



Химическая технология топлива и углеродных материалов

Лекция № 2

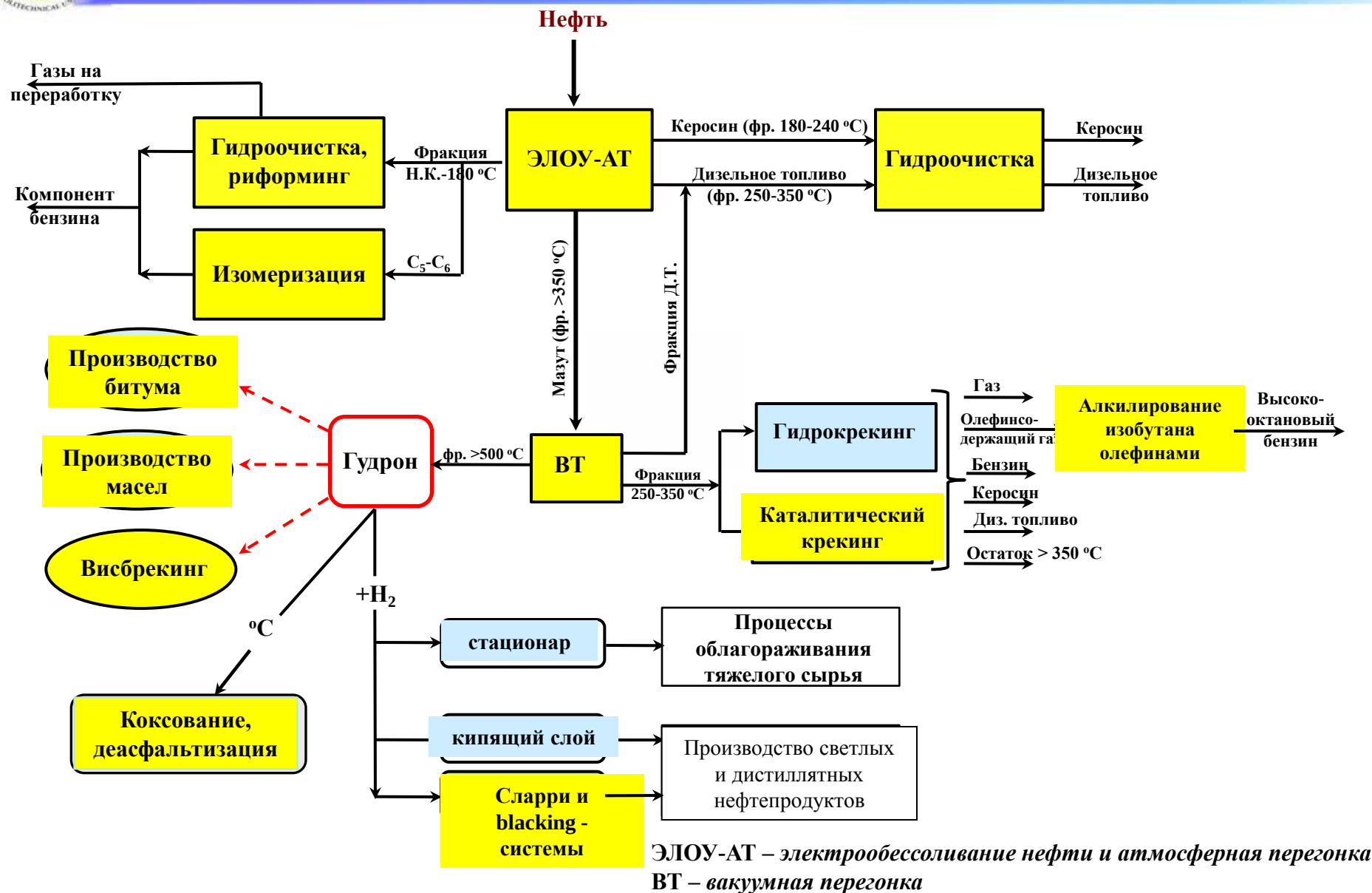
Гидропроцессы переработки нефти

Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.

Разработчик лекционного материала – к.т.н.,
доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.



Поточная схема завода с глубокой переработкой сернистой нефти





Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

1. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

- а) каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (**каталитический риформинг**);
- б) **каталитическая изомеризация** легких (C_5-C_6) алканов.

2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

- а) **гидроочистка** топливных фракций;
- б) **гидрообессеривание** высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).
Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

- а) **селективный гидрокрекинг** нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;



Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

б) **легкий гидрокрекинг**

- вакуумных газойлей для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;
- низкооктановых бензинов для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

в) **глубокий гидрокрекинг** дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;

4. **Специальные** процессы гидрирования и облагораживания нефтяных фракций:

а) **гидродеароматизация** реактивных топлив и масляных дистиллятов;

б) **гидрирование алкенов** с целью повышения окислительной стойкости нефтяных фракций;

Распространение ГК-процессов обусловлено следующими причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов и предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга);
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти;



Основные различия между разными процессами:

- 1) Температура.
- 2) Давление.
- 3) Число ступеней.
- 4) Способ применения катализатора (стац., движ. или п/о слой).

Основное сходство - 3 группы реакций протекающих параллельно:

- 1) Гидрогенолиз – гидроочистка от S, O, N.
- 2) Гидрирование алкенов и ароматики.
- 3) Гидрокрекинг.



Общие особенности гидрокаталитических процессов

- **химические превращения в них осуществляются под давлением H_2** , образующегося в одних процессах, например каталитического риформинга, и расходуемого в других;
- **химические превращения нефтяного сырья в ГК-процессах осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия:**
 - в составе катализаторов содержатся компоненты, ответственные за:
 - **протекание гомолитических реакций** гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.).
 - **гетеролитические реакции**, такие как изомеризация, циклизация, крекинг и др. (оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама и др.).



Парциальное давление водорода и кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ).

При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ, и концентрация в нем водорода, составляющая в промышленных условиях от 60 до 90 % об.

