяных дистиллятов является одним из наибо­лее распространенных процессов, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Основной целью гидроочистки нефтяных дистиллятов является уменьшение содержания в них сернистых, азотистых и металлоорганических соединений. При гидроочистке происходит разложение органических веществ, содер­жащих серу и азот. Они реагируют с водородом, циркулирующим в системе, с образованием сероводорода и аммиака, которые уда­ляют из системы.

Промышленные процессы основаны на контактировании неф­тяных дистиллятов с активными катализаторами, в основном алюмокобальтмолибденовыми и алюмоникельмолибденовыми. Процесс протекает в условиях, при которых 95—99 вес.% исходного сырья превращается в очищенный продукт (гидрогенизат). Одновременно образуется незначительное количество бензина. Катализатор периодически регенерируют.

**Алкилирование** представляет собой процесс получения высоко­качественных компонентов авиационных и автомобильных бензинов. В основе процесса лежит взаимодействие парафиновых угле­водородов с олефиновыми с образованием более высококипящего парафинового углеводорода. До недавнего времени промышленное изменение процесса ограничивалось каталитическим алкилированием изобутана бутиленами в присутствии серной или фтористоводородной кислот. В последнее время в промышленных условиях изобутан алкилируют не только бутиленами, но и этиленом, пропиленом и даже амиленами, а иногда и смесью этих олефинов.

**Изомеризация** — процесс превращения низкооктановых пара­финовых углеводородов, преимущественно фракций С5 и С6 или их смесей, в соответствующие изопарафиновые фракции с более высоким октановым числом. На промышленных установках в со­ответствующих условиях можно получать до 97—99,7 объемн.% продуктов изомеризации. Изомеризация протекает в среде водо­рода. Катализатор периодически регенерируют:

Полимеризация—процесс превращения пропилена и бутиленов в жидкие олигомерные продукты, используемые в качестве компо­нентов автомобильных бензинов или сырья для нефтехимических процессов. В зависимости от сырья, катализатора и технологиче­ского режима количество продукта может изменяться в широких пределах.

## I.КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

1. Назначение процесса. Основное назначение каталитического крекинга —получение высокооктановых компонентов бензина. Крекинг осуществляется при 420-550ºС и является процессом каче­ственного изменения сырья, т. е. процессом образования соедине­ний, отличающихся от первоначальных по своим физико-химиче­ским свойствам. В зависимости от сырья и условий процесса выход бензина при крекинге составляет 7—50 вес.% (на сырье). Наряду с бензином образуются и другие продукты—газообразные, жидкие и твердые (кокс). В качестве сырья обычно применяют тяже­лые дистилляты атмосферной или вакуумной перегонки нефти, а также деасфальтизаты и другие продукты.

При каталитическом крекинге тяжёлые нефтяные фракции при 5ООºС в значительной части превращаются в компоненты, выкипающие в пределах температур кипения бензина, и газообразные продукты, которые могут использоваться для производства высо­кооктановых компонентов бензина или как сырье для химических синтезов.

В отличие от термического крекинга, каталитический кре­кинг проводится в специальной аппаратуре с применением специфического оборудования и в присутствии катализаторов.

Главным преимуществом каталитического крекинга перед тер­мическим являет большая ценность получаемых продуктов:меньший выход метана, этана и диенов при более высоком выходе углеводородов С3 и С4 (особенно изобутана), а также ароматиче­ских углеводородов, олефинов с разветвленной цепью и изопарафинов. Антидетонационные свойства бензинов каталитического крекинга значительно выше, чем бензинов термического крекинга.Продукты крекинга имеют сложный состав. Так, при каталитиче­ском крекинге цетана С16Н34 образуются (в вес.%):

Водород, метан, этан и этилен ......... 5

Пропан и пропилен .............. 23

Бутан, изобутан и бутилены .......... 33

Высшие углеводороды, входящие в состав бензина .................... 36

Кокс ...................... 3

Состав продуктов крекинга керосиновых, соляровых и вакуумных дистиллятов, т.е. смесей весьма большого числа разных углеводородов, еще более сложен. Результаты каталитического крекинга углеводородных смесей существенно зависят от условий проведения процесса применяемого катализатора.

Каталитический крекинг в основном используют для производ­ства высокооктановых компонентов автомобильного и авиацион­ного бензина. При получении автомобильного бензина в качестве сырья обычно используются вакуумные дистилляты первичной пе­реработки нефти, а при производстве авиабензина—керосино-соляровые фракции первичной перегонки нефти.

2.Режим работы установок. Каталитический крекинг происходит, как правило, в паровой фазе в системе без притока и отдачи тепла, поэтому его относят к адиабатическим процессам. При адиабатическом процессе внешняя работа полностью затрачивается на изменение внутренней энергии системы.

В зависимости от характеристик перерабатываемого сырья и системы или типа установки, а также от состава и свойств катализатора устанавливается определенный технологический режим. К основным показателям технологического режима установок каталитического крекинга следует отнести температуру, давление, соотношение количества сырья и катализатора, находящегося в зоне крекинга, а также кратность циркуляции катализатора.

Каталитический крекинг проводят в следующих условиях:

Температура, °С

крекинга ....................................450-525

регенерации катализатора …….540-680

Давление, ат

в реакторе ................................... 0,6-1,4

в регенераторе ........... …………0,3—2,1

Рассмотрим основные закономерности процесса.

**Температура**. С повышением температуры увеличивается окта­новое число бензина, возрастает выход газов С1-С3 и олефинов С4 и выше, снижается выход бензина и кокса, но повышается со­отношение бензин: кокс и снижается соотношение выходов легкого и тяжелого газойля.

**Давление.** При повышении давления увеличивается выход парафиновых углеводородов и бензина, снижается выход газов С1-С3, олефинов и ароматических углеводородов. Выход кокса в условиях промышленного процесса от давления практически не зависит.

**Глубина крекинга. Рециркуляция.** Глубину превращения (или глубину крекинга) принято оценивать количеством сырья, превращенного в бензин, газ или кокс. При крекинге в одну ступень (однократный крекинг) глубина превращения равна 45-60%. Примерный выход продуктов при однократном каталитическом крекенге керосина – соляровой фракции прямой перегонки нефти приведен ниже (индекс активности катализатора 28-32):

Глубина крекинга,%..................... ……. 50 60

Выход,вес.%

сухой газ (С3 и легче)………… 5-6,5 7-8,5

бутан – бутиленовая фракция .. 5,5-9 9-10,5

дебутанизированный бензин (к.к.

205 - 210°С) ………………… 31-32 36-38

газойль………………………….. 50 40

кокс………………………………...3 -4,5 4,5-6

Когда хотят достигнуть более глубокого превращения, т.е. получить из сырья больше бензина, подвергают крекингу не только исходное сырье, но и образующиеся в процессе газойлевые фракции. На большинстве промышленных установок каталитическому крекингу подвергают именно смесь исходного сырья с газойлем каталитического крекинга или иногда раздельно свежее сырье и газойлевые фракции. Таким образом газойль возвращается в систему для использования его в качестве вторичного сырья – рециркулятор. В зависимости от того, сколько газойля подвергается каталитическому крекингу, глубина крекинга может достигать 80-90%.

Отношение массы рециркулирующего газойля к массе свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции; оно изменяется от нуля до 2,3 при крекинге с рециркуляцией.

Глубина крекинга возрастает с увеличением коэффициента рециркуляции. Характерно, что выход жидких углеводородов,включая фракцию С3-С4, увеличивается до глубины крекинга 80%, а затем снижается. Если же выделить фракцию С3- С4, то сумма получаемых жидких продуктов по мере увеличения глубины кре­кинга непрерывно снижается, в данном случае до 62,9 объемн.%. По мере увеличения глубины крекинга выход газойля падает, а при 100%-ной глубине крекинга становится равным нулю.

**Объемная скорость**. Отношение объема сырья, подаваемого в реактор за 1 ч, к объему катализатора, находящегося в зоне кре­кинга, называется объемной скоростью. Обычно на одну весовую единицу катализатора, находящегося в зоне крекинга, подается от 0,6 до 2,5 вес. ед. сырья в час. Часто объемную скорость выражают в объемных единицах — объем/ (объем\*ч) или м3/(м3\*ч) и записывают в виде *ч-1*

**Кратность циркуляции катализатора**. В системах каталитиче­ского крекинга с циркулирующим пылевидным или микросферичёским катализатором на 1 т поступающего в реактор сырья вво­дится 7-20 т регенерированного катализатора, а на установках каталитического крекинга, где применяются крупнозернистые ка­тализаторы (частицы диаметром 3—6мм),—от 2 до 5—7 т в за­висимости от конструкции установки. Указанное отношение (7— 20 т/т) называют весовой кратностью циркуляции катализатора. Иногда это соотношение выражают в объемных единицах, тогда оно называется объемной кратностью циркуляции катализатора.

Следует различать кратность циркуляции катализатора по све­жему сырью и по всей загрузке реактора (свежее сырье плюс рециркулят). В последнем случае при одном и том же количестве катализатора кратность циркуляции будет меньше.

**Жесткость крекинга.** Известно, что снижение объемной скорости так.же как и увеличение, кратности циркуляции катализатора, способствует повышению выхода бензина и глубины крекинга. Влияние этих параметров на глубину крекинга можно выразить отношением кратности циркуляции к объемной скорости. Это от­ношение называется фактором жесткости крекинга. Фактор жесткости может быть вычислен по свежему сырью реактора и по суммарной загрузке реактора (свежее сырье плюс рециркулирующий газойль).

**Эффективность крекинга**. Отношение суммарного выхода (в объемных или весовых процентах) дебутанизированного бензина и фракции С4 к глубине крекинга исходного сырья (в объемных или весовых процентах) именуют эффективностью крекинга. Эф­фективность (коэффициент) обычно равна 0,75—0,8, если она была подсчитана на основе весовых процентов.

В результате каталитического крекинга на установках полу­чают до 15 вес.% газа, содержащего водород, аммиак и легкие углеводороды, 30—55 вес.% высокооктанового компонента авто­мобильного бензина (или 27—50 вес.% авиационного бензина), 2—9 вес.% кокса и легкий и тяжелый газойли. Газ после очистки и газофракционирования используется для технологических или бытовых нужд. Компоненты автомобильного (или авиационного) бензина после стабилизации компаундируются с другими компо­нентами и используются в качестве товарных топлив. Легкий газойль используется как компонент дизельного топлива (при необходимости — после гидроочистки) или, вместе с тяжелым газойлем, как сырье для получения сажи или приготовления сортовых мазутов.

3. Химические основы процесса. При каталитическом крекинге протекают реакции расщепления, алкилирования, изомеризации, ароматизации, полимеризации, гидрогенизации и деалкилирования. Некоторые из них являются первичными, но большинство—вто­ричными.

**Крекинг парафинов.** При крекинге парафиновых углеводородов нормального строения доминируют реакции разложения. Продук­ты крекинга состоят главным образом из парафиновых углеводо­родов более низкого молекулярного веса и олефинов. Выход олефинов увеличивается с повышением молекулярного веса сырья. Термическая стабильность парафиновых углеводородов понижается с увеличением молекулярного веса. Тяжелые фракции нефте­продуктов являются менее стабильными и крекируются значительно легче, чем легкие фракции. Наиболее часто разрыв молекул проис­ходит в ее средней части.

Механизм каталитического крекинга—карбоний-ионный. Согласно этому механизму, часть молекул парафинов подвергается термическому расщеплению, а образующиеся олефины присоеди­няют протоны, находящиеся на катализаторе, и превращаются в карбоний-ионы. Карбоний-ионы являются агентами распростране­ния цепной реакции. В результате целого ряда превращений об­разуются парафиновые углеводороды меньшего молекулярного веса, чем исходные, и новые большие карбоний-ионы, которые за­тем расщепляются.

