

procesy wodorowe

w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym

Jacek Molenda, Alojzy Rutkowski

Procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym

Błędy dostrzeżone w druku

Str.	Wiersz	Jest	Powinno być
4	9 od góry	olejów	olejowych
27	14 od góry	rysunkowi	stosunkowi
80	wzór	$ \begin{array}{c} ^{\oplus} \\ -C \\ \\ -C^{\oplus} \\ \\ -C^{\ominus} \\ \end{array} + \begin{array}{c} \ominus \\ C- \\ \\ H^{\ominus} \\ \\ H^{\oplus} \end{array} $	$ \begin{array}{c} ^{\oplus} \\ -C \\ \\ -C^{\oplus} \\ \\ -C^{\ominus} \\ \end{array} + \begin{array}{c} \ominus \\ C- \\ \\ H^{\ominus} \\ \\ H^{\oplus} \end{array} $
245	10 od góry	destylu	destylatu
342	16 od góry	Stosowanie do potrzeb dobiera się odpowiednią	Stosownie do potrzeb dobiera się odpowiednią

J. Molenda, A. Rutkowski

HYDROPROCESSING IN PETROLEUM REFINERY INDUSTRY

Summary — page 493

Я. Моленда, А. Рутковски

**ВОДОРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Краткое содержание — стр. 493

JACEK MOLENDĄ ALOJZY RUTKOWSKI

**procesy wodorowe
w przemyśle rafineryjno-
petrochemicznym**



Wydawnictwa Naukowo-Techniczne • Warszawa 1980

Opiniodawca *mgr inż. Wojciech Swinarski*
Redaktor *mgr Henryk Najberg*
Redaktor techniczny *mgr Irena Milewska-Burczykowa*
Projekt okładki i obwoluty *Jolanta Kalita*

665.6.092

W książce podano przeglądowe informacje o najważniejszych procesach wodorowych stosowanych w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym. Omówiono chemizm, katalizatory i technologie procesów hydrorafinacji różnych destylatów naftowych i benzyn popirolitycznych, hydrokrakingu destylatów olejów, hydroodsiarczania i hydrokrakingu pozostałości ropnych, hydrodealkilowania toluenu i alkilonaftalenów, uwodornienia benzenu i in. Ostatni rozdział poświęcono metodom odzyskiwania i produkcji wodoru, stosowanym w rafineriach (niskotemperaturowe lub adsorpcyjne wydzielanie z gazów rafineryjnych, reforming benzyn, konwersja lub zgazowanie surowców węglowodoprowych).

Książka jest przeznaczona dla inżynierów i techników przemysłu rafineryjno-petrochemicznego oraz dla pracowników instytutów naukowo-badawczych i biur projektowych, działających na rzecz tego przemysłu. Książka może być również wykorzystywana przez studentów wyższych uczelni specjalizujących się w technologii przerobu ropy naftowej i petrochemii.

Książka wydana z dotacją przyznaną przez
Ministerstwo Przemysłu Chemicznego

© Copyright by
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
Warszawa 1980

All rights reserved

Printed in Poland

ISBN 83-204-0166-6

Spis treści

Przedmowa	11
I. Wiadomości wstępne	13
1. Terminologia i systematyka procesów wodorowych	13
a. Uwagi ogólne	13
b. Terminologia reakcji uwodornienia	14
c. Rodzaje i systematyka rafineryjnych procesów wodorowych	16
d. Nazewnictwa technologii licencyjnych	19
2. Rola wodoru w procesach rafineryjnych i petrochemicznych	20
a. Rozkład zawartości wodoru w produktach naftowych	20
b. Rafineryjne procesy wodorowe	20
c. Zużycie wodoru w procesach wodorowych przemysłu rafineryj- no-petrochemicznego	24
3. Problem pogłębienia przeróbki ropy naftowej	28
4. Zawartość siarki, azotu i metali ciężkich w ropach naftowych	30
a. Uwagi ogólne	30
b. Klasyfikacja i występowanie rop siarkowych	30
c. Zależność pomiędzy zawartością siarki a własnościami ropy	32
d. Związki metali ciężkich w ropach naftowych	34
Literatura	37
II. Podstawy katalizy procesów wodorowych	39
1. Istota reakcji katalitycznej	39
2. Rodzaje katalizatorów	41
a. Systematyka katalizatorów	41
b. Katalizatory metaliczne (przewodniki)	42
c. Katalizatory tlenkowe (półprzewodniki)	44
3. Nośniki katalityczne	48
a. Charakterystyka ogólna nośników	48
b. Tlenek glinu	52
c. Glinokrzemiany amorficzne	53
d. Glinokrzemiany szkieletowe (zeolity)	57