Кратность циркуляции ВСГ в зависимости от качества сырья изменяется в пределах 150-1000 м³/м³, при этом повышенную кратность циркуляции ВСГ применяют для утяжеленного сырья.

Кратность циркуляции ВСГ влияет также на долю испаряющегося сырья и продолжительность контакта сырья с катализатором.

Скорости реакций обессеривания нефтяных фракций удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением типа

$$W = K p_S^{n_1} p_{H_2}^{n_2},$$



Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

Цели процессов гидрооблагораживания разнообразны:

- **Моторные топлива** подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений S, N, O, As, галогенов, Me и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшения их эксплуатационных характеристик.
- **ГО позволяет уменьшить коррозионную агрессивность** топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду.
- **Глубокую ГО бензиновых фракций** проводят для защиты Pt-катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.
- **В результате ГОС вакуумных газойлей** — сырья каталитического крекинга — повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.
- **Нефтяные масла** подвергают неглубокому гидрообессериванию с целью осветления и снижения их коксуемости, кислотности и эмульгируемости. Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.



Катализаторы облагораживания нефтяного сырья

Используемые катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят следующие компоненты:

1) оксиды или сульфиды металлов VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;

- придают катализаторам *дегидро-гидрирующие свойства*, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

2) оксиды или сульфиды металлов VI группы: Mo, W, иногда Cr;

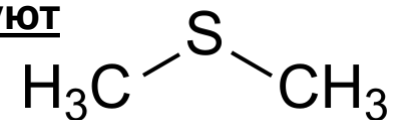
- их каталитическая активность по отношению к *реакциям окисления-восстановления* обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

- Сульфиды же Mo и W отвечают за протекание *гетеролитических (ионных) реакций*, в частности расщепление C–S, C–N и C–O связей в гетероорганических соединениях.

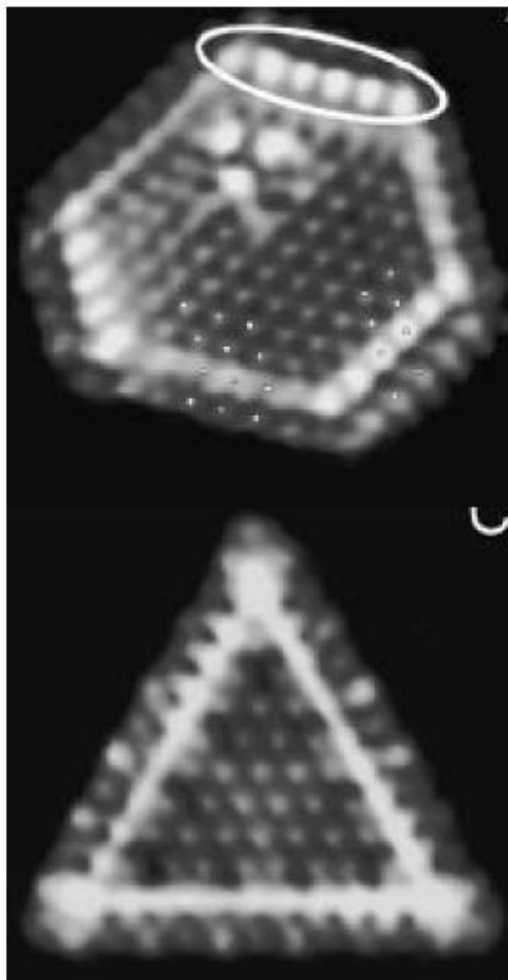
3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Катализаторы перед началом работы сульфидируют

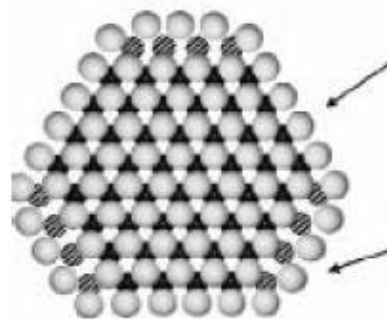
(меркаптанами, диметилсульфидом)



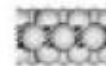
А



Б

MoS₂

Mo-грань

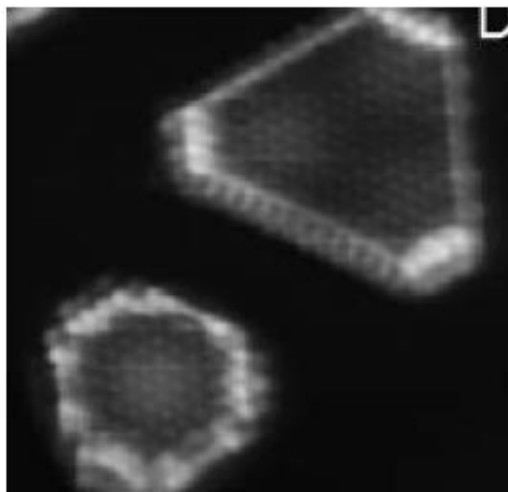


CoMoS

S-грань

На поверхности «работает»
система (оксид металла –
сульфид металла - металл)

В



Г

Рис. 2. Нанокластеры Co—Mo—S (а), MoS₂ (б) и Ni—Mo—S (в) [26]:

Сканирующая туннельная микроскопия; б — шариковая модель единичного слоя Co—Mo—S

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений



Катализаторы облагораживания нефтяного сырья

Алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы

Таблица 8.12 — Характеристика отечественных катализаторов гидроочистки дистиллятных фракций