Реакции дегидрогенизации при крекинге высокомолекулярных парафинов играют незначительную роль. Однако процесс дегидро­генизации низкомолекулярных парафинов, особенно газообразных, имеет практическое значение для превращения малоценных газо­образных продуктов в ценные — олефины.

При крекинге парафиновых углеводородов нормального строе­ния протекают и вторичные реакции с образованием ароматиче­ских углеводородов и кокса. Много ароматических углеводоро­дов при каталитической ароматизации получается из парафинов, структура которых допускает образование бензольного кольца.

Изопарафиновые углеводороды крекируются легче. Водорода и метана при этом получается больше, чем при крекинге нормаль­ных парафинов, а углеводородов С3 и С4 (газа) - меньше. Фрак­ции С4, С5 и С6 содержат меньше олефинов вследствие того, что насыщение сильно разветвленных молекул непредельных углево­дородов достигается легче, чем для неразветвленных.

**Крекинг нафтенов.** При крекинге нафтенов одновременно мо­жет происходить отщепление боковых цепей. На первой стадии нафтеновые углеводороды с длинными алкильными цепями пре­вращаются в алкилнафтеновые или алкилароматические углеводо­роды со сравнительно короткими боковыми цепями. Короткие алкильные цепи, особенно метильный и этильный радикалы, тер­мически стабильны и в условиях промышленного каталитического крекинга уже не отщепляются.

Алкильные боковые цепи алкилнафтеновых углеводородов рас­щепляются с образованием парафинов и олефинов, которые вместе с низкомолекулярными моноциклическими нафтеновыми углеводо­родами и деалкилированными ароматическими углеводородами составляют конечные продукты крекинга.

**Крекинг ароматических углеводородов** сопровождается деалкилированием и конденсацией. При деалкилировании алкилароматических углеводородов получаются парафины, олефины и алкил­ароматические углеводороды с более короткими боковыми цепями. Разрыв связи углерод - углерод происходит непосредственно у кольца, но такое деалкилирование не протекает интенсивно, если алкильная цепь содержит менее трех углеродных атомов. Реак­ционная способность углеводородов возрастает с увеличением мо­лекулярного веса, но все же остается значительно меньшей, чем у изомерных моноалкилбензолов. Инициирование каталитиче­ского крекинга алкилароматических углеводородов, так же как и для парафиновых углеводородов, начинается с образования карбоний-иона в результате присоединения протона катализатора. Между молекулами ароматических углеводородов или между ними и олефинами (или другими непредельными углеводородами) про­исходит конденсация. В результате образуются полициклические ароматические углеводороды вплоть до асфальта и кокса, по­этому при переработке сырья со значительным содержанием поли­циклических углеводородов при одинаковой степени превращения образуется значительно больше кокса, чем при переработке сырья, содержащего преимущественно моноциклические аромати­ческие углеводороды.

**Крекинг олефинов**, образующихся в результате расщепления парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а так­же самих олефинов, является вторичной реакцией. Инициирование реакции крекинга, как и других реакций олефинов, происходит в результате образования карбоний-иона. Если этот ион достаточно велик (С6 или больше), то он может расщепляться в (β-положении с образованием олефина и меньшего (первичного) карбоний-иона, а вновь образовавшийся ион, если это возможно, изомеризуется во вторичный или третичный ион. Если же карбоний-ион невелик (С3—С5), он превращается либо в олефин (в результате передачи протона катализатору или нейтральной молекуле олефина), либо в парафин (присоединяя гидрид-ион от нейтральной молекулы).

**Изомеризация олефинов.** При изомеризации олефинов могут происходить миграция двойной связи, скелетная и геометрическая V изомеризация. Возможность изомеризации является важным пре­имуществом каталитического крекинга перед термическим: в ре­зультате изомеризации повышается октановое число бензиновых фракций и увеличивается выход изобутана, имеющего большую ценность как сырье для алкилирования.

**Полимеризация и деполимеризация.** Полимеризация олефинов также является важной реакцией. В сочетании с последующим крекингом полимеризация приводит к образованию олефинов и парафинов. Однако глубокая полимеризация ведет к образованию тяжелых продуктов, которые адсорбируются на катализаторе и разлагаются на кокс и газ. При высоких температурах (600 °С) и низких давлениях может протекать деполимеризация.

**Циклизация и ароматизация.** Вторичной реакцией олефинов, протекающей в более поздних стадиях процесса, является частич­ное их дегидрирование. В результате образуются диены или олефины расщепляются на диены и парафины. Вторичные реакции между олефинами и диенами могут привести к образованию циклопарафинов. Ароматические углеводороды получаются в резуль­тате дегидроциклизации циклоолефинов или нафтеновых углево­дородов, образовавшихся в начальных стадиях процесса.

**Прочие реакции.** Реакцией, возможной в условиях каталити­ческого крекинга, является алкилирование ароматических углево­дородов. Оно нежелательно, так как образующиеся более тяжелые продукты способны алкилироваться дальше или конденсироваться с образованием кокса; при атом уменьшается выход бензина.

Крекинг сложных углеводородов может затрагивать какую-либо часть молекулы независимо от других ее частей. Например, длинные парафиновые цепи нафтеновых и ароматических углево­дородов расщепляются так же, как если бы они были парафино­выми углеводородами с тем же числом атомов углерода в моле­куле. Кольца нафтеновых или ароматических углеводородов не изменяются в том. процессе деалкилирования или расщепления парафиновых боковых цепей. Дегидрогенизация нафтеновых колец обычно происходит после частичного деалкилирования.

Обычно одним из лучших критериев интенсивности побочных реакций является отношение выходой бензина и кокса. Высокое отношение указывает на преобладание желательных реакций, ра­зумеется, при условии, что октановое число бензина высокое. Низ­кое отношение выходов бензина и кокса указывает на интенсивное протекание нежелательных побочных реакций. К желательным ре­акциям относятся изомеризация, гидрирование, циклизация и аро­матизация (неглубокая) олефинов; эти реакции ведут к высокому выходу парафиновых, углеводородов изостроения и ароматических углеводородов, выкипающих в пределах температуры кипения бензина, и высокому отношению изо- и нормальных парафиновых углеводородов. Нежелательные реакции (крекинг, дегидрогенизация и полимеризация олефинов, алкилирование и конденсация ароматических углеводородов) приводят к высоким выходам водорода и кокса, низкому выходу олефинов и к получению сравнительно тяжелых газойлей, при этом выход бензина и его октанового числа снижаются.

##### 4. Сырье и продукты каталитического крекинга.

##### 4.1.Сырье.

Основным сырьем промышленных установок каталитического крекинга являются атмосферные и вакуумные дистилляты первич­ной перегонки нефти. В зависимости от фракционного состава дистиллятное сырье можно отнести к одной из следующих групп.

Первая группа — легкое сырьё. К этой группе относятся дистил­ляты первичной перегонки нефти (керосино-соляровые и вакуум­ные). Средняя температура их кипения составляет 260—280 °С. от­носительная плотность 0,830—0,870, средний молекулярный вес 190—220. Легкие керосино-соляровые дистилляты прямой гонки яв­ляются хорошим сырьем для производства базовых авиационных бензинов, так как дают большие выходы бензинов при малом коксообразовании.

Вторая группа— тяжелое дистиллятное сырье. К этой группе относятся тяжелые соляровые дистилляты, выкипающие при тем­пературах от 300 до 550°С или в несколько более узких пределах, а также сырье вторичного происхождения, получаемое на установках термического крекинга и коксования (флегма термического крекинга и газойль коксования). Их средние молекулярные веса приблизительно в 1,5 раза выше, чем у легких видов сырья, а именно 280—330 вместо 190—220. В противоположность легкому сырью, тяжелое дистиллятное сырье перед направлением в реак­тор или в узел смешения с горячим катализатором в парообраз­ное состояние переводят не целиком. Тяжелые соляровые дистилляты с относительной плотностью 0,880—0,920, как правило, ис­пользуются для производства автомобильных бензинов.

Третья группа — сырье широкого фракционного состава. Это сырье можно рассматривать как смесь дистиллятов первой и вто­рой групп; оно содержит керосиновые и высококипящие соляровые фракции, а также некоторые продукты, получаемые при производ­стве масел и парафинов (экстракты, гачи, петролатумы, легкоплав­кие парафины и др.). Предел выкипания дистиллятов третьей груп­пы 210—550 °С.

Четвертая группа — промежуточное дистиллятное сырье. Оно представляет собой смесь тяжелых керосиновых фракций с легки­ми и средними соляровыми фракциями и имеет пределы выкипания - 250—470 °С. К ним можно отнести также и смеси, перегоняющиеся в более узких пределах, например 300—430 °С. Проме­жуточное сырье используется для получения автомобильных и авиационных ба­зовых бензинов.

Керосиновые и соляровые дистил­ляты, вакуумные дистилляты прямой пе­регонки нефти являются хорошим сырьем для каталитического крекинга. Это же относится и к легкоплавким парафинам (отходам от депарафинизации масел).

Менее ценное сырье—экстракты, получаемые при очистке масляных дистиллятов избирательными растворителями так как они содержат много труднокрекируемых ароматических углеводородов. Во избежание сильного коксообразования экстракты крекируют в смеси с прямогонными соляровыми дистиллятами.

Реже в качестве сырья для каталитического крекинга исполь­зуются нефти и остаточные нефтепродукты (без предварительной очистки).

При каталитическом крекинге дистиллятов прямой гонки образуется больше бензина и меньше кокса, чем при крекинге подобных (по фракционному составу) дистиллятов с установок термического крекинга и коксования. При каталитическом крекинге тяжелых вакуумных дистиллятов, мазутов и других смолистых остатков образуется много кокса. Кроме того, содержащиеся в таком сырье сернистые, азотистые и металлорганические соединения отравляют катализатор. Поэтому высокосмолистые мазуты и тем более гудроны каталитическому крекингу не подвергают.

##### 4.2. Продукты каталитического крекинга.

Количество и качество продуктов каталитического крекинга зависят от характеристики перерабатываемого сырья и катализаторов, а также от режима процесса. На установках каталитического крекинга получают жирный газ, нестабильный бензин, легкий и тяжелый каталитические газойли. Иногда предусмотрен отбор легроина.

**Жирный газ**, получаемый на установках каталитического крекинга характеризуется значительным содержанием углеводородов изостроения, особенно изобутана. Это повышает ценность газа как сырья для дальней шей переработки.

Жирный газ установки каталитического крекинга и бензин для удаления из него растворенных легких газов поступают на абсорбционно-газофракционирующую установку[[1]](#footnote-1). Работа этой установки тесно связана с работой установки каталитического кре­кинга. Связь заключается не только в том, что на абсорбционно-газофракционирующую установку поступают легкие продукты с установки каталитического крекинга, но и в технологической взаимозависимости обеих установок. Так, с увеличением количества газа, образующегося при крекинге, необходимо вводить в работу дополнительный компрессор на абсорбционно-газофракционирующей установке во избежание повышения давления на уста­новке каталитического крекинга. С увеличением температуры конца кипения нестабильного бензина приходится изменять режим бутановой колонны, чтобы не снизить глубину отбора бутан-бути­леновой фракции.

Сухой газ, получаемый после выделения бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фикций, большей частью используется как энергетическое топливо.

