

Лекція №10

Сучасні каталізатори у процесах нафтопереробки та нафтохімії



Каталітичні процеси нафтопереробки та нафтохімії

- 1. Крекінг.**
- 2. Алкілування ізобутану бутенами.**
- 3. Ізомеризація.**
- 4. Риформінг.**
- 5. Гідроочистка.**
- 6. Гідрокрекінг.**
- 7. Алкілування бензолу олефінами.**

Каталітичний крекінг

Процес	Призначення	Основні реакції	Каталізатори			Технологія процесу			Примітка
			Хім. склад, форма використання	Світове споживання	Вартість, \$/т	Тип	Т °, С	Р, МПа	
Крекінг	Основний поглиблюючий процес нафтопереробки. Одержання компонентів бензину, легкого газойлю, газів C_3 - C_4 із керосиногазойлевих (200-350 °С) та вакуумних газойлевих (350-500 °С) фракцій.	Розрив С-С-зв'язків; перерозподіл водню (гідрування та дегідрування); деалкілування; дегідроциклізація; полімеризація; конденсація.	Кислотні: цеолітні; $SiO_2/Al_2O_3 = 5-30$. (HNaY; HLaCaNaY; HЦВМ; H-ZSM5); цеолітвмісна мікросфера (40-100 мкм); цеолітна (до 60 %) та матрична фази.	До 500 тис. тонн	1500	Циркуляція каталізатора у вигляді псевдозрідженого шару у системі реактор/регенератор.	Крекінгу: 450-520 °С; Регенерації: 650-750 °С.	0,4	Тривалість контакту сировини з каталізатором ~3 с; тривалість регенерації ~ 20-30хв.

Склад сучасного мікросферичного (40-100 мкм) цеолітвмісного каталізатора крекінгу