Показатель	АКМ	АНМ	АНМС	ГО-30-70	ГКД202	ГК-35	ГО-117	ГС-168ш
Насыпная плотность, кг/м ³	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м ² /г	120	120	120	220	230	207	—	—
Содержание, % мас.:								
CoO, не менее	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
NiO, не менее	0	4,0	4,0	4,0...5,0	5,0	7,0...8,5	07,0	3,5
MoO ₃ , не менее	12,0	12,0	12,0	17,0...19	13,0	18,0...19	21,0	14,5
Fe ₂ O ₃ , не более	0,16	0,16	0,16	0,25	—	—	0,16	—
Na ₂ O ₃ , не более	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	0,4	0,08	—
Носитель	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Al ₂ O ₃	Алюмо-силикат + цеолит	Цеолит	Al ₂ O ₃	Алюмо-силикат
Диаметр гранул, мм	4...5	4...5	4...6	4...5	1,5...2,2	3,5	4,0	3...5
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Относительная активность по обессериванию, усл. ед., >	95	95	95	—	92	85	—	—
Межрегенерационный период, мес.	11	11	11	11	22...24	11...20	11	22
Общий срок службы, мес.	36	36	36	48	48...60	48	48	36...48
Очищаемая фракция	Топливные			Бензиновая	Дизельная		Вакуумный газойль	



Основные факторы ГО

- 1) Фракционный и групповой составы сырья.
- 2) Химический состав примесей (S, N, металлы, асфальтены).
- 3) Требования к качеству продуктов.

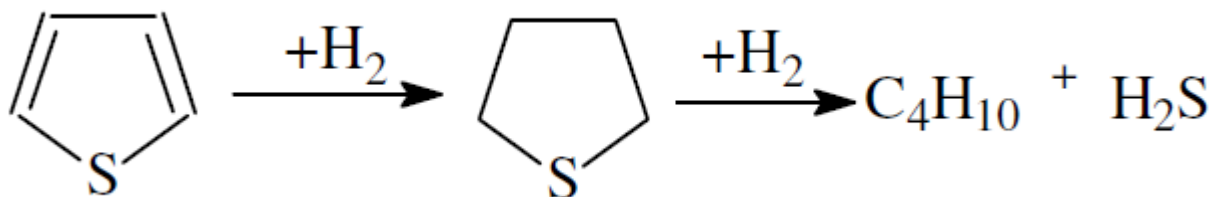


Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

3 группы реакций:

- 1) Гидрогенолиз – гидроочистка от S, O, N.
- 2) Гидрирование алкенов и ароматики.
- 3) Гидрокрекинг.

1) Гидрогенолиз S-соединений

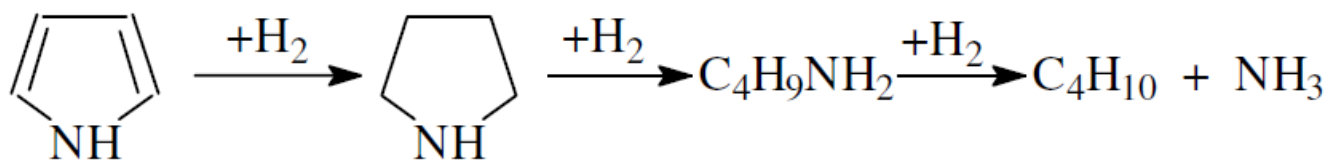


Температура, К	500	600	700	800
Степень гидрогенолиза, % мас.	100	99,8	99,0	98,6

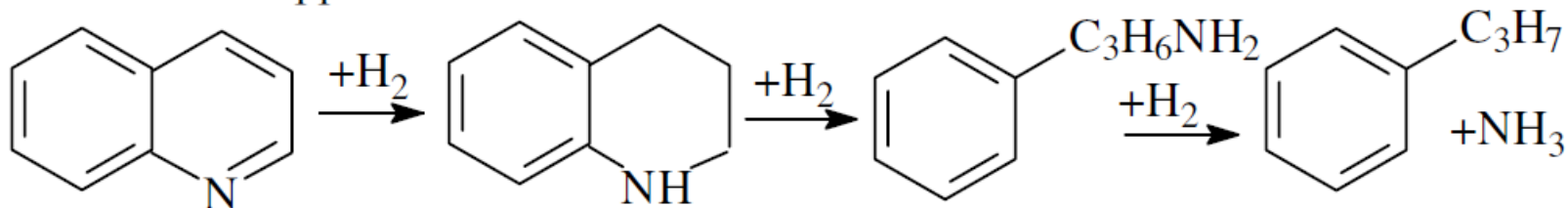


Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

1) Гидрогенолиз N-соединений

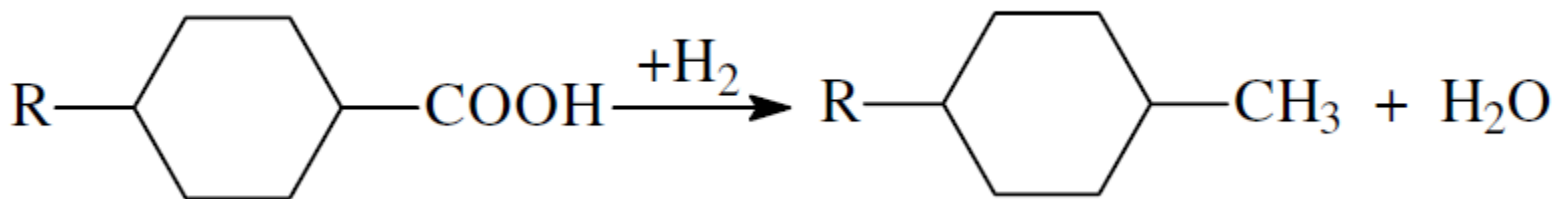


Пирролл



Хинолин

Гидрогенолиз O-соединений



Все реакции гидрогенолиза экзотермические
(т.е. низкотемпературные)



Реакционная способность S-соединений определяется:

- 1) Термодинамическими факторами (прочность связи C-S).
- 2) Кинетическими факторами (изменение скорости гидрогенолиза в присутствии др. соединений).

До 500 °С гидрирование связи C-S можно осуществлять без заметного крекинга молекул УВ.

Скорость гидрирования:

Тиолы, дисульфиды > вторичные алкилсульфиды >
тиоциклоалканы > ароматические сульфиды, тιοфены

Чем выше ММ, тем ниже скорость гидрирования.