**Нестабильный бензин**. При каталитическом крекинге можно вырабатывать высокооктановый автомобильный бензин или сырье для получения базового авиационного бензина путем каталитиче­ской очистки.

При производстве базового авиационного бензина исходным сырьем являются керосиновые и легкие соляровые дистилляты первичной перегонки нефти или их смеси, выкипающие в пределах 240—360 °С. Сначала получают бензин с концом кипения 220-245 °С (так называемый мотобензин). После стабилизации этот бензин поступает на дальнейшую переработку—каталитическую очистку (вторая ступень каталитического крекинга), на которой получают базовый ави.ационный бензин. Последний, в результате каталитической очистки, содержит, по сравнению с автомобиль­ным бензином, значительно меньше олефинов и больше аромати­ческих углеводородов, что соответственно повышает стабильность и октановое число авиационного бензина.

Базовые авиационные бензины в зависимости от свойств пере­рабатываемого сырья и условий процесса имеют октановые числа по моторному методу от 82 до 85, а с добавкой этиловой жидкости(3—4мл на 1 кг бензина)—от 92 до 96.

При производстве автомобильного бензина в качестве исход­ного сырья, как правило, используются дистилляты, полученные при вакуумной перегонке нефти и выкипающие при 300—550°С или в несколько более узких пределах. Получаемые на установках каталитического крекинга автомобильные бензины имеют октано­вые числа по моторному методу 78—82 (без добавки этиловой жидкости), а по исследовательскому методу 88—94 без этиловой жидкости и 95—99 с добавлением 0,8мл ТЭС на 1л.

Нестабильный бензин каталитического крекинга подвергают физической стабилизации с целью удаления растворенных в нем легких углеводородов, имеющих высокое давление насыщенных паров.

Из стабильных бензинов каталитического крекинга приготов­ляют авиационные бензины или используют их как высокооктановые компонента для приготовления автомобильных бензинов разных марок. Компоненты автомобильного бензина ка­талитического крекинга в нормальных условиях хранения доста­точно химически стабильны.

**Автомобильные бензины** представляют собой, как правило, смеси многих компонентов. Среди них есть фракции, полученные в разных процессах, в том числе и высокооктановые продукты каталитического крекинга. В зависимости от марки бензина состав компонентов может колебаться в широких пределах. Так же, как и при приготовлении авиационных бензинов, в пределах, разре­шенных стандартом, к автомобильным бензинам (кроме бензина А-72) допускается добавление этиловой жидкости.

Для обеспечения нормальной работы более экономичных дви­гателей с высокими степенями сжатия все больше вырабатывается высококачественных автомобильных бензинов АИ-93 и АИ-98. Эти бензины имеют октановые числа по исследовательскому методу со­ответственно 93 и 98 пунктов; максимально допустимая концентра­ция тетраэтилсвинца в бензинах не должна превышать 0,82 г на 1 кг бензина, температура конца кипения их не должна быть выше 195°С. Бензины АИ-93 и АИ-98 обладают хорошей стабильностью, что позволяет хранить их длительное время.

**Легкий газойль.** Легкий каталитический газойль (дистиллят с н. к. 175—200 °С и к. к. 320—350 °С) по сравнению с товарными дизельными фракциями имеет более низкое цетановое число и повышенное содержание серы. Цетановое число легкого каталити­ческого газойля, полученного из легких соляровых дистиллятов па­рафинового оснований, составляет 45—56, из нафтеноароматических дистиллятов—25—35. При крекинге более тяжелого сырья цетановое число легкого газойля несколько выше, что объясняется меньшей глубиной превращения. Цетановые числа с повышением температуры крекинга снижаются. Легкие каталитические газойли содержат непредельные углеводороды и значительные количества .(28—55%) ароматических углеводородов. Температура застыва­ния этих газойлей ниже, чем температура застывания сырья, из которого они вырабатываются.

На качество легкого газойля влияет не только состав сырья, но и катализатор и технологический режим. С повышением температуры выход легкого каталитического газойля и его цетановое число уменьшаются, а содержание ароматических углеводородов в нем повышается. Понижение объемной скорости, сопровождаю­щееся углублением крекинга сырья, приводит к тем же результа­там. При крекинге с рециркуляцией выход легкого газойля сни­жается (в большинстве случаев он подается на рециркуляцию), уменьшает его цетановое число и возрастает содержание в нем ароматических углеводородов.

Легкие каталитические газойли используются в качестве ком­понентов дизельного топлива в том случае, если смешиваемые компоненты дизельного топлива, получаемые при первичной пере­гонке нефти, имеют запас (превышение) по цетановому числу и содержат серы в количестве ниже нормы. В других случаях легкий газойль используют лишь в качестве сырья (или его компонента) для получения сажи (взамен зеленого масла) или в качестве разбавителя при получении мазутов. Возможно и комбинирован­ное использование легкого газойля, В этом случае его подвер­гают экстракции одним из растворителей, применяемых в произ­водстве масел селективным методом. Легкий газойль, частично освобожденный от ароматических углеводородов, после отгонки растворителя (рафинат) имеет более высокое цетановое число, чем до экстракции, и может быть использован в качестве дизель­ного топлива; нижний слой, содержащий большую часть арома­тических углеводородов, также после отгонки растворителя (экс­тракт) может быть использован в качестве сырья для получения высококачественной сажи.

**Тяжелый газойль**. Тяжелый газойль является остаточным про­дуктом каталитического крекинга. Качество его зависит от тех­нологических факторов и характеристик сырья, а также от качества легкого газойля. Тяжелый газойль может быть загрязнен катализаторной пылью; содержание серы в нем обычно выше чем в сырье каталитического крекинга. Тяжелый газойль используют либо при приготовлении мазутов, либо в качестве сырья для тер­мического крекинга и коксования. В последнее время его исполь­зует как сырье для производства сажи.

##### 5. Катализаторы крекинга.

Реакции каталитического крекинга протекают на поверхности катализатора. Направление реакций зависит от свойств катали­затора, сырья и условий крекинга. В результате крекинга на по­верхности катализатора отлагается кокс, поэтому важной особен­ностью каталитического крекинга является необходимость частой регенерации катализатора (выжигание кокса).

Для каталитического крекинга применяются алюмосиликатные катализаторы. Это природные или искусственно полученные твер­дые высокопористые вещества с сильно развитой внутренней по­верхностью.

В заводской практике применяют алюмосиликатные активиро­ванные природные глины и синтетические алюмосиликатные ката­лизаторы в виде порошков, микросферических частиц диаметром 0,04—0,06 мм или таблеток и шариков размером 3—6мм. В массе катализатор представляет собой сыпучий материал, который можно легко транспортировать Потоком воздуха или углеводородных паров.

На установках крекинга применяются следующие алюмосили­катные катализаторы.

1. Синтетические пылевидные катализаторы с частицами раз­меров 1—150 мк.

2. Природные микросферические или пылевидные катализа­торы, приготовляемые из природных глин (бентониты, бокситы и некоторые другие) кислотной и термической обработкой или только термической обработкой. Размеры частиц те же, что указаны в п. 1. По сравнению с синтетическими, природные катализаторы ме­нее термостойки и имеют пониженную активность.

3. Микросферический формованный синтетический катализатор с частицами размером 10-150 мк. По сравнению с пылевидным, микросферический катализатор при циркуляции меньше измель­чается и в меньшей степени вызывает абразивный износ аппара­туры и катализаторопроводов. Удельный расход его ниже, чем расход пылевидного катализатора.

4. Синтетический катализатор в виде стекловидных шариков диаметром 3—6 мм.

5. Природные и синтетические катализаторы с частицами раз­мером 3—4мм искаженной цилиндрической. формы. Их часто на­зывают таблетированными, они характеризуются меньшей прочностью, чем шариковые, и используются преимущественно на установках с неподвижным катализатором.

Указанные выше 5 типов катализаторов являются аморф­ными.

6. Синтетические кристаллические цеолитсодержащие катали­заторы, содержащие окись хрома (что способствует лучшей реге­нерации), а также окиси, редкоземельных металлов (улучшающие селективность катализатора и увеличивающие выход бензина с некоторым улучшением его свойств). Они вырабатываются гранулированными—для установок с нисходящим потоком ка­тализатора — и микросферическими — для установок в кипящем слое.

## II. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ.

1.Назначение процесса. В настоящее время каталитический риформинг стал одним из-ведущих процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.С его помощью удается улучшать качество бензиновых фракций и получать ароматические углеводороды) особенно из сернистых и высокосернистых нефтей. В последнее время были разработаны процессы каталитического риформинга для получения топливного газа из легких углеводородов. Возможность выработки столь разнообразных продуктов привела к использованию в качестве сырья не только бензиновых фракций прямой перегонки нефти, но и других нефтепродуктов.

До массового внедрения каталитического риформинга применялся термический риформинг и комбинированный процесс легкого крекинга тяжелого сырья (мазута, полугудрона и гудрона) и термического риформинга бензина прямой перегонки. В дальнейшем термический риформинг прекратил свое существование ввиду низких технико-экономических показателей по сравнению с каталитическим. При термическом риформинге выход бензина на 20—27% меньше и октановое число его на 5—7 пунктов ниже, чем при каталитическом риформинге. Кроме того, бензин термического риформинга нестабилен.

Процесс каталитического риформинга осуществляют при сравнительно высокой температуре и среднем давлении, в среде водородсодержащего газа. Каталитический риформинг проходит в среде газа с большим содержанием водорода (70—80 объемн. %). Это позволяет повысить температуру процесса, не допуская глубокого распада углеводородов и значительного коксообразования. В ре­зультате увеличиваются скорость дегидрирования нафтеновых уг­леводородов и скорости дегидроциклизации и изомеризации пара­финовых углеводородов. В зависимости от назначения процесса, режима и катализатора в значительных пределах изменяются выход и качество получаемых продуктов. Однако общим для боль­шинства систем каталитического риформинга является образова­ние ароматических углеводородов и водородсодержащего газа.

Назначение процесса каталитического риформинга, а также требования, предъявляемые к целевому продукту, требуют гибкой в эксплуатации установки. Необходимое качество продукта дости­гается путем подбора сырья, катализатора и технологического ре­жима.

Получаемый в процессе каталитического риформинга водородсодержащий газ значительно дешевле специально получаемого во­дорода; его используют в других процессах нефтепереработки, та­ких, как гидроочистка и гидрокрекинг. При каталитическом риформинге сырья со значительным содержанием серы или бензинов вторичного происхождения, в которых есть непредельные углево­дороды, катализатор быстро отравляется. Поэтому такое сырье перед каталитическим риформингом целесообразно подвергать гидроочистке. Это способствует большей продолжительности рабо­ты катализатора без регенерации и улучшает технико-экономиче­ские показатели работы установки.

2. Режим работы установок. На рисунке показана принципиальная схема установки каталитического риформинга. Рассмотрим режим работы отдельных ее узлов.

Перед каталитическим риформингом сырье подвергают гид­роочистке рециркулирующим водородсодержащим газом. После гидроочистки продукты поступают в отпарную колонну 3*.* С верха ее выводятся сероводород и водяные пары, а с низа — гидрогенизат. Гидрогенизат вместе с рециркулирующим водородсодержащим газом нагревается в змеевиках печи 5и поступает в реакторы 6каталитического риформинга. Продукты, выходящие из зоны реак­ции, охлаждаются и разделяются в сепараторе 2на газовую и жидкую фазы. Жидкие продукты фракционируют с целью получе­ния компонента автомобильного бензина с заданным давлением насыщенных паров или других продуктов (например, сжиженного нефтяного газа, ароматических углеводородов и т. д.). Богатый во­дородом газ направляют на рециркуляцию, а избыток его выводят из системы и используют в других процессах.