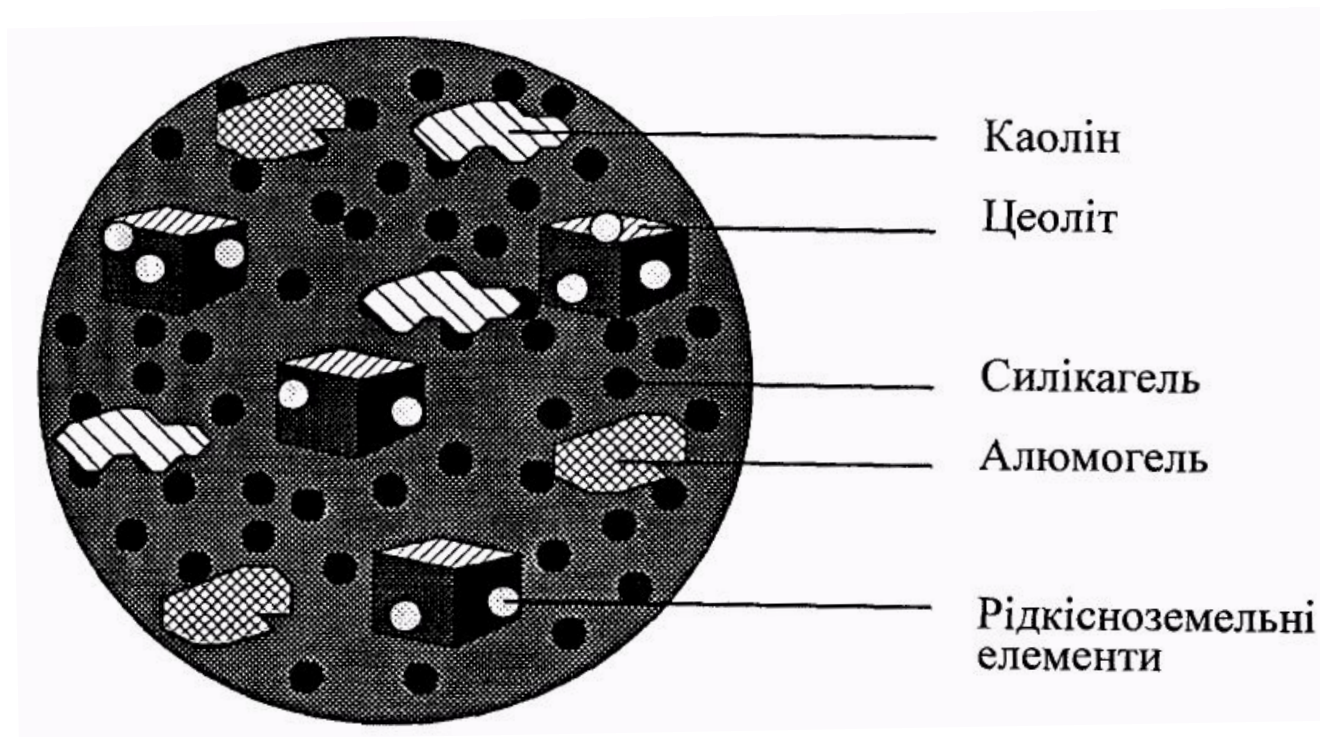
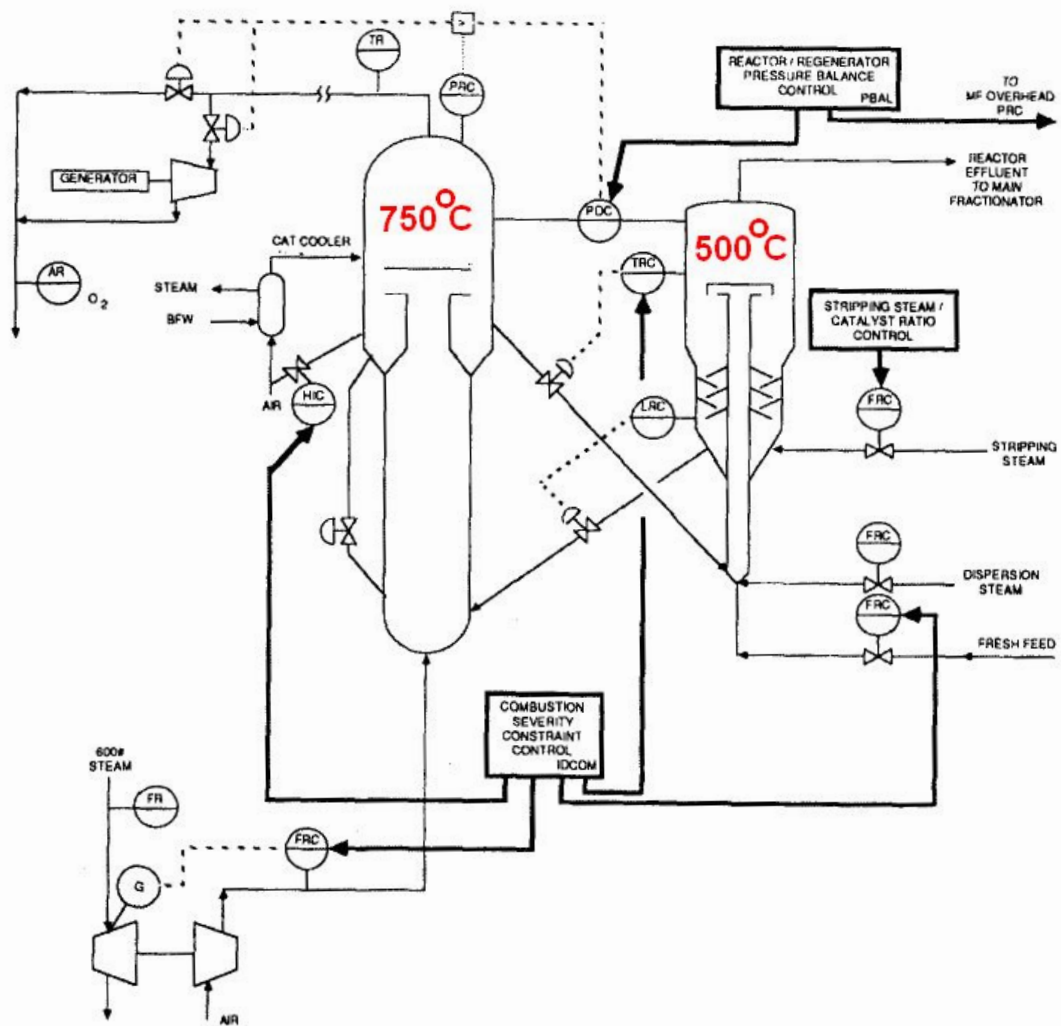