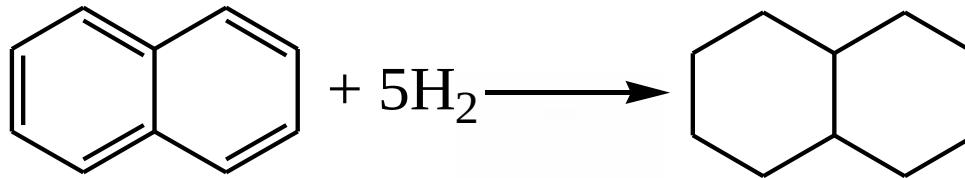
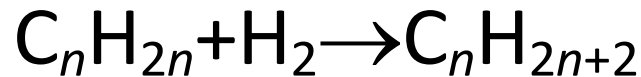
В присутствии N-соединений скорость гидрогенолиза S-соединений снижается.



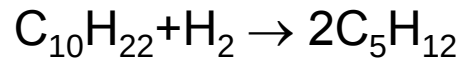
Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

3 группы реакций:

2) Гидрирование алкенов и ароматики.



3) Гидрокрекинг.



Основные реакции идут с выделением тепла (реакции гидрирования непредельных, ароматических) для прямогонных лёгких топлив – 70–80 кДж/кг, для тяжёлого топлива – 260–500 кДж/кг.

Общее повышение температуры сырья за проход по реактору не превышает 10 °С.



Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

Макрокинетика процесса.

Превращение сырья в условиях гидропроцессов идёт по следующему порядку:

1. *в первую очередь, гидрогенолизу подвергаются неуглеводородные компоненты – из сырья удаляются гетероатомы в виде H_2O , NH_3 и H_2S .*
2. *Одновременно идёт гидрирование ненасыщенных УВ;*
3. **Полициклическая ароматика гидрируется (но не все кольца);**
4. **Полициклоалканы подвергаются гидрогенолизу (но не все кольца);**
5. *значительно труднее - требуются жесткие условия:*
 - алканы изомеризуются и расщепляются,
 - насыщение последнего ароматического кольца,
 - гидрогенолиз алканов и моноциклоалканов.

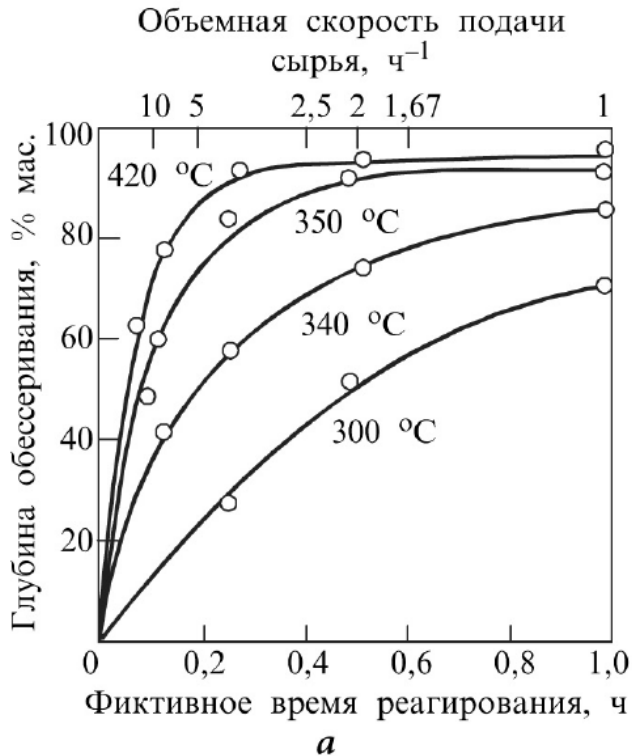


Таблица 8.13 — **Содержание серы, азота, металлов и коксуемость
во фракциях товарной смеси западно-сибирских нефтей**

Фракция	Предел температур кипения, °С	Содержание в сырье, % мас.			Коксуемость, % мас.
		сера	азот	металлы, 1/млн	
Бензиновая	85...180	0,05	Следы	—	—
Керосиновая	140...240	0,1	0,003	—	—
Дизельная	180...350	1,3	0,01	—	—
Вакуумная	350...500	1,6	0,11	0,3	0,3
	350...540	4,8	0,14	0,8	0,8

Таблица 8.14 — **Усредненные показатели работы современных промышленных установок
гидрооблагораживания различных видов сырья**

Показатель	Бензин (керосин)	Дизельное топливо	Вакуумный газойль	Нефтяные остатки
Температура, °С	300...400	340...400	380...410	380...410
Давление, МПа	1,5...2,0	2,5...4,0	4,0...5,0	7,0...15,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	5,0...10,0	3,5...5,0	1,0...2,0	0,5...1,0
Циркуляция водород-содержащего газа, м ³ /м ³	150	200	500	до 1000
Остаточное содержание серы, %	0,0001	0,1...0,2	0,1...0,5	0,3...0,5
Степень обессеривания, %	99	92...97	85...95	70...75
Ресурс службы катализатора, т сырья/кг	100	150...200	50...80	—
Срок службы катализатора, годы	5...8	4...6	2...4	1...2
Число регенераций	2...3	2...4	2...3	1...2



Температура не выше 400-420 °С, чтобы:

- воспрепятствовать реакциям крекинга;
- не снижать степень обессеривания;

Нижний предел температуры обусловлен необходимостью вести процесс в газовой фазе.

Рис. 8.10. Зависимость глубины обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья:

а — при 4 МПа и разной температуре (данные В. М. Курганова и др.); б — при 380 °С и давлении:
1 — 15; 2 — 10; 3 — 4; 4 — 2,2; 5 — 1,1; 6 — 0,55 МПа



Давление:

- при ГО сырья с пределами выкипания выше 350 °С сырье находится в жидкой фазе – чувствительность к давлению ниже.
- из-за удорожания оборудования, как правило процесс не ведут выше 7-8 МПа.