Рассмотрим влияние давления, температуры и других факто­ров на результаты каталитического риформинга.

**Давление.**Высокое давление способствует более\_длительной работе катализатора; частично это происходит вследствие того, что закоксовывание катализатора (в особенности платины) и чувст­вительность его к отравлению сернистыми и другими ядами зна­чительно уменьшаются с повышением давления. Повышение дав­ления увеличивает скорость реакций гидрокрекинга и деалкилирования, при этом равновесие сдвигается в сторону образования парафинов. Снижение рабочего, а следовательно, и парциального давления водорода способствует увеличению степени ароматизации пара­финовых и нафтеновых углеводородов.

 Рис.Принципиальная технологич. схема установки кат. риформинга.

**Температура.**Применительно к каталитическому риформингу повышение температуры способствует образованию ароматических углеводородов и препятствует протеканию обратной реакции, а также превращению некоторых изомеров нафтеновых углеводо­родов в парафиновые, которые легче подвергаются гидрокрекингу, С повышением температуры в процессе каталитического риформинга уменьшается выход стабильного бензина и снижается концентрация водорода в циркулирующем газе. Это объясняется тем, что при более высоких температурах увеличивается роль гидрокрекинга. С увеличением температуры возрастает выход бо­лее легких углеводородов — пропана, н-бутана и изобутана (очевидно, это происходит за счет усиления реакций гидрокрекинга углеводородов, как содержащихся в сырье, так и вновь обра­зующихся в процессе каталитического риформинга). Увеличивает­ся также содержание ароматических углеводородов в бензине и возрастает его октановое число. В результате увеличивается обра­зование водорода и давление насыщенных паров бензина, воз­растает и содержание в нем фракций, выкипающих до 100 °С.

**Объемная скорость***.* Объемную скорость можно повысить, увеличив расход свежего сырья или умень­шив загрузку катализатора в реак­торы. В результате уменьшается время контакта реагирующих и про­межуточных продуктов с катализа­тором. С повышением объемной скорости увеличивается выход ста­бильного продукта и содержание во­дорода в циркулирующем газе, сни­жается выход водорода и легких углеводородов и, что особенно важ­но, уменьшается выход ароматических углеводородов. Таким обра­зом, с повышением объемной скорости ресурсы ароматических, углеводородов при каталитическом риформинге снижаются, а выход бензина, хотя и увеличивается, но октановое число его стано­вится меньше; давление насыщенных паров бензина и содержание в нем ароматических углеводородов и фракций, выкипающих до 100 °С, также уменьшаются.

С увеличением объемной скорости преобладающую роль в про­цессе начинают играть реакции, протекающие быстрее: дегидри­рование нафтеновых углеводородов, гидрокрекинг тяжелых пара­финовых углеводородов и изомеризация углеводородов С4 и С5. Что же касается реакций, требующих большого времени (дегидроциклизации, деалкилирования и гидрокрекинга легких углеводоро­дов), их роль снижается.

**Соотношение циркулирующий водородсодержащий газ: сырье**можно регулировать в широких пределах. Нижний предел опре­деляется минимально допустимым количеством газа, подавае­мого для поддержания заданного парциального давления во­дорода, а верхний — мощностью газокомпрессорного оборудо­вания.

Увеличение соотношения водородсодержащий газ: сырье про­является в двух противоположных направлениях. Повышение пар­циального давления водорода подавляет реакции дегидрирования, но, с другой стороны, увеличение количества газа, циркулирую­щего через реактор, уменьшает падение в них температуры, в ре­зультате чего средняя температура катализатора повышается, и скорость протекающих реакций увеличивается. Влияние второго фактора — повышения температуры катализатора — преобладает. Для поддержания постоянного октанового числа риформинг-бензина, вероятно, необходимо снизить температуру на входе в реак­тор.

**Жесткость процесса**. В последнее время в теории и практике каталитического ри­форминга стали пользоваться понятием «жесткость». Жестким на­зывают режим, обеспечивающий получение бензина с определен­ными свойствами (с определенным октановым числом, причем более высокому числу соответствует более жесткий режим ката­литического риформинга).

В зависимости от жесткости риформинга октановое число бен­зина можно довести до 93—102 по исследовательскому методу без ТЭС. Чем выше октановое число, тем больше содержится в бен­зине ароматических углеводородов. В зависимости от исходного сырья это достигается за счет не только повышения температуры, но и путем изменения давления. Обычно в сырье много парафино­вых углеводородов и получение бензинов с повышенными окта­новыми числами обусловлено повышением температуры и высо­кого давления. При риформинге высококачественного (с относи­тельно большим содержанием нафтеновых углеводородов), но сравнительно редко встречающегося сырья тот же результат до­стигается при давлении около 25 *ат* и при несколько более высо­кой температуре.

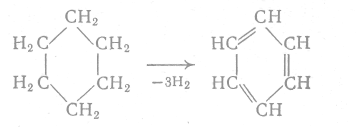
Наибольшее практическое значение приобрели процессы ката­литического риформинга на катализаторах, содержащих платину. Такие процессы осуществляются в среде водородсодержащего газа (70—90 объемн.% водорода) при следующих условиях: 470—530 °С, 10—40 ат, объемная скорость 1—Зч-1, соотношение циркулирую­щий водородсодержащий газ : сырье = 600—1800м3/м3*.*

3.Химические основы процесса.Вначале 20 в. Н. Д. Белинский показал, что на платиновом и палладиевых катализаторах можно без побочных реакций проводить каталитическую дегидрогениза­цию (дегидрирование) шестичленных нафтеновых углеводородов с образованием ароматических углеводородов. Дегидрогениза­цию нафтеновых углеводородов при воздействии окислов металлов наблюдали в 1911 г. В. Н. Ипатьев с Н. Довлевичем и в 1932 г. В. Лозье и Дж. Воген.

В 1936 г. одновременно в трех лабораториях Советского Союза была открыта реакция дегидроциклизации парафиновых углеводо­родов в ароматические. Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер осу­ществили эту реакцию при 450—470 °С на окиси хрома, В. И. Каржев, М. Г. Северьянов и А. Н. Снова— при 500— 550 °С на медь-хромовом катализаторе, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ осуществили дегидроциклизацию парафиновых уг­леводородов с применением платины на активированном угле при 304—310 °С. В дальнейших работах Б. А. Казанского с сотр. была показана возможность дегидроциклизации н-гексана в бензол с применением алюмохромокалиевого катализатора. Указанные исследования, положившие научные основы процесса каталитиче­ского риформинга, позволили разрабо­тать и осуществить ряд пе­риодических и непрерывных процессов каталитического рифор­минга.

Ниже рассмотрены основные реакции, протекающие при ката­литическом риформинге.

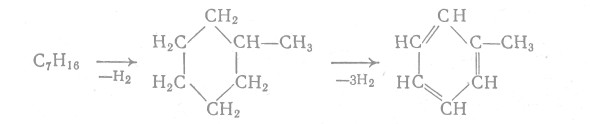
**Дегидрирование нафтенов**с образованием ароматических угле­водородов можно показать на следующем примере:



Реакция дегидрирования нафтенов играет весьма важную роль в повышении октанового числа бензина за счет образования ароматических углеводородов. Из нафтеновых углеводородов наи­более полно и быстро протекает дегидрирование шестичленных циклов.

Исходные нафтеновые углеводороды, содержащиеся в бензине, имеют октановые числа 65—80 пунктов по исследовательскому ме­тоду. При высоком содержании нафтеновых углеводородов в сырье резко увеличивается выход ароматических углеводородов, напри­мер выход бензола — на 30—40%. Увеличение октанового числа бензина во многом зависит от содержания в нем непревращенных парафиновых углеводородов, так как именно они значительно сни­жают октановое число. Вот почему дегидрирование нафтеновых углеводородов должно сопровождаться одновременным протека­нием других реакций — только в этом случае можно достигнуть высокой эффективности каталитического риформинга.

При процессах каталитического риформинга протекают также реакции **дегидрирования парафиновых углеводородов**до олефинов, но это мало повышает октановое число бензина и снижает его стабильность при хранении. Реакция дополнительно усложняется тем, что разрыв связей углерод — углерод протекает в большей степени, чем разрыв связей углерод — водород. Кроме того, при температурах, необходимых для протекания дегидрирования пара­финов, одновременно идет и циклизация этих углеводородов. По­этому при дегидрировании парафиновых углеводородов часто вна­чале образуются нафтеновые (циклические) углеводороды, кото­рые потом превращаются в ароматические:



Иногда эти две стадии объединяют вместе, и тогда реакция но­сит название дегидроциклизации. Следует отметить, что дегидрирование парафинов (с образованием олефинов) протекает при более высокой температуре, чем дегидроциклизация.

В результате **гидрокрекинга высокомолекулярных парафинов**образуются два или несколько углеводородов с более низким молекулярным весом, например



поэтому иногда реакцию называют деструктивным гидрированием. Реакция гидрокрекинга высокомолекулярных углеводородов с об­разованием углеводородов меньшего молекулярного веса (наряду с гидрированием и дегидроциклизацией) может играть важную роль в повышении октанового числа бензина риформинга. Реак­ции гидрокрекинга, вероятно, протекают за счет передачи гидрид-ного иона катализатору с образованием карбоний-иона, последую­щее расщепление которого дает олефиновый углеводород и новый карбоний-ион. Положительное значение гидрокрекинга заклю­чается в образовании низкокипящих жидких углеводородов с бо­лее высоким октановым числом и меньшей плотностью, чем исход­ное сырье.

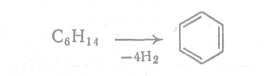
Катализатор оказывает большое влияние на реакцию гидро­крекинга. Характер реакции можно изменять соответствующим выбором катализатора. В качестве примера можно отметить, что при гидрировании парафиновых углеводородов нормального строе­ния в присутствии никеля на алюмосиликате протекает не только гидрокрекинг, но и изомеризация. Если водород заменить азотом, то изомеризация не протекает.

**Изомеризация н-парафинов,**протекающая при риформинге, приводит к образованию разветвленных углеводородов:



Следует отметить, что пентановые и гексановые фракции прямогонного бензина и без риформинга имеют сравнительно высо­кое октановое число. Изомеризация нормальных парафинов С7—С10 теоретически должна дать значительное повышение октановых чи­сел, но практически в существующих условиях каталитического риформинга эта реакция не протекает. Вместо нее указанные уг­леводороды вступают в реакции гидрирования и гидрокрекинга. Поэтому реакция изомеризации играет при процессах каталитиче­ского риформинга лишь подсобную роль. Например, ароматизация замещенных пятичленных нафтенов основывается, как указыва­лось выше, на способности катализатора изомеризовать эти нафтены в шестичленные, которые наиболее легко дегидрируются до ароматических углеводородов.

**Дегидроциклизацию парафинов**можно показать и на следую­щем примере



т. е. из одной молекулы н-гексана образуются одна молекула бен­зола и четыре молекулы водорода, и общий объем образовавшихся продуктов в 5 раз превышает объем непревращенного н-гексана. Дегидроциклизация парафинов с образованием ароматических углеводородов стала одной из важнейших реакций каталитического риформинга.

Каталитическая дегидроциклизация парафинов протекает с предпочтительным образованием гомологов бензола с макси­мальным числом метильных заместителей в ядре, которое допус­кается строением исходного углеводорода. При увеличении молекулярного веса парафиновых углеводородов реакция дегидроциклизации облег­чается .