Схема установки каталітичного крекінгу



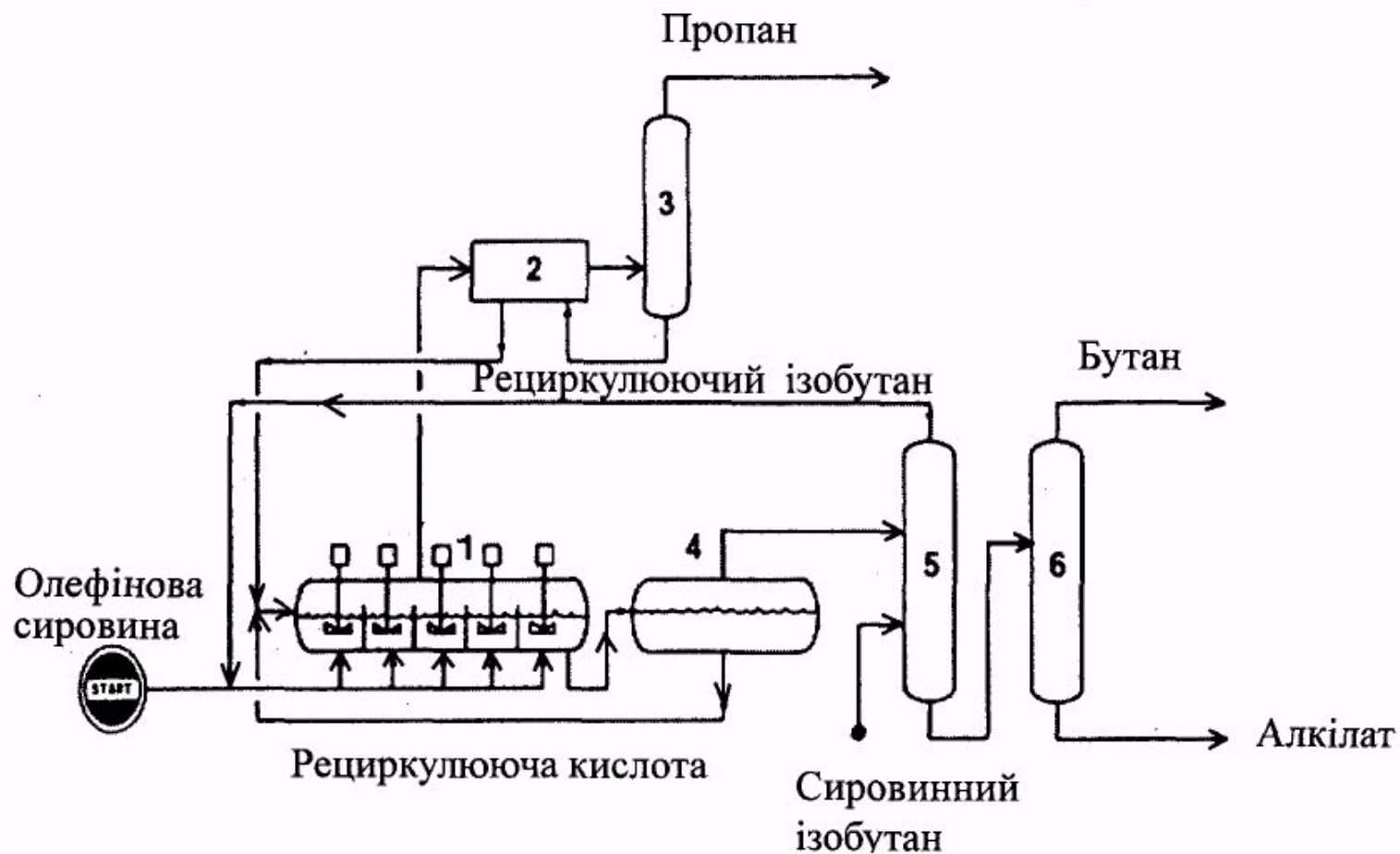
продукти

сировина

Алкілування ізобутану бутенами

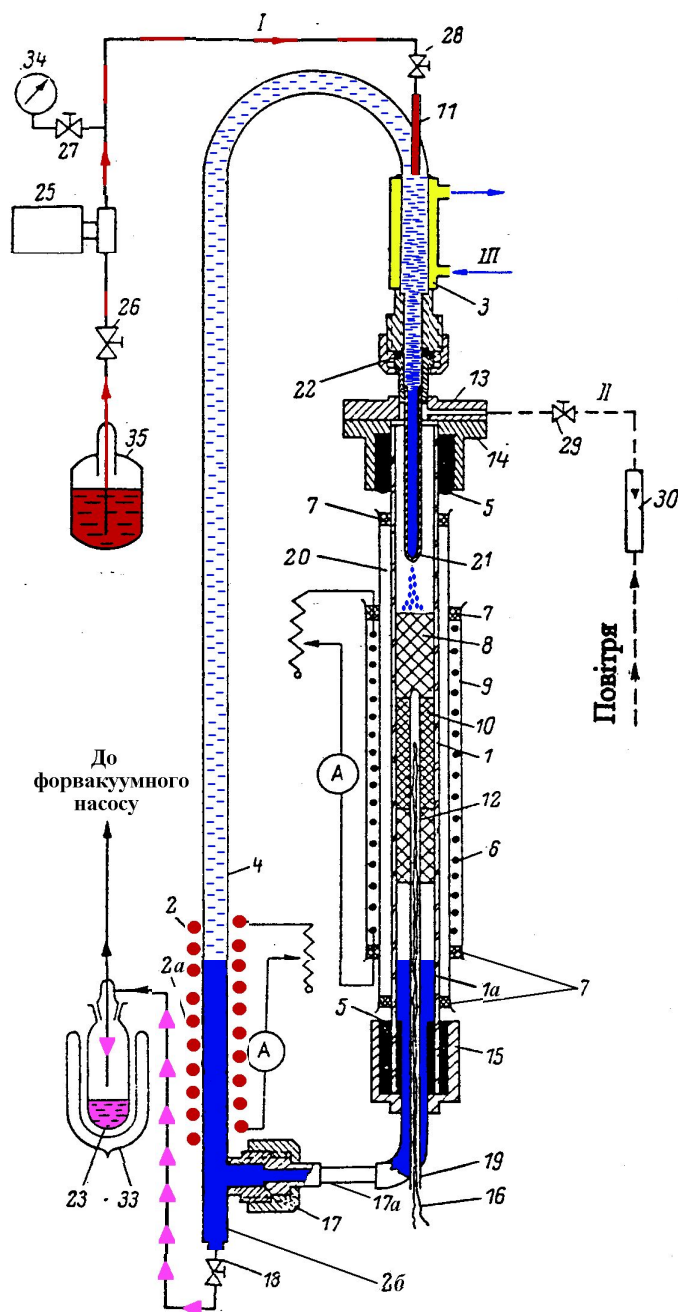
Процес	Призначення	Основні реакції	Каталізатори			Технологія процесу			Примітка
			Хім. склад, форма використання	Світове споживання	Вартість, \$/т	Тип	Температура, С	Тиск, МПа	
Алкілування ізобутану бутенами	Поглиблюючий процес нафтопереробки; одержання високооктанового компоненту бензину із бутан-бутенової фракції крекінг-газів.	Конденсація ізобутану з бутенами до 2,2,3-, 2,2,4-, 2,3,3- та 2,3,4-триметилпентанів з октановим числом ≈ 100 пунктів.	Кислотні: H_2SO_4 (98%), HF (100%) обидві у рідкому стані.	$\sim 1,5$ млн. тонн	300	Контактування кислот та сумішей $i\text{-C}_4 + \text{C}_4 =$ у рідкій фазі	H_2SO_4 : 0-10 $^{\circ}\text{C}$; HF : 20-30 $^{\circ}\text{C}$.	0,1-0,3	H_2SO_4 : відходи у вигляді кислого гудрону до 300 кг на 1 т алкілату; Обидва процеси - екологічно ущербні. Докладаються зусилля до переводу на тверді (цеолітні) каталізатори.

Схема установки алкілування ізобутану олефінами



1 - реактор горизонтальний; 2 - холодильний агрегат;
3 - депропанізатор; 4 - сепаратор; 5 - деізобутанізатор; 6 - дебутанізатор.

Схема проточно-циркуляційної установки алкілування



Лінії: I – сировини; II – регенераційного газу; III – термостатуючої води.

1 – реактор з міткою 1а; 2, 6 – спіраль ніхромово; 2а – кип’ятильник; 2б – куб; 3 – холодильник-конденсатор; 4 – байпас; 5 – ущільнення вісмутове; 7 – ущільнення резинове; 8, 12 – насадка кварцова; 9 – кожух зовнішній; 10 – каталізатор; 11 – вхід сировини; 13, 14 – фланець; 15 – стакан; 16 – термопара; 17 – роз’єм; 17а – переточна трубка; 18, 26-29 – вентиль; 19 – карман термопар; 20 – кожух внутрішній; 21 – лічильник крапель стікаючої суміші; 22 – прокладка; 23 – ловушка; 25 – насос; 30 – ротаметр; 31, 32 – кран; 33 – дьюар; 34 – манометр; 35 – ємність для сировини.