Фракции	Общее давление, МПа	Парциальное давление H_2 , МПа
Бензиновые	4-5	3,5-4
Среднедистиллятные	4-5	3-4
Вакуумный газойль	7-8	5,5-7

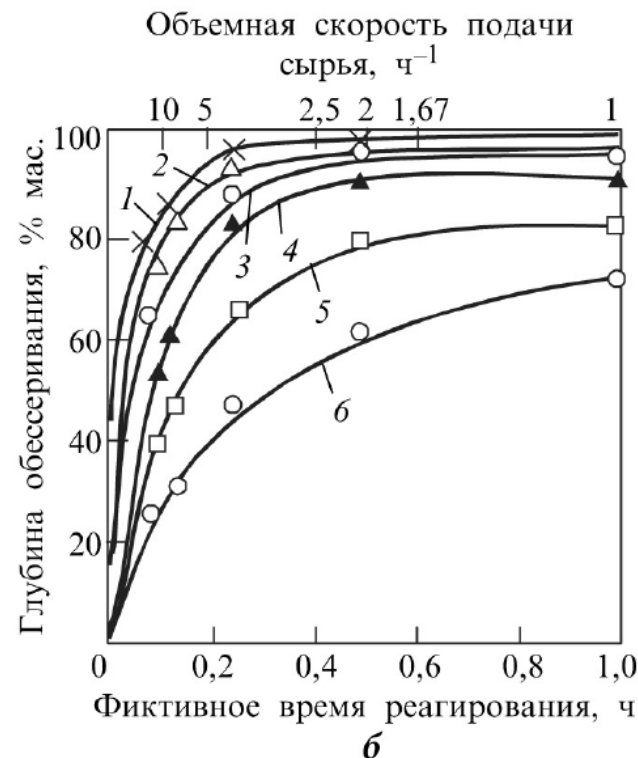


Рис. 8.10. Зависимость глубины обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья:

а — при 4 МПа и разной температуре (данные В. М. Курганова и др.); б — при 380 °С и давлении: 1 — 15; 2 — 10; 3 — 4; 4 — 2,2; 5 — 1,1; 6 — 0,55 МПа

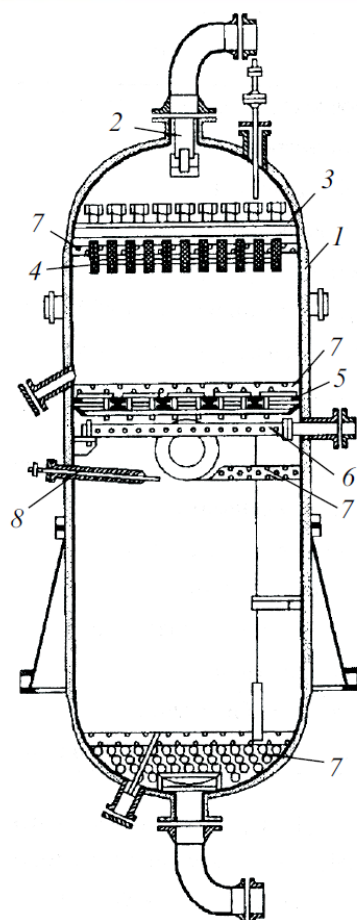


Рис. 8.12. Реактор гидроочистки
дизельного топлива:

1 — корпус; 2 — распределитель и гаситель потока; 3 — распределительная непроточная тарелка; 4 — фильтрующее устройство; 5 — опорная колосниковая решетка; 6 — коллектор ввода водорода; 7 — фарфоровые шары; 8 — термopара

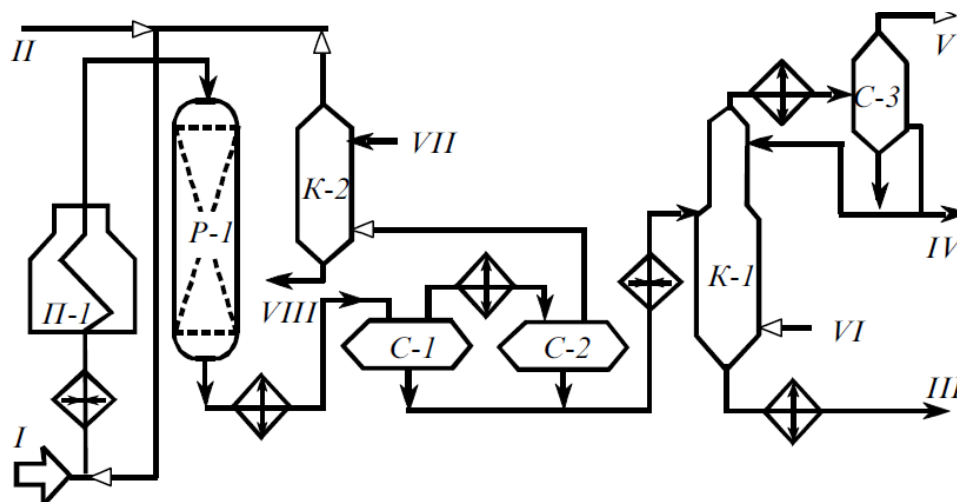


Рис. 8.13. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000:

I — сырье; II — свежий ВСГ; III — гидрогенизат; IV — бензин; V — углеводородный газ на очистку; VI — отдувочный ВСГ; VII — регенерированный МЭА; VIII — раствор МЭА на регенерацию

	I	II	III	IV
<i>Взято, %:</i>				
сырье	100,00	100,00	100,00	100,00
водород 100 %-й на реакцию*	0,15	0,25	0,40	0,65
всего	100,15	100,25	100,40	100,65
<i>Получено, %:</i>				
гидроочищенное топливо	99,00	97,90	96,90	86,75
дизельная фракция	—	—	—	9,2
отгон	—	1,10	1,3	1,3
углеводородный газ	0,65	0,65	0,60	1,5
сероводород	—	0,20	1,2	1,5
потери	0,5	0,4	0,4	0,4
всего	100,15	100,25	100,40	100,65

* Общий расход с учетом потерь на растворение.