Возможные пути перехода от парафиновых углеводородов к ароматическим можно выразить следующей схемой;

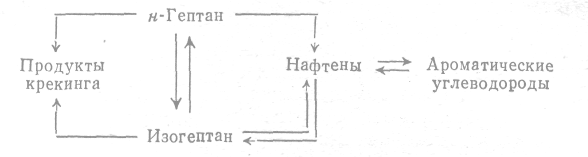


Каталитическая дегидроциклизация парафиновых углеводоро­дов осуществляется в присутствии эффективного катализатора. В настоящее время изучено большое количество катализаторов. Наибольшее применение имеют окиси хрома и молиб­дена на носителях в присутствии добавок (платина, палладий, це­рий и кобальт). Установлено, что дегидроциклизация на алюмохромовом катализаторе в значительной степени подвержена влия­нию давления: при низких давлениях степень превращения сырья повышается. В противоположность этому, на алюмомолибденовых катализаторах степени превращения при высоких и низких давле­ниях примерно одинаковы.

В присутствии платинового катализатора возможны два меха­низма дегидроциклизации: 1) непосредственное образование аро­матических углеводородов из парафинов и 2) образование шести-членных нафтенов с их последующей дегидрогенизацией. В присут­ствии окисных катализаторов парафиновые углеводороды могут превращаться в ароматические углеводороды и через олефины. В последнее время Б. А. Казанский с сотр. разработал и ре­комендовал алюмохромокалиевый катализатор для реакций де­гидрирования и дегидроциклизации различных углеводородов. Ис­пытания этого катализатора на лабораторных и пилотных уста­новках показали его высокие качества.

Процесс дегидроциклизации н-парафинов обладает рядом пре­имуществ и в сочетании с процессом риформинга может быть успешно использован в про­мышленности. Выход бензола в этом процессе в 2—3 раза превосходит его выход при ри­форминге.

**Реакции ароматических углеводородов.**При каталитическом риформинге некоторая часть ароматических углеводородов (со­держащихся в сырье и образующихся в процессе риформинга) разлагается. В жестких условиях процесса парафины нормального строения превращаются в ароматические углеводороды, но в ре­зультате дегидроциклизации средний молекулярный вес образую­щихся ароматических углеводородов оказывается меньше, чем у ароматических углеводородов, получаемых в мягких условиях. Уменьшение содержания ароматических углеводородов C9—С10 и выше при большой жесткости режима объясняется, вероятно, от­щеплением боковых цепей и даже разрывом бензольного ядра. Примерная схема процессов, происходящих при каталитическом риформинге, следующая (на примере н-гептана):



Подбирая условия процесса, можно регулировать протекание указанных выше реакций. Получаемый при каталитическом ри­форминге бензин является смесью ароматических углеводородов с изопарафиновыми и вследствие этого обладает высокими анти­детонационными свойствами. Он очень стабилен и почти не содер­жит серы.

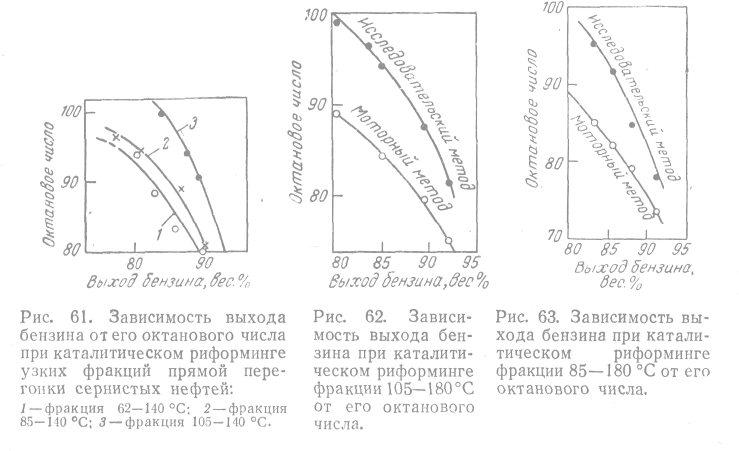
##### 4.Сырье и продукты каталитического риформинга.

##### 4.1.Сырье

В качестве сырья для каталитического риформинга обычно ис­пользуют бензиновые фракции первичной перегонки нефтей. Пре­делы выкипания этих фракций колеблются в широком интерва­ле— от 60 до 210°С. Для получения ароматических углеводоро­дов в большей части используют фракции, выкипающие при 60— 105 или при 60—140°С, а для получения высокооктановых автомо­бильных бензинов — фракции 85—180 °С. Иногда широкую фрак­цию, выделяемую на установке первичной перегонки нефти, до­полнительно разгоняют на более узкие фракции на установках вторичной перегонки.

На рис. 61 показана зависимость октанового числа бензина от его выхода при каталитическом риформинге различных фракций (62—140, 85—140 и 105—140°С), полученных при первичной пере­гонке сернистых нефтей. С утяжелением сырья в пределах 85— 140 °С уменьшается содержание ароматических углеводородов и несколько снижается октановое число бензинов. Важно подчерк­нуть, что между выходом бензина при риформинге и его октано­вым числом существует определенная зависимость — с повышением октанового числа (независимо от метода определения) выход бензи­на уменьшается. Эта же зависимость подтверждается данными приведенными на рис. 62 и 63. Сопоставление результатов рифор-минга фракций 85—140 °С (при 20 *ат)* и 140—180 °С (при 40 *ат)* с результатами риформинга широкой фракции 85—180 °С при 20 *ат* показывает, что в случае риформинга фракции 85—180 °С выход бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) возрастает на 2—2,5%.

Однако раздельный риформинг бензиновых фракций имеет не­которые преимущества: большая продолжительность работы ката­лизатора без регенерации, лучшая маневренность в работе и т. д. Поэтому выбор того или иного варианта получения высокооктано­вого бензина определяется с учетом конкретных условий работы нефтеперерабатывающего завода. Весьма важно учитывать воз­можность и целесообразность получения ароматических углеводо­родов.



##### 4.2. Продукты каталитического риформинга.

В процессе каталитического риформинга образуются газы и жидкие продукты (риформат). Риформат можно использовать как высокооктановый компонент автомобильных и авиационных бен­зинов или направлять на выделение ароматических углеводородов, а газ, образующийся при риформинге, подвергают разделению.

Высвобождаемый при этом водород частично используют для пополнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа и для гидроочистки исходного сырья (если она есть), но большую же часть водорода с установки выводят.

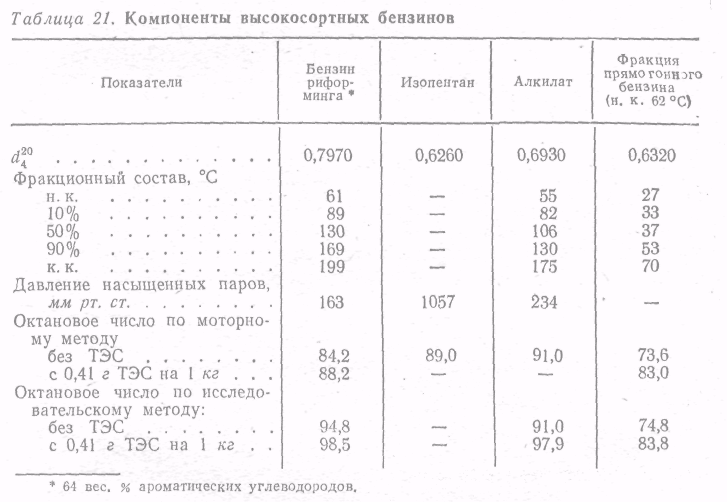
Такой водород значительно дешевле специально получаемого. Именно этим объясняется его широкое применение в процессах, потребляющих водород, особенно при гидроочистке нефтяных дис­тиллятов..

Кроме водородсодержащего газа из газов каталитического ри­форминга выделяют сухой газ (C1—С2или С1—С3) и сжиженные газы (Сз—С4); в результате получают стабильный дебутанизированный бензин.

В ряде случаев на установке (в стабилизационной ее секции) получают стабильный бензин с заданным давлением насыщенных паров. Это имеет значение для производства высокооктановых компонентов автомобильного или авиационного бензина. Для по­лучения товарных автомобильных бензинов бензин риформинга смешивают с другими компонентами (компаундируют). Смешение вызвано тем, что бензины каталитического риформинга содержат 60—70% ароматических углеводородов и имеют утяжеленный со­став, поэтому в чистом виде они непригодны для использования. В качестве компаундирующих компонентов могут применяться легкие бензиновые фракции (н. к. 62 °С) прямой перегонки нефти, изомеризаты и алкилаты. Поэтому для увеличения производства высокооктановых топлив на основе бензинов риформинга не­обходимо расширять производства высокооктановых изопарафиновых компонентов. В табл. 21 приведены данные о составе высокооктановых автомобильных бензинов, полученных компаундиро­ванием соответствующих фракций каталитического риформинга и изопарафиновых компонентов.

Для получения автомобильного бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) риформинг-бензин должен иметь октановое число на 2—3 пункта больше. Это компенсирует уменьшение октанового числа бензина при разбавлении его изопарафиновыми компонентами.

С увеличением количества изокомпонента чувствительность бен­зина (разница в его октановых числах по исследовательскому и моторному методам) снижается, так как октановые числа чистых изопарафиновых углеводородов по моторному и исследователь­скому методам практически совпадают



Было установлено, что подвергать изомеризации н-гексан, вы­деленный из рафината каталитического риформинга, нецелесооб­разно. Лучше получать изокомпонент из пентановой фракции бен­зина прямой перегонки нефти и выделять изогексановую фракцию из рафината каталитического риформинга.

##### 5. Катализаторы риформинга.

##### 5.1. Характеристика и свойства катализаторов.

Катализаторы риформинга обычно обладают двумя функциями: кислотной и дегидрирующей. В качестве катализаторов обычно используют платину на окиси алюминия. Кислотные свойства ка­тализатора определяют его крекирующую и изомеризующую активность. Кислотность имеет особенно большое влияние при пе­реработке сырья с большим содержанием парафиновых углеводо­родов: инициирование кислотными катализаторами реакций гид­рокрекинга парафинов и изомеризации пятичленных нафтенов в шестичленные с последующей их дегидрогенизацией и дегидроциклизацией (в результате дегидрирующей способности катализа­тора) ведет к образованию ароматических углеводородов.

Платиновый компонент катализатора обладает дегидрирующей функцией. Он ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и, следовательно, способствует образованию ароматических углеводо­родов и непрерывному гидрированию и удалению промежуточных продуктов, способствующих коксообразованию. Содержание пла­тины обычно составляет 0,3—0,65 вес.%; при снижении этой вели­чины уменьшается устойчивость катализатора против ядов. Но и чрезмерное содержание металла нежелательно: при повышении концентрации платины усиливаются реакции деметилирования и расщепления нафтеновых углеводородов. Другим фактором, огра­ничивающим содержание платины в катализаторе, является ее вы­сокая стоимость.

Таким образом, кислотная функция катализатора необходима для протекания реакций гидрокрекинга и изомеризации, а дегид­рирующая— для процессов дегидрирования. Сочетание этих двух функций определяет качество бифункционального катализа­тора риформинга.

5.2. Промышленные катализаторы риформинга.В промышленности применяются следующие катализаторы: платиновые (носители— окись алюминия, промотированная фтором или хлором, алю­мосиликат, цеолит и др.); палладиевые (носители те же, что и для платины); сернистый вольфрамоникелевый; окисный алюмомолиб-деновый (~ 10% окиси молибдена на окиси алюминия); алюмо-хромовый (32% окиси хрома и 68% окиси алюминия); алюмо-кобальтмолибденовый (молибдат кобальта на носителе — окиси алюминия, стабилизированной кремнеземом). Наиболее широкое применение нашли алюмоплатиновые катализаторы. В последнее время в состав катализаторов с платиной и палладием стали вво­дить редкоземельные элементы. Некоторое распространение полу­чили также цеолитсодержащие катализаторы.