4. Katalizatory dwufunkcyjne	61
5. Dezaktywacja katalizatorów	64
a. Istota dezaktywacji katalizatorów	64
b. Czynniki powodujące dezaktywację katalizatorów	65
Literatura uzupełniająca	71

III. Reakcje chemiczne procesów wodorowych 73

1. Reakcje główne i uboczne	73
2. Energie wiązań	74
3. Mechanizmy reakcji procesów wodorowych	79
4. Reakcje rodnikowe	81
5. Reakcje jonów karboniowych	86
6. Reakcje uwodornienia	91
a. Uwagi ogólne	91
b. Uwodornienie węglowodorów olefinowych	93
c. Uwodornienie węglowodorów aromatycznych	98
7. Hydrokrakowanie węglowodorów	102
a. Uwagi ogólne	102
b. Hydrokrakowanie węglowodorów parafinowych	103
c. Hydrokrakowanie węglowodorów cykloparafinowych	105
d. Hydrokrakowanie węglowodorów aromatycznych	107
e. Hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych	111
f. Dysproporcjonowanie toluenu	113
8. Uwodornienie związków siarki i azotu	114
a. Uwagi ogólne	114
b. Uwodornienie związków siarki	116
c. Uwodornienie związków azotu	121
d. Reakcje powstawania koksu na powierzchni katalizatora	124
Literatura uzupełniająca	128

IV. Hydorafinacja destylatów naftowych 129

1. Wprowadzenie	129
2. Wpływ parametrów na przebieg hydorafinacji destylatów naftowych	132
3. Zużycie wodoru w procesach hydorafinacji	143
4. Uniwersalne technologie hydorafinacji destylatów naftowych	145
5. Hydorafinacja frakcji benzynowych	149
a. Cele i technologie hydorafinacji benzyn z destylacji zachowawczej i z procesów rozkładowych	149
b. Hydorafinacja benzyn — surowca reformingu katalitycznego	153
c. Hydorafinacja benzyn z procesów krakingu i koksowania	159
d. Hydorafinacja benzyn popirolitycznych	164
6. Hydorafinacja ropy	171
a. Uwagi ogólne	171
b. Parametry i schematy instalacji hydorafinacji ropy	173
c. Charakterystyka produktów	173
7. Hydorafinacja olejów napędowych	176
a. Cel i znaczenie procesu	176
b. Surowce i parametry hydorafinacji olejów napędowych	176
c. Parametry hydorafinacji i ich wpływ na jakość produktu	177
d. Wydajność i jakość produktów	179
e. Schemat instalacji	181

f. Hydroizomeryzacja w produkcji niskokrzepnących olejów napędowych	183
8. Procesy hydrowyafinacji w przeróbce destylatów próżniowych	184
a. Hydroodsiarczanie destylatów próżniowych w produkcji misko-siarkowych olejów opałowych	184
b. Hydrowyafinacja surowców krakingu katalitycznego	193
c. Procesy hydrowyafinacji w produkcji olejów smarowych	204
d. Hydrowyafinacja olejów bezbarwnych i stałych węglowodorów naftowych	208
9. Wybrane zagadnienia eksploatacyjne przemysłowych instalacji hydrowyafinacji	211
a. Uwagi ogólne	211
b. Rozruch instalacji hydrowyafinacji	212
c. Normalna eksploatacja instalacji hydrowyafinacji	215
Literatura	218

V. Hydrokraking destylatów naftowych	220
1. Rozwój technologii hydrokrakingu	220
2. Hydrokraking we współczesnym przemyśle rafineryjnym	224
3. Surowce i katalizatory procesu hydrokrakingu destylatów	231
a. Rodzaje surowców i specyfika ich przeróbki	231
b. Katalizatory	237
4. Parametry procesu hydrokrakingu	243
a. Temperatura reakcji i szybkość objętościowa surowca	243
b. Ciśnienie wodoru	248
c. Krotność cyrkulacji gazu wodorowego	250
d. Zużycie wodoru	253
e. Efekt cieplny procesu hydrokrakingu	257
5. Rozwiązanie technologiczne procesu hydrokrakingu destylatów	260
a. Uwagi ogólne	260
b. Jednostopniowe procesy hydrokrakingu	261
c. Reaktory instalacji hydrokrakingu	262
d. Dwustopniowe procesy hydrokrakingu	265
6. Hydrokraking destylatów ukierunkowany na produkcję frakcji benzynowych	269
a. Cel i znaczenie procesu	269
b. Surowce i wydajność produktów	269
c. Zużycie wodoru i katalizatory	271
d. Jakość otrzymywanych frakcji benzynowych	272
e. Wydajność benzyny lekkiej i ciężkiej	274
f. Reformowanie ciężkiej benzyny hydrokrakingowej	276
g. Wydajność produktów ubocznych	277
h. Zastosowanie procesu w schematach rafinerii	278
7. Hydrokraking destylatów ukierunkowany na produkcję paliw odrzutowych	280
a. Cel i znaczenie procesu	280
b. Surowce i wydajność produktów	281
c. Jakość otrzymywanych paliw odrzutowych	282
d. Zastosowanie procesu w schemacie rafinerii	283
e. Procesy wodorowe w produkcji paliw odrzutowych	284