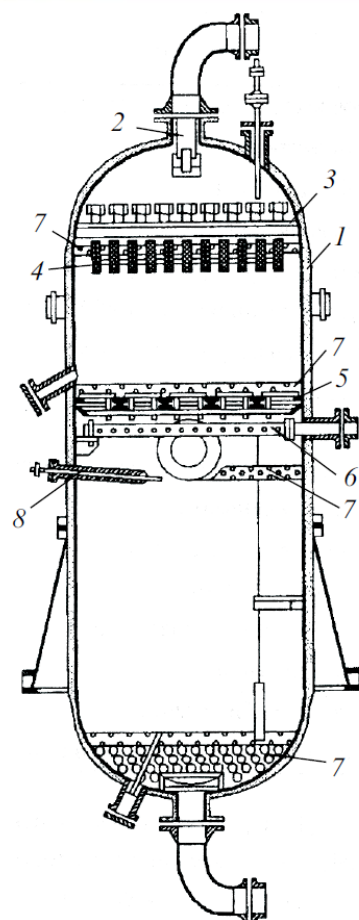


Рис. 8.12. Реактор гидроочистки
дизельного топлива:

1 — корпус; 2 — распределитель
и гаситель потока; 3 — распре-
делительная неповальная тарелка;
4 — фильтрующее устройство;
5 — опорная колосниковая решет-
ка; 6 — коллектор ввода водорода;
7 — фарфоровые шары; 8 — термо-
пара

Таблица 8.15 — Основные режимные параметры и показатели
промышленных установок гидроочистки
дизельных топлив

Показатель	Л-24-6	Л-24-7 ЛЧ-24-7	Секция ГО ЛК-6у	ЛЧ-24- 2000
Мощность по сырью, тыс. т/год: проектная фактическая	900 1200...1500	1200 1500...2000	2000 2000	2000 2000
Давление в реакторе, МПа	2,8...3,7	2,8...4,0	5,2...5,5	5,0
Температура в реакторе, °С	340...400	340...400	350...400	360...400
Кратность циркуляции ВСГ, м³/м³	250...300	200...350	350...500	250
Объемная скорость сырья, т⁻¹	3...5	3...5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % мас.	95,3	97,0	95,3	97
Содержание серы, % мас.: в сырье в гидрогенизате	0,6...1,6 0,1...0,2	0,6...1,6 0,1...0,2	0,6...1,6 0,12...0,16	0,8 0,15
Расход водорода, % мас.	0,4	0,35	0,42	0,4
Количество потоков	1	2	1	1
Тип реактора аксиальный	Биметал- лический	Футеро- ванный	Биметал- лический	Биметал- лический
Тип сепарации	Г	Х	Х	Г
Способ стабилизации	ВСГ	ВСГ	Водяной пар	ВСГ
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	—	+



Гидроочистка бензиновых фракций

Прямогонные фракции очищаются до 1-4 ppm S.

Технологический режим:

- t – 320-360 °С (скорость практически не зависит от t , $E_a=15,9$ кДж/моль, для сравнения N-соединений – 83,7 кДж/моль)
- давление 3-5 МПа
- ОСПС – 5-10 ч⁻¹
- циркуляция ВСГ – 200-500 м³/м³ сырья.

Направления совершенствования процесса:

интенсификация – увеличение ОСПС/снижение размера реактора/использование более активного катализатора.



Гидроочистка бензиновых фракций

Крекинг-бензины, бензины коксования – до 1-4 ppm S
(вторичная очистка).

Основная сложность – селективное удаление алкенов (16-40 %) и S-соединений (0,15-0,6 %), **не затрагивая арены** (30-45 %).

ОЧ не снижается только при обессеривании до 60 %, далее - по экспоненциальному закону.

«Составной» реактор:

- 1) Гидрирование олефинов – верхние слои катализатора;
- 2) Гидрогенолиз S-соединений – весь объем катализатора;



Гидроочистка бензиновых фракций

Термокрекинг-бензины – мало аренов, много алкенов;

– требуется более жесткий режим ($t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{ОСПС}=0,5\text{ ч}^{-1}$, циркуляция ВСГ = $600\text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья).

– **либо** ГО в смеси с прямогонными бензинами (1:(8-14)) или прямогонными и вторичными газойлями (1:5);

Сырье катриформинга:

Варианты подачи ВСГ:

1) Циркуляция ВСГ;

2) Однократная подача ВСГ («на проток») – только для установок прямогонных бензинов с пониженным содержанием серы ;



ГО керосиновых фракций

- $W_S=0,03-1,5\%$; $W_N=0,04-0,1\%$; $W_O=0,1-0,25\%$; допустимое содержание S – $0,05-0,1\%$;
- $t=350-380\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 2-4 МПа (при давлениях 4 МПа и выше скорость реакции не зависит от t !!!), ОСПС до 10 ч^{-1} .
- Степень ГОС – 90-95 %**; Она зависит от выбора дальнейшей технологии *деароматизации*: 2-хступенчатые процессы ДА требуют глубокой очистки, до 100 ppm S.



ГО дизельных фракций

ГО прямогонных фракций

- $t=350-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 3-4 МПа, ОСПС до $2-5\text{ ч}^{-1}$, циркуляция ВСГ – $300-600\text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья (расход $\text{H}_2=0,16-0,45\%$, из них 50 % на гидрирование S-соединений);
- Степень ГО – 85-95 %;

При снижении Р:

- снижается глубина гидрирования,
- сокращается срок службы катализатора;

При увеличении t:

- глубина увеличивается – растет выход газа и бензина,
- расход водорода,
- снижается селективность;



ГО дизельных фракций

ГО вторичных дистиллятов;

Основные особенности:

- высокое содержание S, N, смолистых в-в, алкенов и аренов;
- Необходимость учитывать ЦЧ продукта;
- Повышенный тепловой эффект (*реакция гидрирования алкенов*);
- (*газойли КК*) $t=380\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 2-4 МПа, ОСПС до 1 ч^{-1} , степень ГОС – 90 % (начальное $W_S=1,5\%$), но низкое ЦЧ;
- (*газойли коксования*) $t=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 5 МПа, ОСПС до 1 ч^{-1} , степень ГОС – 90 % (начальное $W_S=1,5\%$), ЦЧ=57;
- При повышении температуры можно увеличить ОСПС и снизить давление.