5.3. Требования к катализаторам. Катализаторы рифор­минга должны обладать высокой активностью в реакциях арома­тизации; достаточной активностью в реакциях изомеризации пара­финов; умеренной или низкой активностью в реакциях гидрокре­кинга; высокой селективностью (показателем которой может слу­жить выход риформата при заданном октановом числе или задан­ном выходе ароматических углеводородов); высокой активностью гидрирования продуктов уплотнения; термической устойчивостью и возможностью восстановления активности путем регенерации непосредственно в реакторах; устойчивостью к действию сернистых и азотистых соединений, кислорода, влаги, солей тяжелых метал­лов и других примесей; стабильностью (способностью сохранять первоначальную активность в течение продолжительного срока ра­боты); невысокой стоимостью.

6. Классификация промышленных процессов.Промышленные процессы каталитического риформинга часто подразделяют на процессы на платиновых катализаторах и на катализаторах, не содержащих драгоценный металл.

Процессы каталитического риформинга можно классифициро­вать и по способу регенерации катализатора: без регенерации и с регенерацией. Регенеративные процессы в свою очередь можно раз­делить на процессы с непрерывной и периодической регенерацией катализатора; при такой классификации процессы характери­зуются еще и состоянием катализатора. Неподвижный (стационар­ный) слой характерен для процессов с периодической регенера­цией, а движущийся — для процессов с непрерывной регенерацией. Процессы с периодической регенерацией подразделяются на про­цессы с межрегенерационным периодом более 50 и менее 50 дней.

##### 6.1.Типы установок

Реакции, протекающие при каталитическом риформинге, за исключением изомеризации, идут с поглощением тепла, поэтому в условиях промышленных установок проблема подвода тепла имеет исключительное значение. Первой установкой риформинга была установка гидроформинг на неподвижном алюмомолибденовом катализаторе (40-е годы), Процесс был разработан для получения толуола высокой чистоты, предназначенного для нитрования. После окончания второй миро­вой войны значительная часть установок риформинга была переве­дена на производство автомобильного бензина.

Промышленное применение платиновых катализаторов для риформинга началось с процесса платформинга (1949 г.). В даль­нейшем было разработано много других типов установок катали­тического риформинга.

Примером нерегенеративного каталитического риформинга мо­жет служить платформинг — процесс, осуществляемый в адиабати­ческом режиме на платиновом катализаторе. Сырье смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом и, пройдя через теп­лообменники, поступает в печь. Тепло для реакции, протекающей в первом (головном) реакторе, подводится в первом змеевике печи промежуточного нагрева, что позволяет регулировать температуру потока на входе во второй реактор. Тепло, затрачиваемое на про­текание эндотермических реакций во втором реакторе, подводится во втором змеевике печи промежуточного нагрева и т. д. Продукты реакции, выходящие из последнего реактора, через теплообменник поступают в холодильник, а затем в сепаратор. Часть газа, отде­лившаяся в сепараторе, возвращается в систему, а избыток выво­дится из системы. Жидкий продукт из сепаратора направляется в стабилизационную колонну

Примером каталитического риформинга с периодической реге­нерацией (продолжительность работы катализатора менее 50 дней) может служить процесс ультраформинга.Сырье с циркулирующим газом нагревается и проходит последовательно через пять реакторов, работающих в адиабатическом режиме, обеспечиваемом промежуточным нагревом сырья в печах. Имеется и резервный реактор, ко­торый включают в схему на период проведения ре­генерации в любом из остальных пяти реакторов.

## III. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ.

1. Назначение процесса. Как известно, недостатком крекинга яв­ляется образование кокса, что обусловливает значительное умень­шение выхода крекинг-бензина. Для устранения коксообразования при крекинге необходим ввод водорода, восполняющего убыль из-за разложения легких продуктов, богатых водородом. Поэтому логическим продолжением обычного крекинга является крекинг в присутствии водорода. Промышленные процессы такого типа име­нуются гидрогенизационными.

Гидрогенизация есть совокупность реакций присоединения водо­рода, протекающих под влиянием катализаторов в соответствую­щих условиях. Процессы гидрогенизации при нормальном давле­нии не нашли применения в нефтяной промышленности, так как они требуют очень «нежных» катализаторов (легко отравляемых сернистыми и другими вредными соединениями, всегда присут­ствующими в нефтепродуктах). При высокой температуре повы­шенное давление водорода не только предохраняет ароматические углеводороды от конденсации, но также способствует разложению нежелательных высококонденсированных ароматических углево­дородов.

Гидрогенизационные процессы, применяемые в нефтяной про­мышленности, протекают в присутствии катализаторов при 250— 430 °С, 30—320 ат, объемной скорости 0,5—10 ч-1 и циркуляции водородсодержащего газа 360—600 м3/м3 сырья. При этом про­исходит разложение высокомолекулярных соединений, в том числе содержащих серу и азот, с образованием сероводорода и аммиака. Сероводород может образоваться также в результате реакций не­которых более простых сернистых соединений с водородом, содер­жащимся в циркулирующем газе. Катализаторы, применяемые при гидрогенизации, выполняют в основном две функции: гидрирующую (реакции с сернистыми, кислородными и азотистыми соединения­ми) и расщепляющую (крекирующую).

В зависимости от свойств катализатора, от режима, качества сырья и целевого продукта гидрогенизационные процессы значи­тельно отличаются друг от друга. Эти процессы можно применять для синтеза ряда продуктов, например аммиака и метилового спир­та. С ними связано, производство твердых жиров из жидких, а также получение более качественных продуктов из угольных и сланцевых смол.

В нефтеперерабатывающей промышленности применением гидрогенизационных процессов решена важная проблема переработки сернистых и высокосернистых нефтей с получением высококачественных нефтепродуктов и серы или серной кислоты. Направление и выбор конкретного процесса, как и подбор тех­нологии, зависят от цели, которую ставят производственники. Ос­новной целью гидрирования (или гидроочистки) обычно является улучшение качества продукта без значительного изменения его углеводородного состава. В других случаях требуется получать продукты с измененным углеводородным составом, и тогда прихо­дится осуществлять процессы деструктивной гидрогенизации и гидрокрекинга.

В исследование гидрогенизационных процессов большой вклад внесли Н. Д. Зелинский, А. Е. Фаворский, С. В. Лебедев, С. А. Фокин, В. Н. Ипатьев, И. Д. Тиличеев, Д. И. Орочко, М. С. Немцов и В. П. Молдавский…

Большое значение имеет проблема обеспечения гидрогенизационных установок водородом. Расход водорода зависит от условий процесса и состава перерабатываемого сырья. Чем выше давление и содержание серы в сырье, тем больше расход водорода. Так, при увеличении давления в три раза расход водорода возрастает в 3,2—3,3 раза. Расход водорода тем выше, чем большую роль в процессе играет крекирующая функция катализатора. Меньше всего водорода расходуется при гидроочистке дистиллятов, т. е. в процессах, где преобладает гидрирующая функция катализатора. При переработке фракций из одной и той же нефти расход во­дорода увеличивается по мере увеличения молекулярного веса фракции. Следует отметить, что специально получаемый водород значительно дороже водорода, получаемого при каталитическом риформинге.

2. Основные параметры процессов. К основным параметрам гидрогенизационных процессов, как и других каталитических процессов, описанных ранее, относятся температура, давление, объемная ско­рость подачи сырья, количество циркулирующего водородсодержащего газа и содержание в нем водорода.

**Температура.**С повышением температуры жесткость процесса возрастает, что приводит к снижению содержания серы, азота, кислорода и металлов в продуктах гидрогенизации. По мере повы­шения температуры расход водорода увеличивается, а затем может несколько снизиться, так как могут начаться реакции дегидриро­вания. Однако до этого момента расход водорода возрастает весь­ма быстро при увеличении температуры. Поэтому рекомендуется поддерживать температуру процесса возможно более низкой, есте­ственно, если это не отражается на качестве получаемых продук­тов. При этом надо стремиться еще и к тому, чтобы свести к мини­муму скорость отравления катализатора. При гидроочистке темпе­ратуру поддерживают в пределах 260—415 °С. Если температура выше, например 400—455 °С, преобладающими становятся реакции гидрокрекинга.

**Давление**в гидрогенизационных процессах следует рассматри­вать комплексно — учитывать общее давление в системе и пар­циальное давление водорода в циркулирующем газе. С повышением парциального давления водорода увеличивается скорость гидриро­вания и достигается более полное удаление серы, азота, кислорода и металлов, а также насыщение непредельных углеводородов; на катализаторах, вызывающих деструкцию (гидрокрекинг), снижает­ся содержание ароматических углеводородов и асфальтенов и уменьшается закоксованность катализаторов, что увеличивает срок их службы. Целесообразно также поддерживать содержа­ние водорода в циркулирующем газе на максимально возможном уровне.

Влияние парциального давления водорода на процесс гидро­очистки показано на рисунке (см.ниже)

Процесс гидроочистки лучше вести при повышенном парциаль­ном давлении водорода — в циркулирующем газе должно быть 75—90 объемн.% Н2 (во всяком случае, не менее 60 объемн,%).

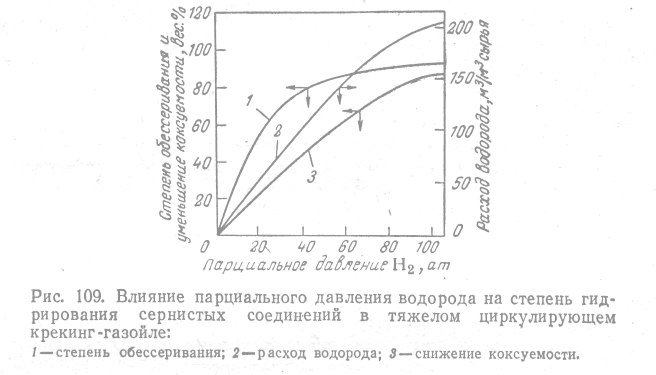


Рис. Влияние парциального давления водорода на степень гидрирования сернистых соединений в тяжелом циркулирующем крекинг-газойля:

1-степень обессеривания; 2-расход водорода; 3-снижение коксуемости.

Если ресурсы водорода недостаточны, чтобы поддерживать данный режим, парциальное давление водорода приходится снижать, а для уменьшения расхода водорода — повышать температуру. Послед­нее обеспечивает усиление дегидрогенизации нафтеновых углево­дородов. Однако значительное повышение температуры усиливает реакции гидрокрекинга, что нежелательно, так как это уменьшает выход целевых продуктов и сокращает срок службы катализатора. Снижение давления в реакторах гидроочистки с 40—50 до 28—30 *ат* позволило сократить расход водорода на установке на 30% без ухудшения качества очистки. Межрегенерационныйный период работы катализатора составил восемь месяцев. В дальнейшем были разработаны условия процесса с меньшим по­треблением водорода. Они благоприятствуют наилучшему дегидри­рованию нафтеновых углеводородов, способствуя в то же время частичной гидрогенизации сернистых и смолистых соединений.

.

**Объемная скорость подачи сырья**может сильно влиять на ре­зультаты гидрогенизации. Повышение скорости ведет к снижению интенсивности реакций, вследствие этого снижаются расход водо­рода и коксообразование. Чем легче продукт, подвергаемый гидри­рованию, тем более высокую объемную скорость можно поддер­живать в процессе. Обычно объемную скорость поддерживают на уровне 0,5—7 ч-1.