8. Hydrokraking destylatów ukierunkowany na produkcję olejów napędowych lub opałowych	287
a. Cel i znaczenie procesu	288
b. Surowce i wydajność produktów	288
c. Jakość olejów napędowych i przykładowy schemat ich zmaksymalizowanej produkcji	288
d. Wariant ukierunkowania procesu hydrokrakingu na oleje opałowe	290
9. Hydrokraking destylatów ukierunkowany na produkcję szerokich frakcji paliwowych	291
10. Hydrokraking destylatów prowadzony w celu uzyskania gazu płynnego	293
11. Współpraca instalacji hydrokrakingu z instalacją krakingu katalitycznego	297
12. Rola procesu hydrokrakingu w produkcji olejów smarowych	302
a. Zmiany składu chemicznego olejów podczas procesu hydrokrakingu z punktu widzenia jakości olejów smarowych	302
b. Znaczenie i warianty procesu hydrokrakingu ukierunkowanego na produkcję olejów smarowych	304
c. Wpływ parametrów hydrokrakingu na wydajność i jakość olejów smarowych	307
d. Hydroizomeryzacja koncentratów parafinowych w produkcji olejów smarowych	317
13. Współpraca instalacji hydrokrakingu destylatów z instalacją reformingu benzyn	319
14. Rola i możliwości wykorzystania instalacji hydrokrakingu w schematach technologicznych rafinerii	321
Literatura	329

VI. Procesy hydroodsarczania i hydrokrakingu pozostałości ropnych . 332

1. Ogólna charakterystyka pozostałości ropnych	332
2. Skład chemiczny pozostałości ropnych	334
3. Kierunki wykorzystania i metody przeróbki pozostałości ropnych	338
4. Najważniejsze procesy przeróbki surowców pozostałościowych prowadzone bez udziału wodoru	340
a. Rozpuszczalnikowe odasfaltowanie i odmetalizowanie pozostałości ropnych	340
b. Odmetalizowanie pozostałości ropnych bez użycia rozpuszczalników	348
c. Rola procesów odasfaltowania i odmetalizowania pozostałości w schematach produkcji niskosiarkowych olejów opałowych	351
d. Visbreaking i koksowanie pozostałości ropnych	353
e. Procesy zgazowania i flexicokingu pozostałości ropnych	354
5. Katalizatory i parametry uwodorniające przeróbki pozostałości ropnych	361
a. Katalizatory i problemy ich doboru	361
b. Parametry technologiczne uwodorniające przeróbki pozostałości ropnych	365
6. Procesy hydrokrakingu pozostałości ropnych	372
a. Różnice pomiędzy hydrokrakingiem destylatów a hydrokrakingiem pozostałości ropnych	372

b. Przemysłowy proces hydrokrakingu pozostałości ropnych — H-Oil	377
c. Procesy hydrokrakingu pozostałości ropnych opanowane w skali instalacji pilotowych	388
7. Hydroodsiarczanie pozostałości ropnych	390
a. Uwagi ogólne	390
b. Katalizatory i parametry procesu hydroodsiarczania pozostałości ropnych	394
c. Procesy bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych	396
Literatura	410
VII. Inne procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym	413
1. Znaczenie i wielkość produkcji węglowodorów aromatycznych w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym	413
2. Hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych	415
a. Uwagi ogólne	415
b. Produkcja benzenu metodą hydrodealkilowania tolienu lub frakcji alkiloaromatycznych C_7-C_9	416
c. Produkcja naftalenu metodą hydroalkilowania frakcji alkilonaftalenowych	425
3. Procesy izomeryzacji węglowodorów alkiloaromatycznych prowadzone pod zwiększonym ciśnieniem wodoru	428
4. Dysproporcjonowanie i transalkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych	431
5. Uwodornienie benzenu do cykloheksanu	432
a. Znaczenie i metody produkcji cykloheksanu	432
b. Procesy uwodornienia benzenu	433
6. Hydropiroliza	435
Literatura	436
VIII. Źródła i produkcja wodoru w rafineriach ropy naftowej	437
1. Wprowadzenie	437
a. Zapotrzebowanie na wodór w przemyśle rafineryjnym	437
b. Jakość gazu wodorowego z punktu widzenia potrzeb rafineryjnych procesów wodorowych	440
c. Metody wydzielania oraz wytwarzania wodoru, stosowane w rafineriach	441
2. Postęp technologiczny w procesie reformingu katalitycznego	444
a. Uwagi ogólne	444
b. Wpływ wprowadzania katalizatorów bimetalicznych i polimetalicznych na technologię i wyniki procesu reformingu	445
c. Niskociśnieniowe instalacje reformingu z okresową regeneracją katalizatora	450
d. Niskociśnieniowe instalacje reformingu z cykliczną regeneracją katalizatora	452
e. Instalacje reformingu katalitycznego z ruchomym złożem katalizatora i jego ciągłą regeneracją	455
3. Wydzielanie wodoru z gazów rafineryjnych	459
a. Metody wydzielania wodoru z mieszanin gazowych	459
b. Metody niskotemperaturowe	460