ГО дизельных фракций

ГО вторичных дистиллятов;

Способы решения основных проблем:

- Подбор катализатора, совместимого с данным видом сырья;
- ГО вторичных ДТ в смеси с прямогонными (3:7) – степень ГОС 95-98%;

Катализатор РК-222М





ГО вакуумных дистиллятов

Качество сырья – чем больше нежелательных соединений, тем ниже срок службы кат-ра; зависит от:

- **Глубина отбора + четкость ректификации мазута:**

- До 500 °С – почти нет Ме и САВ, коксуемость ниже 2 % - в этом случае оборудование аналогично ГО средних дистиллятов, t – до 410 °С, P - до 5 МПа, ОСПС до 1,5 ч⁻¹;
- До 550 °С – коксуемость 8-15 %, содержание Ме 160 ppm, САВ – 6-6,5 %, S – 1,5-3 %;

Группа	Коксуемость, % мас.	Содержание металлов, г/т (ppm)
I	менее 5	Менее 10
II	5...10	10...30
III	10...20	30...150
IV	Более 20	Более 150



ГО вакуумных дистиллятов

Группа	Коксуемость,	Содержание металлов,
	% мас.	г/т (ppm)
I	менее 5	Менее 10
II	5...10	10...30
III	10...20	30...150
IV	Более 20	Более 150

Классы сырья:

- 1) Высококачественное сырье (*Грозненская нефть*) – на КК без предварительной подготовки;
- 2) Сырье среднего качества – на КК с двумя регенераторами при повышенном расходе Me-стойкого катализатора;
- 3), 4) Сырье низкого качества – обязательная предварительная *деметаллизация* и *деасфальтизация*.

Способы улучшения процесса для коксующихся дистиллятов:

- Предварительная гидроподготовка на специальном катализаторе (Mo-Ni-Co/P, Fe, Ti) – Ангарск, Уфа;
- Смешение первичных и вторичных дистиллятов;
- Гидроподготовка обязательна при получении сырья для техуглерода – необходимо подобрать катализатор для гидрирования только S и N;



ГО нефтяных остатков

ГО НО призвана добиться выпуска продуктов товарного качества, как правило, смешением НО и дистиллятов:

- Вакуумная перегонка мазута + обессеривание ВГ + смешение ВГ и гудрона;
- Вакуумная перегонка мазута + ДА гудрона + обессеривание (ВГ+деАсф-т) + смешение с остатком ДА;
- Вакуумная перегонка мазута + ДА гудрона + обессеривание (ВГ+деАсф-т) + смешение (ВГ+деАсф-т) + газификация остатка ДА/получение битумов, топл. Кокса и т.д.;



ГО нефтяных остатков

Прямое ГОС (мазут/гудрон): $t=370-430\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 10-15 МПа, ОСПС до $0,5\text{ ч}^{-1}$.
Модификации процесса: стационарный, движущийся и псевдоожиженный слои (2-х, 3-хфазные) катализатора. Выход котельного топлива – 97-99 %. Расход катализатора – 0,09-0,11 кг на т сырья.

Процесс идет в диффузионной области – скорость линейно возрастает с ростом давления(!)

Замечено, что скорость обессеривания мазутов зависит от содержания асфальтенов (ингибиторы + трудногидролизуемые S-соединения).

Принципы работы реакторных блоков:

- 1) ГО в одном многослойном реакторе: крупнопористые Ме-емкие кат-ры + кат-ры ГО;
- 2) ГО в 2 и более ступенчатых р-рах со стационарным слоем кат-ра;
- 3) ГО в реакторе с 3-хфазным п/о слоем кат-ра.



Гидродеметаллизация

Сырье – нефтяные остатки; применяется как подготовка сырья перед гидроочисткой, каталитическим крекингом и гидрокрекингом.