При переработке продуктов, полученных из вторичных процес­сов, объемную скорость приходится снижать по сравнению со ско­ростью переработки продуктов такого же фракционного состава, но полученных при первичной переработке нефти. Так, при пере­работке фракции 240—350 °С первичной переработки сернистой нефти типа Ромашкинской объемную скорость можно поддержи­вать на уровне 4 ч-1, а при переработке такой же фракции и из той же нефти, но полученной на установках вторичной переработки (термического и каталитического крекинга), объемную скорость приходится снижать до 2—1,5 ч-1.

Важное значение имеет и содержание серы в перерабатываемом сырье: чем оно выше, тем ниже должна быть объемная скорость, так как скорость гидрирования органических сернистых соединений выше, чем для других соединений (за исключением кислородсодер­жащих).

Выбор объемной скорости в значительной степени зависит от природы и фракционного состава сырья, а также от технологии его получения (первичная перегонка или вторичные процессы). При переработке того или иного сырья необходимо выдерживать объем­ные скорости, соответствующие данному сырью. Если на установ­ку направляется новый вид сырья, приходится менять объемную скорость; при этом меняется производительность установки и дру­гие параметры технологического режима. Если новое сырье, по сравнению с ранее перерабатываемым, позволяет повысить объем­ную скорость, производитель­ность установки будет повы­шаться.

При неизменных темпера­турах, объемной скорости и общем давлении соотношение циркулирующего водородсодержащего газа и сырья влия­ет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором.

**Скорость реакции.**Хотя скорости реакций гидрогенизации раз­личных нефтепродуктов изучены недостаточно, некоторые законо­мерности все же выявлены. Как правило, кислородсодержащие соединения гидрируются легче, чем сернистые с такими же угле­водородными радикалами, а эти, в свою очередь, легче, чем соот­ветствующие азотсодержащие соединения. На активных катализа­торах, если в сырье нет катализаторных ядов, обеспечивается гид­рирование непредельных углеводородов. Скорость гидрирования зависит не только от режима, но и от фазового состояния, актив­ности и структуры катализатора.

Температура влияет не только на скорость реакций, протекаю­щих на поверхности катализатора, но и на диффузию (особенно в

гетерофазных системах) к активным центрам внутри катализатора. Вследствие увеличения летучести углеводородов при повышении температуры уменьшается количество жидкой фазы, что ведет к увеличению скорости диффузии. Повышение температуры в целях увеличения скорости реакции может привести к нежелательным реакциям, что значительно снижает выход целевых продуктов в результате образования большого количества газа и кокса.

3. Химические основы процесса.При различных гидрогенизационных процессах протекает большое число реакций. Как правило, с повышением температуры усиливаются реакции гидрокрекинга, т. е. реакции, при которых происходит разрыв связей С—С, напри­мер деалкилирование, разрыв колец, разрыв цепей. Если парциаль­ное давление водорода недостаточно высоко, одновременно проис­ходит также разрыв связей С—Н, сопровождающийся выделением Н2 и образованием олефинов и ароматических углеводородов.

В реакциях гидрирования непредельные углеводороды, образую­щиеся в результате расщепления крупных молекул, присоединяют водород и превращаются в предельные углеводороды. В первую очередь гидрированию подвергаются диены. Олефины играют наи­большую роль в процессе, они легко гидрируются в присутствии ка­тализаторов даже при обычной температуре. Однако большинство катализаторов, содержащих металлы, отравляется серой, поэтому на промышленных установках гидрирования олефинового сырья, содержащего сернистые соединения, применяют окислы или суль­фиды молибдена, вольфрама или хрома, иногда в сочетании с окислами или сульфидами металлов VIII группы. Такие окисносульфидные катализаторы обладают высокой активностью при срав­нительно умеренных температурах и повышенных давлениях. Не­насыщенные, особенно циклоолефиновые, соединения насыщаются значительно легче, чем ароматические. Правда, в отсутствие катализаторных ядов никель и платина способны гидрировать арома­тические углеводороды при комнатной температуре.

Реакции гидрокрекинга очень сложны — наряду с расщеплением и гидрированием протекают изомеризация, разрыв и перегруппи­ровка циклов, алкилирование, гидродеалкилирование и т. д. Исследо­вания показали, что механизм гидрокрекинга сходен с механизмом каталитического крекинга, но усложнен реакциями гидрирования. Быстрое гидрирование олефиновых углеводородов, образующихся при крекинге, предотвращает образование кокса на катализаторе и обеспечивает поддержание крекирующей активности катализа­тора. Это, а также сравнительно высокое парциальное давление водорода в системе обусловливает быстрое протекание крекинга при более низких температурах, чем при обычном каталитическом крекинге, и обеспечивает более длительную работу катализатора без регенерации.

Гидрокрекинг парафинов с низким молекулярным весом при гидрировании нефтяных фракций нежелателен, так как он приво­дит к образованию легких углеводородов, вплоть до метана. При переработке высококипящих фракций и нефтяных остатков гидро­крекинг парафинов желателен, так как в результате 'образуются парафины, по температуре кипения соответствующие светлым неф­тепродуктам. Такие реакции протекают под давлением и в присут­ствии окисных или сульфидных катализаторов. Скорость этих про­цессов лишь немногим больше скорости термического крекинга.

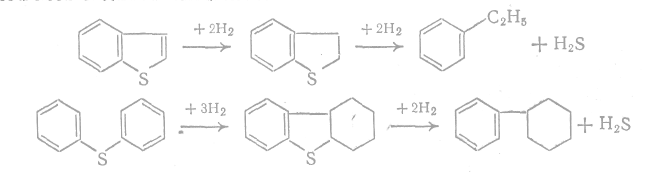
Гидрокрекинг олефинов протекает значительно легче, чем гидро­крекинг парафинов. Однако можно предполагать, что гидрокрекинг углеводородов обоих классов протекает с образованием одних и тех же промежуточных продуктов.

Нафтены расщепляются на углеводороды С3—С4, причем шестичленные нафтены в значительной степени изомеризуются в пятичленные; у некоторых, например у метилциклопентана, происходит раскрытие цикла без расщепления. Гидрокрекинг полицикличе­ских нафтенов, например декалина, протекает легче, чем гидро­крекинг соответствующих нормальных парафинов (C10H22); при этом получается относительно больше парафинов изостроения и моноциклических пятичленных нафтенов. Для производства высококачественного бензина наиболее важной реакцией при обыч­ном гидрокрекинге является частичное гидрирование полицикли­ческих ароматических структур с последующим разрывом насыщен­ных колец и образованием замещенных моноциклических аромати­ческих углеводородов. Боковые цепи, появляющиеся в результате такого разрыва, легко отщепляются.

Моноциклические ароматические углеводороды наряду с изопарафинами обусловливают высокие октановые числа бензина, и по­этому при гидрокрекинге желательно сохранить их непревращен­ными; в этом случае уменьшается и расход водорода.

При гидрокрекинге полициклических ароматических углеводо­родов образуются более легкие ароматические, нафтеновые и па­рафиновые углеводороды с большим содержанием парафиновых углеводородов изостроения (гидроизомеризация). В присутствии катализаторов, обладающих кислотными свойствами, гидроизоме­ризация протекает одновременно с другими реакциями гидрирова­ния. При температурах выше 350 °С равновесие реакции смещает­ся в сторону образования парафинов нормального строения, а не изопарафинов. Для нафтеновых углеводородов наблюдается обрат­ное Влияние температуры. Гидроизомеризация при гидрокрекинге парафинов имеет большое значение, если ставится цель получать моторные топлива.

Органические соединения серы в условиях гидрогенизационных процессов превращаются в соответствующие углеводороды и серо­водород; реакция может проходить через образование промежуточ­ных сернистых соединений. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко гидрируются в сравнительно мягких условиях. В цикличе­ских сероорганических соединениях под воздействием водорода происходит насыщение с последующим разрывом кольца и образо­ванием соответствующего парафинового или алкилароматического углеводорода. В качестве примера приведем две схемы пре­образования более сложных сероорганических соединений — бензтиофенов и дибензтиофенов:



По мере роста молекулярного веса фракций полнота удаления азотсодержащих соединений уменьшается. На полноту удаления влияет также состав катализатора и носитель. При гидрокрекинге в присутствии дисульфида вольфрама на алюмосиликатном носи­теле наличие азотистых соединений в сырье частично подавляет реакции изомеризации вследствие образования аммиака и аминов. В промышленных процессах гидроочистки котельных и дизельных топлив и смазочных масел желательно достигнуть полного удале­ния азотсодержащих соединений основного характера, которые, как давно известно, являются причиной плохой стабильности нефтепро­дуктов — ухудшения цвета и образования нерастворимых осадков при хранении.

Кислородсодержащие органические соединения обычно легко вступают в реакции гидрирования с образованием соответствую­щих углеводородов и воды. В сложных смолистых и асфальтеновых веществах нефти и нефтяных остатков содержится много кисло­рода и поэтому превращение их в углеводородные продукты проте­кает значительно труднее. Из кислородсодержащих соединений наибольшее значение имеют смолы и асфальтены, которые при гидрогенизации превращаются в более низкомолекулярные углево­дороды и воду. Кроме этих соединений в разном сырье могут при­сутствовать фенолы и нафтеновые кислоты, при гидрогенизации которых образуются соответствующие углеводороды и вода.

Промежуточные продукты крекинга нефти, содержащие высоко­активные молекулы, взаимодействуют с кислородом, образуя пере­киси и другие промежуточные продукты окисления. Эти кислород­ные соединения обычно легко разрушаются при гидрировании.

Часто все три рассмотренных выше типа соединений присут­ствуют одновременно, а иногда все три гетероатома находятся в одной и той же молекуле. Такие молекулы содержатся в высоко­кипящих фракциях и остаточных продуктах переработки нефти и угля. Они обычно содержат мало водорода и, кроме того, иногда связаны с металлами, присутствующими в нефтях.

Наряду с никелем в нефтях могут присутствовать другие ме­таллы— железо, медь, алюминий, титан, ванадий, молибден и др. В нефтях и нефтепродуктах содержатся также и некоторые другие элементы, попавшие в них извне (при добыче нефти и ее перера­ботке). Металлоорганические соединения разлагаются в присут­ствии активных катализаторов с выделением свободного металла, являющегося катализаторным ядом; он адсорбируется на поверх­ности катализатора, что снижает активность и избирательность ка­тализатора.

Ванадий в процессе гидроочистки удаляется относительно легко, никель же удаляется несколько труднее. Высказывается предполо­жение, что атомы ванадия концентрируются в наружных порах ка­тализатора, а атомы никеля — во внутренних.

В присутствии обычных катализаторов в условиях, при кото­рых происходит частичное превращение сернистых соединений, до­стигается практически полное превращение олефинов и кислород­содержащих соединений.

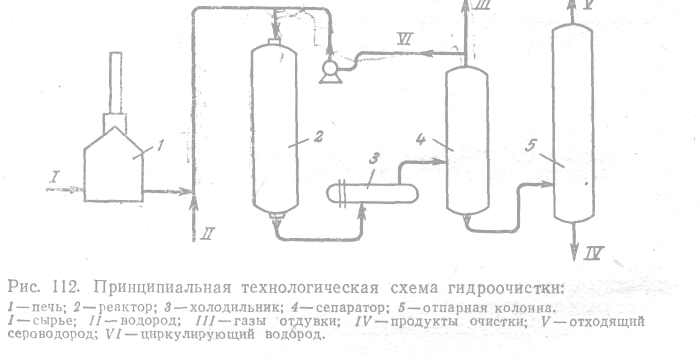
4.Разновидности гидрогенизационных процессов**.** Гидрогенизационные процессы в нефтеперерабатывающей промышленности применяются во все возрастающем объеме. Широкое развитие их обусловлено в основном повышением требований к качеству выра­батываемых нефтепродуктов и значительным объемом сернистых и высокосернистых нефтей, поступающих на переработку. Гидрогенизационные процессы имеют несколько разновидностей.