c. Adsorpcyjny proces PSA	467
d. Metoda dyfuzyjna	470
e. Metody absorpcyjne	471
4. Wytwarzanie wodoru metodą katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną	471
a. Podstawowe informacje o procesie	471
b. Surowce	473
c. Schemat technologiczny i przebieg procesu w wytwórni wodoru	474
d. Modyfikacje procesu katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną	481
5. Wytwarzanie wodoru metodą zgazowania surowców węglowodorowych z parą wodną i tlenem	482
a. Podstawowe informacje o procesie	482
b. Zgazowanie pozostałości ropnych metodą Shell	484
c. Zgazowanie pozostałości ropnych metodą Texaco	486
6. Inne metody wytwarzania wodoru	489
Literatura	491
Skorowidz rzeczowy	495

Przedmowa

Procesy wodorowe¹⁾ są nieodzowne w każdej rafinerii ropy naftowej dla uzyskiwania wymaganej jakości handlowych produktów naftowych. Dzięki tym procesom można nie tylko polepszać jakość, lecz także korygować wydajność praktycznie wszystkich produktów przeróbki ropy, kierowanych z rafinerii do sieci dystrybucyjnej (jak np. paliwa silnikowe czy oleje smarowe) lub wykorzystywanych jako surowce w procesach petrochemicznych (np. benzyna jako wsad pirolizy, czy węglowodory aromatyczne w syntezach różnych monomerów).

Instalacje hydrorafinacji różnych frakcji naftowych od dawna już odgrywają w schematach technologicznych rafinerii rolę równie podstawową jak instalacje destylacji ropy, reformingu benzyn czy krakingu katalitycznego destylatów olejowych. W ostatnim piętnastoleciu obserwuje się także poważny wzrost znaczenia hydrokrakingu destylatów, hydroodsiarczania pozostałości ropnych oraz innych jeszcze rafineryjnych procesów wodorowych (np. hydrodealkilowania toluenu czy alkilonaftalenów).

Powyższe względy uzasadniały wydanie tej monografii. Przedstawiono w niej rolę procesów wodorowych w nowoczesnym przemyśle rafineryjnym oraz omówiono najważniejsze możliwości technologiczne, jakie wynikają z wprowadzenia tych procesów do schematu przeróbki ropy stosowanie do lokalnych warunków i potrzeb.

Postęp technologiczny w przemyśle rafineryjnym, a w szczególności w procesach wodorowych jest złożoną funkcją postępu w dziedzinach:

¹⁾ Termin procesy wodorowe zastosowano w tekście tej książki, ponieważ najlepiej określa on i uogólniająco obejmuje wszystkie różnorodne procesy przemysłu rafineryjno-petrochemicznego prowadzone z udziałem wodoru. W tym rozumieniu termin procesy hydrogenizacyjne (uwodornienia) jest węższy i byłby właściwy tylko w przypadku niektórych spośród omawianych w książce procesów.

chemii ropy naftowej, katalizatorów, materiałoznawstwa, konstrukcji aparatury, automatyki i sterowania procesowego itd. Szczegółowe omówienie tych zagadnień wykracza poza ramy tej książki. Zostały one ujęte w ogólnych tylko zarysach, w zakresie niezbędnym do stworzenia jasnego obrazu przebiegu i możliwości technologicznych prezentowanych procesów produkcyjnych. Rozdziały poświęcone tym procesom uzupełniono rozdziałem VIII, w którym omówiono przeglądowo źródła i produkcję wodoru prowadzoną w rafineriach w celu zaspokojenia zwiększonego zapotrzebowania na ten gaz. W rozdziale tym podano również najważniejsze informacje o postępie technologicznym w procesie reformingu, omawiając wpływ tego postępu na uzyskiwanie większych wydajności wodoru.

Proces reformingu nie jest jedynym tematem, którego włączenie w określonym zakresie do monografii o rafineryjnych procesach wodorowych musiało być kwestią subiektywnej oceny i decyzji. Autorzy wyrażają nadzieję, że w książce udało się zachować proporcje tekstu zgodne z rzeczywistą gradacją ważności poszczególnych procesów wodorowych.