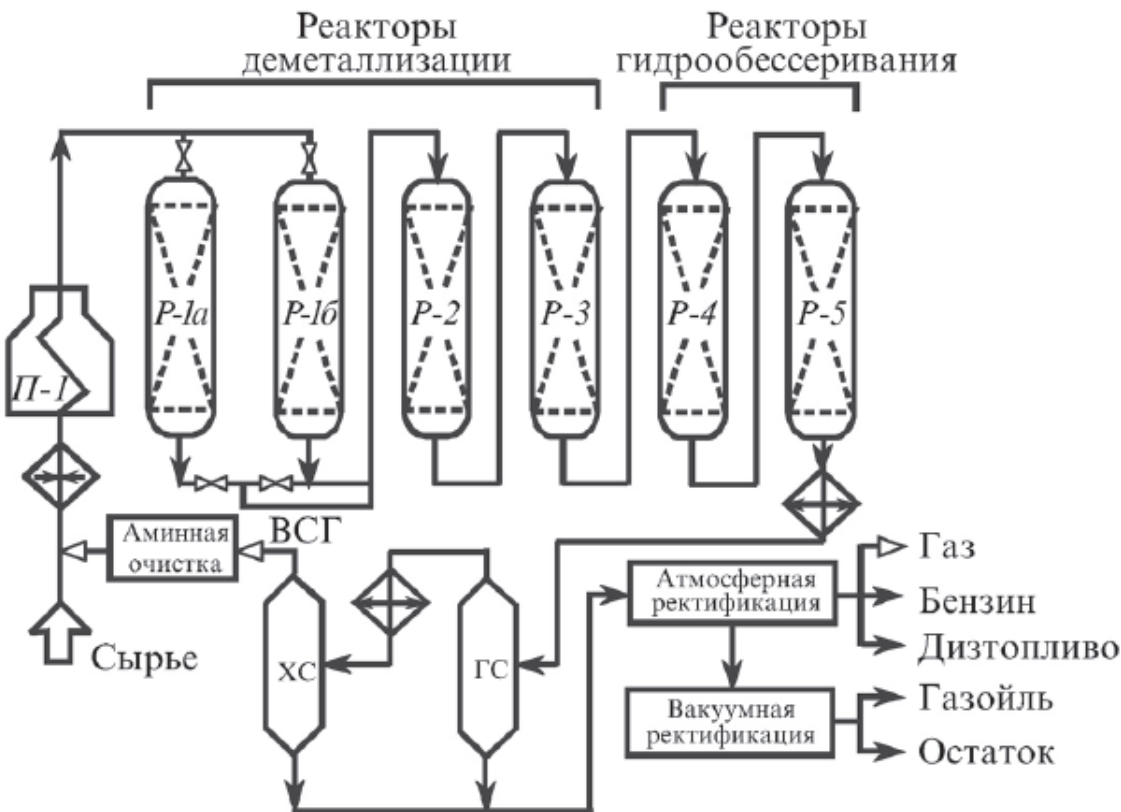
Каталитическая деметаллизация		Каталитическая гидроочистка
Катализатор – специальный широкопористый (размер пор - более 100 нм)- Co(Mo)/Al-Si-O; Содержание металлов (V и Ni) снижается с 50 до 8 мг/кг. Катализаторы не регенерируются, а направляются на утилизацию металлов.	+	При 15 МПа и 380 °С: <i>Удаление серы > удаление асфальтенов > уменьшение коксуемости (гидрирование ПЦА) > удаление азота.</i> Основной недостаток – быстрая дезактивация катализатора (кокс+Me). Срок службы кат-ра (стац. слой) – 8-16 месяцев. <u>Окислительная регенерация не помогает!!!</u>



Гидродеметаллизация нефтяных остатков

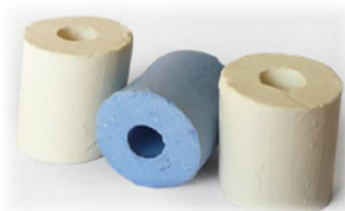
Способы уменьшения содержания металлов, смол и асфальтенов (в 3-5 раз):

- **Предварительная контактная деметаллизация (процесс «Хайвал»);**
- Термическое разложение Ме-органических соединений;
- Обработка растворителями в присутствии адсорбентов;



Продолжительность работы реакторов: защитных – 3-4 месяца, основных – 1 год.
Температура – ок. 450-550 °С.
Давление 1-5 МПа.
- P-1 – P-3: крупнопористые металлоемкие адсорбенты
- P-4 – P-5: катализаторы гидрообессеривания

	Сырье	Продукт
Отн. плотность	1,0107	0,9176
S, % масс.	4,0	0,8
Ni, ppm	89	5
V, ppm	440	19
Фракция 500 ₊ °С	13,8	2,8



Катализатор защитного слоя НК-500:

• Представляет собой оксиды никеля, молибдена и кобальта, нанесенные на активный оксид алюминия.

• Катализатор используется в качестве верхнего удерживающего слоя в реакторах процессов гидроочистки для лучшего рассеивания сырьевого потока, а также для подготовки сырья к процессу гидроочистки.

• Эксплуатируется на установках ОАО «НК НПЗ»; ОАО «Сызранский НПЗ»

Наименование показателя	Значение
1. Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	0,4-0,55
2. Размер гранул, мм, в пределах - диаметр внешний - длина	15,0-20,0 16,0-22,0
6. Удельная поверхность, м ² /г, не менее	50



Контакт защитного слоя ТК-100:

• Представляет собой инертный материал с большим объемом свободного пространства, сформованный в виде цилиндра с одним или несколькими сквозными внутренними каналами.

• Контакт используется в качестве одного из компонентов многослойной системы контактов, загружаемых в реактор с целью сдерживания роста перепада давления, для предотвращения образования корки и равномерного распределения газо-сырьевого потока в реакторах технологических установок нефтепереработки и нефтехимии.

• Эксплуатируется на установках ОАО «НК НПЗ»; ОАО «НГК «Славнефть»;

Наименование показателя	Значение
1. Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	1,0-1,1
2. Размер гранул, мм, в пределах - диаметр внешний - длина	19,0-25,0 20,0-25,0



Контакт защитного слоя ТК-200:

• Представляет собой макропористый оксид алюминия с высокой сорбционной активностью, сформованный в виде рифленых колец.

• Контакт используется в качестве одного из компонентов многослойной системы контактов, загружаемых в реактор с целью сдерживания роста перепада давления, для предотвращения образования корки и равномерного распределения газо-сырьевого потока в реакторах технологических установок нефтепереработки и нефтехимии.

Наименование показателя	Значение
1. Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	0,3-0,5
2. Размер гранул, мм, в пределах - диаметр внешний - длина, в пределах	10,0-16,0 15,0-20,0
3. Общий объем пор, см ³ /г, не менее	0,4



ГО гудрона

«Основной» комбинированный вариант:

Предварительная *деметаллизация* гудрона + *деасфальтизация* гудрона + ГОС при давлении до 20 МПа;

Срок службы катализатора – 7-11 мес. при невысокой степени ГОС.

ГО масел и парафинов

- Для улучшения их стабильности, цвета, деэмульгируемости и коксуемости;
- Fe-Mo-катализаторы, Al-Ni-Mo-Si-катализаторы;
- Для получения *высокоиндексных* масел применяют давление 10-24 МПа и 2-хступенчатые процессы;
- Для очистки парафинов - $t=200-350\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 3,5-4 МПа, ОСПС - $0,5-1\text{ ч}^{-1}$