**Деструктивная гидрогенизация**— одно- или многоступенчатый каталитический процесс присоединения водорода под давлением, сопровождающийся расщеплением высокомолекулярных компонен­тов сырья и образованием низкомолекулярных углеводородов, ис­пользуемых в качестве моторных топлив. В качестве сырья можно использовать бурые и каменные угли, остатки от перегонки коксо­вых, генераторных и первичных дегтей; остаточные продукты пере­работки нефти (мазут, гудрон, крекинг-остатки), а также тяжелые дистилляты первичной перегонки нефти (350—500 °С) и вторичных процессов (газойли крекингов и коксования); высокосернистую нефть и нефть с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ.

**Гидрокрекинг**— одно- или двухступенчатый каталитический процесс (на неподвижном или движущемся слое), сопровождающийся расщеплением высокомолекулярных компонентов сырья и образованием углеводородов, позволяющих в зависимости от усло­вий процесса и сырья получать широкую гамму продуктов: от сжиженных газов до масел и нефтяных остатков с низким содержа­нием серы. В качестве сырья можно использовать бензины (для получения сжиженного газа); керосино-соляровые фракции и вакуумные дистилляты (для получения бензина, реактивного и дизельного топлив); остаточные продукты переработки нефти (для получения бензина и реактивного и дизельного топлива); гачи и парафины (для получения высокоиндексных масел); высокосернистые нефти, сернистые и высокосернистые мазуты (для получения дистиллятных продуктов или топочного мазута с низким содержанием серы).

**Недеструктивная гидрогенизация.**Это одноступенчатый каталитический процесс, которому могут подвергаться все виды дистиллятного сырья. В результате они, не подвергаясь расщеплению, улучшают свои свойства: в основном освобождаются от непредельных углеводородов. В некоторых случаях так можно получить высо­кокачественные продукты, например изооктан из диизобутилена. Кроме облагораживания нефтяных и других углеводородных фрак­ций, недеструктивная гидрогенизация позволяет осуществлять ряд синтезов: с ее помощью получают синтетический бензин. Эта же реакция позволяет синтезировать также твердый парафин, церезин и метанол.

**Гидроочистка**— одноступенчатый процесс, проходящий в наиболее мягких, по сравнению с гидрокрекингом и деструктивной гидрогенизацией, условиях. Процесс протекает при 380—430 °С, 30—66 *ат,* циркуляции водородсодержащего газа 100—600 м3/м3сырья и объемной скорости 3—10ч-1 с применением катализатора (обычно алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый). Гидроочистке (или гидрооблагораживанию) может подвергаться различное сырье, получаемое как при первичной перегонке нефти, так и при термокаталитических процессах, от газа до масел и парафина. Наибольшее применение гидроочистка имеет для обессеривания сырья каталитического риформинга, а также для получения реактивного и малосернистого дизельного топлива из сернистых и высокосернистых нефтей. При гидроочистке происходит частичная деструкция в основном сероорганических и частично кислородных и азотистых соединений. Продукты разложения насыщаются водородом с образованием сероводорода, воды, аммиака и предельных или ароматических углеводородов.



**Гидродеалкилирование**— процесс, проводимый в среде водорода при 20—70 *ат* и 540—760 °С (при более низких температурах необходим катализатор). Сущность его заключается в превращении алкилароматических углеводородов в соответствующие моноароматические со степенью превращения 60—90% (за один проход). Гидродеалкилированию могут подвергаться индивидуальные соединения (как толуол, ксилолы) и смеси различного состава. Наибольшее применение гидродеалкилирование нашло при получении ароматических углеводородов, в первую очередь бензола

**Классификация промышленных установок.** В настоящее время существует много различных систем и типов установок, на которых осуществляются гидрогенизационные процессы. Системы гидрогенизационных установок по состоянию катализатора можно разделить на две группы: системы, где катализатор в реакторе находится в неподвижном состоянии в одном или нескольких слоях, и системы с движущимся катализатором. Ко второй группе можно отнести следующие установки: где катализатор находится в псевдоожиженном состоянии, в виде пасты, в виде коллоидной суспензии.

Технологически гидрогенизационные процессы могут оформ­ляться в одну и более ступеней. В зависимости от назначения процесса, а также от качества перерабатываемого сырья и конечной цели гидрогенизащюнные процессы имеют 1—3 ступени. Большинство процессов гидрирования и особенно гидроочистки имеет одну ступень. Некоторые системы гидрокрекинга имеют как одну, так и две ступени. Обычно две ступени нужны для тех процессов гидро­крекинга, где в качестве сырья используются более тяжелые нефтяные остатки, или тех процессов, цель которых максимальное получение более легких продуктов. В этом случае на первой ступени проводится очистка сырья от ядов сернистых и особенно азотистых соединений; в качестве катализаторов большей частью служат осерненные окиси вольфрама и никеля; на второй ступени происходят основные процессы гидрокрекинга с деструкцией углеводородов и образованием целевых продуктов.

Процессы гидрогенизации могут быть классифицированы и по принципу основного направления реакций: деструктивная гидрогенизация, гидрокрекинг, недеструктивная гидрогенизация, гидроочистка и деалкилирование.

##### 5.Катализаторы гидрогенизационных процессов.

Катализаторы гидрогенизационных процессов выполняют несколько функций. Обычно различают гидрирующую, расщепляющую (крекирующую) и изомеризующую функции. Первую функцию обеспечивают металлы в основном VIII группы и окислы или сульфиды некоторых металлов VI группы периодической системы. Крекирующая функция обеспечивается носителем окисью алюминия, алюмосиликатами, магнийсиликатами или активированной глиной. Обычно носители выполняют также изомеризующую функцию. Если хотят повысить активность крекирующего компонента, прибегают к обработке катализатора галоидами фтором или хлором. Если необходимо усилить гидрирование, увеличивают содержание металла, способствующего гидрированию, или добавляют промо­торы, обычно редкоземельные металлы. Следует подчеркнуть, что добавление галоидов способствует усилению не только крекирующей, но и изомеризующей способности. В некоторых случаях обе функции может выполнить одно соединение, например дисульфид вольфрама.

Иногда сульфиды и окислы металлов в свободном состоянии (без носителей) обнаруживают кислотные свойства. Примером может служить дисульфид вольфрама, обладающий каталитической активностью в реакциях гидроизомеризации и гидрокрекинга, а также в реакциях насыщения кратных связей в углеводородах.

##### 5.1. Характеристика и свойства катализаторов.

Гидрирующие катализаторы можно разделить на следующие типы.

1. Металлы (платина, палладий, никель) в чистом виде или на носителях, применяемые в реакциях насыщения непредельных и ароматических углеводородов. Они позволяют вести процесс при низких температурах, однако в сырье не должно быть катализаторных ядов.
2. Окислы и сульфиды металлов (или их сочетания) на кислотных носителях окись алюминия или магния, кизельгур. Они применяются главным образом в реакциях насыщающего гидрирования в присутствии потенциальных катализаторных ядов.
3. Окислы и сульфиды металлов (или их сочетания) на кислотных носителях алюмосиликате, магнийсиликате, окиси алюминия (кислотной) или активированной глине. Эти катализаторы применяются чаще всего для проведения гидроизомеризации и гидрокрекинга.

Большой вред работе гидрогенизационных установок наносят так называемые каталитические яды. Как правило, элементы V группы (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут) и часть элементов VI группы (кислород, сера, селен, теллур) являются ядами для металлов VIII группы (железа, кобальта, никеля, платины, палладия). Яды блокируют активные центры катализатора, так как прочно адсорбируются на них или химически взаимодействуют с ними. При регенерации катализатора в результате окисления ка­тализаторных ядов достигается их нейтрализация, однако лучшим способом борьбы с ядами является установление дополнительного (первого по ходу сырья) реактора, заполненного катализатором, для разложения или связывания отравляющих примесей.

Так как сернистые соединения присутствуют практически во всех видах сырья, следует применять катализаторы, стойкие к сере. Такими катализаторами являются сульфиды металлов. В боль­шинстве современных процессов в качестве катализаторов используют кобальт или никель, смешанные с молибденом на пористом носителе (в основном окись алюминия); иногда применяют сульфидный никельвольфрамовый катализатор. Обычно катализаторы выпускаются в окисной форме; при гидрогенизации сернистого сырья окислы кобальта (или никеля) и молибдена полностью или частично переходят в сульфидную форму. Часто после загрузки катализатор «осерняют» предварительно обрабатывают сероводородом или сернистыми соединениями и водородом.

Молибденовые катализаторы, особенно переведенные в сульфидную форму, весьма активны в реакциях гидрирования, протекающих в результате разрыва связей С—S. То же действие оказывает, например, молибден с кобальтом на окиси алюминия; очень важно, что катализатор обладает высокой теплостойкостью это способствует удлинению срока его службы, С другой стороны, активность катализатора гидрокрекинга в отношении разрыва-связей С—С мала, вследствие чего образование низкскипящих продуктов при условиях, требуемых для удаления серы, незначительно.

Катализаторы гидрогенизационных процессов весьма разнообразны, но их можно классифицировать по назначению так: катализаторы гидроочистки нефтяных дистиллятов; катализаторы гидрокрекинга нефтяного сырья от нефти до мазута; катализаторы деалкилирования.

В качестве примера рассмотрим использование процессов гидрогенизации для получения масел.

Гибкость и универсальность гидрогенизационных процессов характерны не только при получении с их помощью топлив и сырья для химической промышленности, но и при получении масел. В производстве масел гидрогенизационные процессы могут приме­няться в различных модификациях. При гидроочистке депарафинированного масла в относительно мягких условиях не происходит ни превращения ароматических углеводородов, ни гидрокрекинга, но тем не менее выход и качество очищенного масла значительно превосходит эти показатели очистки смазочных масел глиной. Поэтому гидроочистка масел нашла широкое применение во всех странах мира.

Гидрирование фракций (в особенности полученных при переработке различных сернистых нефтей) в жестких условиях взамен селективной очистки, как показал ряд работ, технически осуществимо, но в настоящее время экономически не оправдано, за исключением получения специальных и высокоиндексных масел. Это объясняется тем, что гидрирование требует больших затрат, чем селективная очистка. Разница в затратах особенно сказывается тогда, когда в исходном сырье содержится много конденсированных ароматических углеводородов и для превращения их в соответствующие нафтены требуется проведение гидрирования именно в жестких условиях: с применением более высокого давления. В более мягком режиме удается получать масла со значительно более низким индексом вязкости, чем в жестком режиме. Поэтому в настоящее время гидрирование как метод получения масел взамен селективной очистки находит ограниченное применение. Однако в этой области ведутся исследования, в основном поиски катализатора, применение которого позволило бы снизить затраты (в том числе и за счет снижения необходимого давления в системе).

## Список литературы:

1. Пичугин А.П. Переработка нефти. М., Гостоопттехиздат, 1960.
2. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть вторая. М., «Химия», 1968.
3. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1973.
4. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1971.

1. Иногда газовый блок является частью самой установки каталитического крекинга. [↑](#footnote-ref-1)