Zagadnienia budowy aparatury stosowanej w poszczególnych procesach w zasadzie nie są w książce omawiane. W większości jest to aparatura typowa dla instalacji przemysłu rafineryjnego i chemicznego (reaktory, wymienniki ciepła, piece, kolumny absorpcyjne i rektyfikacyjne, separatory, sprężarki). Przyjęto, że są to zagadnienia znane Czytelnikowi. W razie potrzeby można zresztą zawsze sięgnąć do publikacji książkowych poświęconych specjalnie tej tematyce.

Autorzy wyrażają podziękowanie mgr inż. Wojciechowi Swinarskiemu dyrektorowi technicznemu Gdańskich Zakładów Rafineryjnych za wnikliwą opinię, która przyczyniła się istotnie do polepszenia sposobu ujęcia i określonych zmian zakresu tematycznego niektórych rozdziałów.

Autorzy

I. Wiadomości wstępne

1. TERMINOLOGIA I SYSTEMATYKA PROCESÓW WODOROWYCH

a. Uwagi ogólne

Terminem *procesy wodorowe* są określane w tej książce te rafineryjne procesy technologiczne, których przebieg jest związany z użyciem wodoru jako jednego z surowców (reagentów) doprowadzanych do instalacji przemysłowej, a reakcja uwodornienia jest jedną z reakcji chemicznych decydujących o istocie procesu. Problem jednoznaczności i poprawności terminologii tych procesów jest złożony z uwagi na uwarunkowania wynikające z ich historycznego rozwoju, różnorodność reakcji uwodornienia, różnorodność surowców poddawanych przeróbce oraz otrzymywanych produktów końcowych, jak również ze względu na stosowanie różnych warunków reakcji i rozmaitych katalizatorów.

W języku polskim okolicznością komplikującą powyższą terminologię jest ponadto możliwość formułowania terminów zarówno z użyciem przedrostków tworzonych z rdzenia polskiego słowa *wodór*, jak i przedrostków *hydro-* pochodzących z łacińskiej nazwy wodoru (*hydrogenium*). Te ostatnie przedrostki są powszechnie stosowane w większości języków zachodnioeuropejskich w nazwach reakcji chemicznych i procesów technologicznych, prowadzonych w obecności wodoru. W trosce o czystość języka jest wskazane możliwie szerokie stosowanie terminów, w których wykorzystuje się polskie słowo *wodór*. Jako ważne kryterium poprawności wielu terminów trzeba jednak przyjąć powszechność ich używania w języku polskim, a nie pochodzenie rodzime czy obce. Przy takim założeniu termin *uwodornienie* będzie na przykład bardziej poprawny niż stosowany niekiedy jako synonim pochodzenia obcego (*hydrogenizacja*). Określenie *procesy wodorowe* należy też uznać za bardziej właściwe od określenia *hydroprocesy*. I odwrotnie, w zamian, nie-

których powszechnie przyjętych terminów obcych (np. *hydrorafinacja*, *hydrodealkilowanie*) nie należy stosować innych, nie mających szans trwałego przyjęcia się w języku technicznym.

b. Terminologia reakcji uwodornienia

Uwodornienie jest ogólnym określeniem reakcji chemicznych, w których zachodzi chemiczne związanie wodoru z dowolną inną substancją chemiczną. Stosowanym niekiedy synonimem terminu *uwodornienie* jest *hydrogenizacja*.

Odwodornienie jest ogólnym określeniem reakcji odwrotnej w stosunku do reakcji uwodornienia, a więc reakcji, w której zachodzi oderwanie chemicznie związanego wodoru od dowolnej substancji chemicznej. Synonimem jest termin *dehydrogenizacja*, który w języku polskim jest używany rzadko.

Uwodornienia węglowodorów aromatycznych prowadzące do zmniejszenia ich zawartości lub całkowitego usunięcia z danego produktu jest określane jako reakcja *dearomatyzacji* lub niekiedy *hydrodearomatyzacji*. Termin pierwszy jest powszechnie używany, jednak dla ścisłości należy zaznaczyć, że proces dearomatyzacji niekoniecznie musi być związany z uwodornieniem. Termin ten obejmuje również inne sposoby obniżenia zawartości węglowodorów aromatycznych w produktach naftowych (np. przez ekstrakcję selektywną).

Uwodornienie zawartych w produktach naftowych związków organicznych siarki, azotu i tlenu jest związane z reakcją krakowania uwodorniającego. Następuje bowiem rozerwanie wiązania łączącego heteroatom z atomem węgla, przy czym przebiegają reakcje uwodornienia i tworzą się związki tych atomów z wodorem. Jedynie uwodornienie związków siarki (a ściślej produktów ich krakowania) jest określane odrębnym terminem *hydroodsiarczanie*, który stanowi jednocześnie nazwę grupy procesów technologicznych. W przypadku pozostałych heteroatomów występujących w produktach naftowych określenia analogiczne (hydroazotowanie, hydroodtlenianie) zdecydowanie się nie przyjęły.