Ізомеризація

Процес	Призначення	Основні реакції	Каталізатори			Технологія процесу			Примітка
			Хім. склад, форма використання	Світове споживання	Вартість, \$/т	Тип	Т, °С	Тиск, МПа	
Ізомеризація	Облагороджуючий процес нафтопереробки; одержання високооктанового компоненту бензину із фракції "початок кипіння" 70 °С.	Ізомеризація <i>n</i> -петану до 2- метилбутану та 2,2-диметилпропану а також <i>n</i> -гексану до 2-, 3–метилпентанів або до 2,2- та 2,3-диметилбутанів	Біфункціональні: кислотно-гідруюче-депдруючі; Pt/ γ -Al ₂ O ₃ + галогени (Cl, F); Pd/HM; Pt/HM; сферичні (3-5 мм) гранули.	10 тис. тонн	15000	Проточна на стаціонарному шарі каталізатора У присутності H ₂ .	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ : 130-140 °С; Pd/HM (Pt/HM): 250-300 °С	3,0-3,5	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ надчутливий до H ₂ O та сірчистих сполук у сировині; Pd(Pt)/HM: терпимий до цих домішок.

Октанові числа сировини та продуктів ізомеризації

Вуглеводень	ОЧ
н-гексан	24,8
2-метилпентан	66
3-метилпентан	75
2,2-диметилбутан	93
2,3-диметилбутан	95
н-пентан	61,9
2-метилбутан	90
2,2-диметилпропан (неопентан)	83

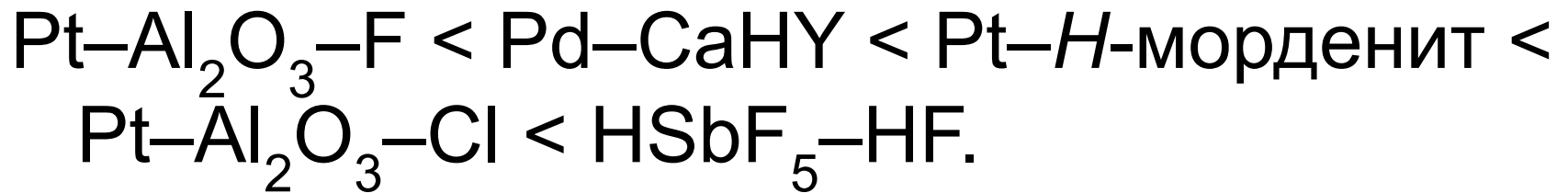
Ізомеризація

Процес	Призначення	Основні реакції	Каталізатори			Технологія процесу			Примітка
			Хім. склад, форма використання	Світове споживання	Вартість, \$/т	Тип	Т, °C	Тиск, МПа	
Ізомери зація	Облагоджувачий процес нафтопереробки; одержання високооктанового компоненту бензину із фракції "початок кипіння" 70 °C.	Ізомеризація <i>n</i> -петану до 2- метилбутану та 2,2-диметилпропану а також <i>n</i> -гексану до 2-, 3-метилпентанів або до 2,2- та 2,3-диметилбутанів	Біфункціональні: кислотнo-гiдруюче-депдруючі; Pt/ γ -Al ₂ O ₃ + галогени (Cl, F); Pd/HM; Pt/HM; сферичні (3-5 мм) гранули.	10 тис. тонн	15000	Проточна на стаціонарному шарі каталізатора У присутності H ₂ .	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ : 130-140 °C; Pd/HM (Pt/HM): 250-300 °C	3,0-3,5	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ надчутливий до H ₂ O та сірчистих сполук у сировині; Pd(Pt)/HM: терпимий до цих домішок.