Odrębną grupę reakcji chemicznych związanych z przyłączaniem wodoru jest zespół reakcji obejmujący rozerwanie wiązań między atomami w cząsteczce (reakcje krakowania) i uwodornienie powstałych produktów. Reakcje te, mające bardzo ważne znaczenie praktyczne, są określane w języku polskim kilkoma nie zawsze prawidłowo stosowanymi terminami (krakowanie uwodorniające, destruktywna hydrogenizacja, hydrogenoliza, hydrokrakowanie). Dla ogólnego określenia tego zespołu reakcji najbardziej właściwe jest określenie *krakowanie uwodorniające*. Reakcja krakowania uwodorniającego może być realizowana trzema różnymi sposobami:

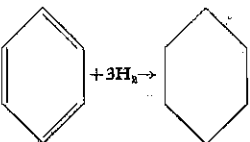
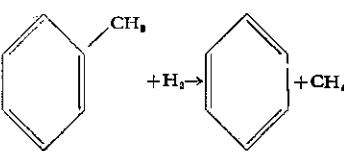
1. Termiczne krakowanie węglowodorów (przebiegające bez udziału katalizatorów według mechanizmu wolnorodnikowego z następczym uwodornieniem fragmentów rodnikowych), które przebiega zazwyczaj z wykorzystaniem donorów wodoru lub wodoru zawartego w reagujących cząsteczkach. Ogranicza to istotnie ilość przyłączonego wodoru. Reakcje tego typu zachodzą np. w procesie *visbreakingu* pozostałości ropnych lub w początkowej fazie procesu upłynnienia węgla. Opisany zespół reakcji określa się zwykle jako *depolimeryzacja uwodorniająca*.

2. Termiczne krakowanie węglowodorów przebiegające według mechanizmu wolnorodnikowego z następczym uwodornieniem produktów w obecności katalizatorów uwodorniających. Dzięki temu ilość przyłączonego wodoru jest znaczna. Ten rodzaj reakcji krakowania uwodorniającego tradycyjnie określa się jako *hydrogenizacja destruktywna*. Przykładem procesu, w którym reakcja ta dominuje, jest hydrokraking pozostałości ropnych.

3. Katalityczne krakowanie węglowodorów, przebiegające według mechanizmu jonowego wraz z następczym katalitycznym uwodornieniem produktów reakcji. Ten sposób realizacji reakcji krakowania nosi nazwę reakcji *hydrokrakowania*. Termin ten jest stosowany również jako nazwa grupy procesów technologicznych¹⁾.

Do reakcji krakowania uwodorniającego należy formalnie zaliczyć np. również reakcję hydrodealkilowania, która w sensie chemicznym

Tablica 1.1. Podstawowe rodzaje reakcji uwodornienia przebiegających w procesach rafineryjnych

Uwodornienie olefin i węglowodorów aromatycznych	Uwodornienie związków zawierających heteroatomy	Krkowanie uwodorniające
<p>1. Uwodornienie olefin $\text{—CH=CH—} + \text{H}_2 \rightarrow \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$</p> <p>2. Uwodornienie węglowodorów aromatycznych (dearomatyzacja)</p> 	<p>1. Hydroodsulfarczenie $\text{R(S)} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{RH}_2 + \text{H}_2\text{S}$</p> <p>2. Uwodornienie związków azotu $\text{R(N)} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{RH}_3 + \text{NH}_3$</p> <p>3. Uwodornienie związków tlenu $\text{R(O)} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{RH}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>1. Uwodorniająca depolimeryzacja $\text{R} \rightarrow \text{R}'_1 + \text{R}'_2$ $\text{R}'_1 + \text{R}'_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}'_1\text{H} + \text{R}'_2\text{H}$</p> <p>2. Hydrogenizacja destruktywna $\text{R} \rightarrow \text{R}'_1 + \text{R}'_2$ $\text{R}'_1 + \text{R}'_2 \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{kat}} \text{R}_1\text{H} + \text{R}_2\text{H}$</p> <p>3. Hydrokrakowanie $\text{R}_1\text{—R}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{kat.}} \text{R}_1\text{H} + \text{R}_2\text{H}$</p> <p>4. Hydrodealkilowanie</p> 

¹⁾ Synonimy *hydrokraking* — *hydrokrakowanie* oraz *kraking* — *krakowanie* będą w tekście tej książki używane równorzędnie, przy czym pierwsze z nich (*hydrokraking*, *kraking*), w odniesieniu do procesów technologicznych, a drugie (*hydrokrakowanie*, *krakowanie*) — w odniesieniu w reakcji chemicznych.

polega na oderwaniu podstawnika alkilowego od pierścienia aromatycznego z uwodornieniem powstałych produktów pośrednich.