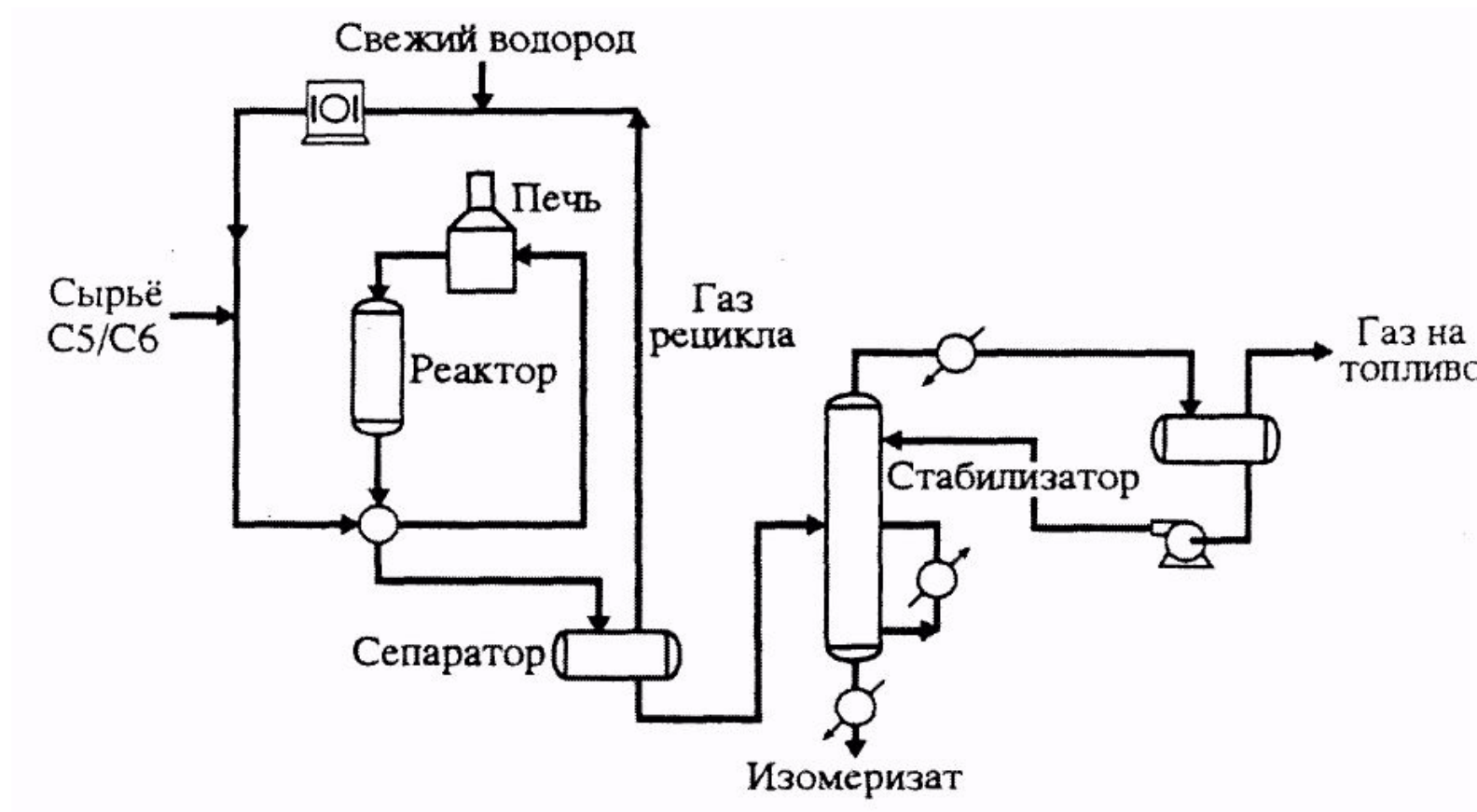
Каталізатори ізомеризації

- Каталізатори Фріделя-Крафтса (100-200 °C):
 AlCl_3 /боксит, $\text{AlCl}_3 + \text{SbCl}_3 + \text{HCl}$
- Високотемпературні (350-450 °C)
 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HF}$ /алюмосилікат
- Середньотемпературні (250-300 °C)
цеолітні (фожазит, морденіт)
- Низькотемпературні (130-140 °C)
 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCl}_3$; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_4$ (гетерополікислоти),
 ZrO_2/SO_2

Активність каталізаторів ізомеризації



Процес ізомеризації фірми *UOP* на цеолітах



Основні показники зарубіжних процесів низько- та среднетемпературної ізомеризації

Показатели	«British Petroleum» (НТИ)	«Пенекс» (НТИ)	«Хайзомер» (СТИ)	«ТИП» (СТИ)
Катализатор	Pt· η -Al ₂ O ₃ · Cl	Pt· γ -Al ₂ O ₃ · AlCl ₃	Pt· цеолит	Pt· цеолит
Условия процесса:				
температура, °C	90–160	120–205	230–290	230–290
давление, МПа	2,7	2,1–7,0	1,4–3,5	1,4–3,5
мольное отношение водород : сырье	1,5	—	1–4	1–4
Выход C ₅₊ , масс. %	99,0	—	97,4	96,8
Октановое число продукта (ИМ)	83,8	83,8	82,1	90,7

Риформінг

Процес	Призначення	Основні реакції	Каталізатори			Технологія процесу			Примітка
			Хім. склад, форма використання	Світове споживання	Вартість, \$/т	Тип	Т, °C	Тиск, МПа	
Риформінг	Облагороджуючий процес нафтопереробки; одержання високооктанових бензинів, ароматичних вуглеводнів; воденьвмісного газу із фракції 70-180°C (одержання бензину), фракцій 62-85 °C (бензолу), 85-105(толуолу), 105-140 °C (ксилолів).	Дегідрування 6-членних та дегідроізомеризація алкілованих 5-членних нафтенів, дегідроциклізація парафінів.	Біфункціональні: кислотно-гідруюче-дегідруючі; Pt/γ-Ai ₂ O ₃ + галогени (Cl, F); модифікація Ir та Re, а також Ge, Sn, Pb; сферичні (3-5 мм) гранули.	4 тис. тонн	15000	Рухомий шар каталізатора, трьохступеневий реактор.	490-540 °C	0,7-1,0	Риформат: 30-200 °C; вміст (% мас.) ароматичних - 40-65, парафінових та нафтових 35-60; октанове число (М) 80-85- вміст сірки – 10 ⁻⁴ -10 ⁻³ % мас.

Каталізатори риформінгу

- Нікель, метали платинової групи (300 °C) – Зелінський Н.Д. 1911 р.;
- Pt/C (310 °C) – Казанський Б.А., Плате А.Ф. 1936 р.
- Cr₂O₃/Al₂O₃ – 1939 р.
- Pt/Al₂O₃ або Pt/алюмосилікат – UOP 1949 р.
- Pt/Al₂O₃ + Re, Ir, Sn – Chevron 1969 р.

Каталітичний риформінг

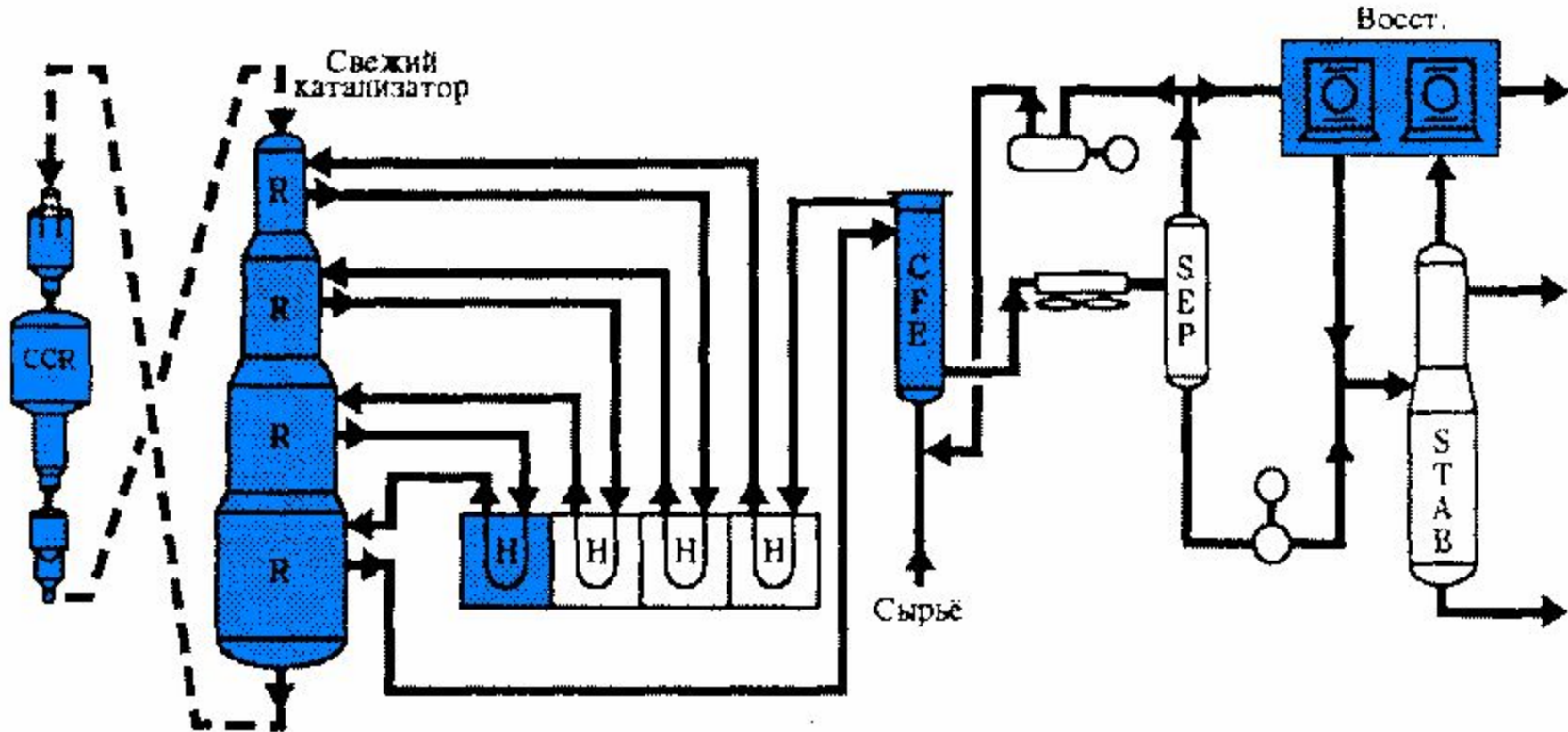
- ***Цільові реакції:***

- Дегідрування нафтонових вуглеводнів до ароматичних.
- Ізомеризація п'ятичленних циклоалканів в похідні циклогексану.
- Ізомеризація н-алканів до ізоалканів.
- Дегідроциклізація алканів до ароматичних вуглеводнів (ароматизація);

- ***Побічні реакції:***

- Дегідрування алканів до олефінів.
- Гідрокрекінг алканів.