W tabelicy I.1 zestawiono usystematyzowany przegląd reakcji uwodornienia przebiegających w różnych procesach rafineryjnych.

c. Rodzaje i systematyka procesów wodorowych

W tabelicy I.2 przedstawiono ogólną systematykę procesów wodorowych stosowanych w przemyśle rafineryjnym. Systematyka ta opiera się na podziale procesów wodorowych na trzy zasadnicze grupy: uwodornienie, hydrrorafinacja i hydrokraking. Jako czwartą grupę wyodrębniono inne procesy rafineryjne prowadzone pod ciśnieniem wodoru, w których wodór nie jest jednak substratem w reakcjach stanowiących o technologicznej istocie procesu.

Tabela I.2. Systematyka procesów wodorowych stosowanych w przemyśle rafineryjnym

I. Procesy uwodornienia	II. Procesy hydrrorafinacji	III. Procesy hydrokrakingu	IV. Inne procesy rafineryjne prowadzone pod ciśnieniem wodoru
1. Uwodornienie olefin — uwodornienie butenów — uwodornienie produktów pirolizy 2. Dearomatyzacja — uwodornienie benzenu do cykloheksanu, — uwodornienie węglowodorów aromatycznych w różnych produktach naftowych	1. Hydrrorafinacja łagodna — hydrrorafinacja olejów napędowych 2. Hydrrorafinacja głęboka — hydrrorafinacja benzyn przed procesem reformingu, — hydrrorafinacja paliw odrzutowych, — hydrrorafinacja surowców krakingu katalitycznego 3. Hydrrorafinacja wykańczająca — hydrrorafinacja olejów smarowych — hydrrorafinacja parafin, wazelin i mikrowosków. 4. Hydroodsiarczanie — hydroodsiarczanie destylatów, — hydroodsiarczanie pozostałości	1. Hydrokraking destylatów olejowych — w celu otrzymania paliw silnikowych, — w celu otrzymania surowców do katalitycznego krakowania, — w celu otrzymania olejów smarowych, — w celu otrzymania gazu płynnego. 2. Hydrokraking pozostałości ropnych — w celu otrzymania paliw silnikowych, — w celu otrzymania niskosiarkowych olejów opałowych. 3. Hydrovisbreaking 4. Hydrodealkilowanie — hydrodealkilowanie toluenu, — hydrodealkilowanie alkiłonaftalenów	1. Reforming benzyn 2. Izomeryzacja butanów 3. Izomeryzacja węglowodorów C_4-C_7 4. Izomeryzacja ksylenów i etylobenzenu 5. Dysproporcjonowanie toluenu

Termin *uwodornienie* obejmuje grupę procesów technologicznych, w których podstawową reakcją jest reakcja przyłączenia wodoru do surowca (lub do jego składników), a pożądanym produktem końcowym jest produkt uwodornienia. Przykładami procesów wodorowych, które zaliczyć można do czystych procesów uwodornienia, są technologie uwodornienia benzenu do cykloheksanu, uwodornienie butenów oraz hydro-

dearomatyzacja produktów naftowych. W technologiach tych podstawową reakcją jest uwodornienie wiązań podwójnych (olefinowych lub aromatycznych).

Termin *hydrorafinacja* obejmuje dużą grupę procesów technologicznych, w których surowcami są praktycznie wszystkie półprodukty i produkty przeróbki ropy naftowej. Procesy te charakteryzuje jeden cel, a mianowicie usunięcie za pomocą reakcji uwodornienia niepożądanych składników znajdujących się w surowcu i otrzymanie produktu całkowicie lub częściowo pozbawionego tych składników. Chodzi tu przede wszystkim o węglowodory nienasycone, substancje asfaltowo-żywiczne oraz związki organiczne zawierające heteroatomy, a w szczególności siarkę. Tak więc w procesie hydrorafinacji najważniejszą reakcją jest reakcja uwodornienia wymienionych składników surowców. Obok tej reakcji zachodzą (zależnie od parametrów procesu) reakcje uboczne: hydrokrakowanie, izomeryzacja, dearomatyzacja. W zależności od celu i parametrów procesów hydrorafinacji można podzielić je na następujące grupy: hydrorafinacja łagodna, hydrorafinacja wykończająca, hydrorafinacja głęboka, hydroodsiarczanie.

Hydrorafinacja łagodna (ang. *hydrofining*) jest procesem, którego celem jest usunięcie w określonym stopniu z produktów naftowych (zazwyczaj z paliw silnikowych) niepożądanych składników, przede wszystkim związków siarki i azotu.