Повний перехід до процесу платформінг CCR



R=Реактор

H=Підігрівачі

CFE=Комбінований теплообмінник сировини

SEP=Сепаратор

Ресов=Секція рекуперації

STAB=Секція стабілізації

 - Нове або модифіковане обладнання

Промислові процеси риформінгу

Процесс	Разработчик	Первая установка
Платформинг (полурегенеративный)	UOP	1949 г.
Синклер-Бейкер (полурегенеративный)	Sinclair-Baker	1952 г.
Гудриформинг (полурегенеративный)	Houdry	1953 г.
Ультраформинг (с периодической регенерацией)	Exxon	1953-1956 гг.
Пауэрформинг (с периодической регенерацией)	IFP (Французский институт нефти)	1954 г.
Каталитический риформинг (с периодической регенерацией)	IFP	1964 г.
Магнаформинг (с периодической регенерацией)	Atlantic Richfield	1967 г.
Рениформинг (полурегенеративный)	Chevron	1970 г.
Платформинг (с непрерывной регенерацией)	UOP	1971 г.
Каталитический риформинг (с непрерывной регенерацией)	IFP	1973 г.
Аромайзинг (с непрерывной регенерацией)	IFP	1977 г.

Гідроочистка

Сумарна потужність процесів гідроочистки ~ у 2 рази перевершує потужність процесів каталітичного крекінгу.

Продовжує демонструвати високі темпи росту в зв'язку з підвищенням вимог до нафтопродуктів: вміст S у ДП - не більше 0,05 %.

Каталізатори: алюмокобальтмолібденові, алюмонікельмолібденові (2-15 % оксидів або сульфідів Mo, Ni, Co);

Носії - широкопористі на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Температура - 360-430 °C

Тиск -10-20 МПа

Співвідношення H_2 /сировина - (600-1000): 1

Вихід рідких продуктів - 92-94 %

Міжрегенераційний період роботи каталізатора - до 2 років

Загальний строк експлуатації - до 8 років

Вартість - до 6 тис. \$/т

Гідрокрекінг

- **Призначення процесу** – одержання додаткової кількості палив із різної сировини.
- **Сировина** - вакуумні та атмосферні газойлі, газойлі термічного та каталітичного крекінгу, мазути, гудрони.
- **Продукти** – автомобільні бензини, реактивне та дизельне паливо, сировина для нафтохімічного синтезу.
- **Переваги гідрокрекінгу:** - утилізуються гірші компоненти дистиляту і одержується бензин вище середньої якості; - утворюється значна кількість ізобутану, що йде на алкілування; - використання гідрокрекінгу дає змогу збільшити кількість світлих нафтопродуктів на 25 %; - каталізatori дешевші за каталізатор крекінгу.
- **Каталізатор** – сполуки сірки з кобальтом, молібденом чи нікелем (CoS , MoS_2 , NiS) та оксид алюмінію як носій. Нерухомий шар. Строк роботи – 4-7 міс.
- **Умови:** 290-400°C, 80-140 атм.

Алкілювання бензолу етиленом

- каталізатори кислотного типу (AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , мінеральні кислоти, оксиди, катіонообмінні смоли, фосфорна кислота на кізельгурі.
- цеоліти типу фожазиту, пентасилу, бета

Цеолітне алкілування бензолу етиленом

- Цеоліт типу пентасилу («Mobil-Badger», 1980 р.). Температура 380-420 °C.
- Цеоліт типу Y (1990 р. компанії «UOP» та «Lummus»). Температура 200-260 °C.
- «Chevron», «Polimeri Europe» та «Mobil» було розроблено каталізатори на основі цеолітів β та MCM-22.

Переваги рідкофазного процесу перед газофазним

- зниження енерговитрат;
- збільшення виходу етилбензолу;
- зменшення виходу побічних продуктів;
- збільшення строку використання та міжрегенераційного пробігу каталізатора.

Алкілювання бензолу етиленом