Hydrorafinacja wykończająca (ang. *hydrofinishing*) określa grupę procesów finalnego oczyszczania produktów naftowych, po którym nie stosuje się już żadnych innych sposobów rafinacji. Procesy te są stosowane najczęściej w przypadku hydrorafinacji olejów smarowych lub stałych węglowodorów naftowych, prowadzonej w celu poprawy barwy, odporności na utlenianie, stabilności i innych własności istotnych dla odbiorców. Hydrorafinację wykończającą prowadzi się zwykle w łagodnych warunkach, w których reakcje uboczne zachodzą w ograniczonym stopniu.

Hydrorafinacja głęboka jest procesem, w którym dzięki zastosowaniu ostrych parametrów osiąga się bardzo wysoki stopień usunięcia substancji niepożądanych (np. związków siarki, azotu i tlenu). W procesie tym przebiegają reakcje cząsteczek węglowodorów powodujące zmianę składu grupowego rafinowanego surowca. Przykładem może być głęboka hydrorafinacja frakcji olejów napędowych prowadzona w celu produkcji olejów o niskiej temperaturze krzepnięcia. Obok reakcji hydroodsiarczania przebiega w tym procesie reakcja hydroizomeryzacji (dzięki zastosowaniu specjalnych katalizatorów), w wyniku której produkt uzyskuje pożądane własności użytkowe. Innym przykładem jest głęboka hydrorafinacja surowca dla procesu krakingu, której celem jest głębokie usunięcie związków zawierających siarkę i azot, a reakcjami ubocznymi są dearomatyzacja i hydrokrakowanie.

Do procesów hydrorafinacji głębokiej należy również zaliczyć hydrorafinację paliw odrzutowych oraz benzyn mających stanowić surowiec reformingu.

Hydroodsiarczanie wyodrębniono w ujęciu systematyki procesów wodorowych (tabl. I.2) jako specjalny rodzaj hydrorafinacji, którego celem jest usunięcie z produktów naftowych znacznych ilości siarki, zazwyczaj około kilku procent. Hydroodsiarczanie jako proces technologiczny dotyczy w zasadzie technologii produkcji olejów opałowych o małej zawartości siarki. Technologia hydroodsiarczania składa się z dwóch grup procesów: hydroodsiarczanie destylatów oraz hydroodsiarczanie pozostałości ropnych (atmosferycznych lub próżniowych). Ponieważ surowce destylatowe i pozostałościowe różnią się bardzo składem i własnościami, zatem również i procesy ich hydroodsiarczania różnią się istotnie rozwiązaniami technologicznymi i rodzajem stosowanych katalizatorów.

Termin *hydrokraking* określa grupę procesów wodorowych, których celem jest zmniejszenie masy cząsteczkowej surowca i zmiana jego składu grupowego. Reakcją zasadniczą jest hydrokrakowanie lub uwodornienie destruktywne, co zależy od rodzaju surowca i parametrów. Z tego względu technologie hydrokrakingu podzielić można na dwa typy procesów hydrokraking destylatów i hydrokraking pozostałości ropnych.

Typowym przykładem hydrokrakingu destylatów jest proces przeróbki destylatów próżniowych na paliwa silnikowe. Celem procesu hydrokrakingu pozostałości ropnych jest przeróbka pozostałości atmosferycznych lub próżniowych na produkty lżejsze od surowca wsadowego. Z uwagi na trudności technologiczne związane z praktyczną realizacją tego procesu ma on obecnie bardzo ograniczone zastosowanie.

Do procesów hydrokrakingu należy również zaliczyć bezkatalityczny proces *hydrovisbreakingu*, którego celem jest obniżenie lepkości pozostałości próżniowej, a dominującą reakcją jest w nim reakcja uwodorniającej depolimeryzacji ciężkich składników surowca. Proces ten, w odróżnieniu od procesu visbreakingu termicznego, ma ograniczone zastosowanie. Jest on prowadzony na skalę przemysłową tylko w jednej rafinerii amerykańskiej.

W przedstawionej systematyce procesów wodorowych zaliczono formalnie do procesów hydrokrakingu również i proces *hydrodealkilowania*, który jest stosowany m. in. do otrzymywania benzenu z toluenu. W procesie tym reakcją dominującą jest hydrokrakowanie prowadzone w obecności katalizatorów. Polega ona na odszczepieniu grupy metylowej od cząsteczki toluenu i uwodornieniu powstających fragmentów.

Proces *izomeryzacji* jest stosowany w celu izomeryzacji frakcji węglowodorów parafinowych $C_4 - C_5$ (przygotowanie surowców petrochemicznych), izomeryzacji lekkich frakcji benzynowych zawierających węglowodory parafinowe $C_5 - C_7$ (otrzymywanie komponentów benzyn o wysokiej liczbie oktanowej) oraz izomeryzacji ksylenów i etylobenze-

nu. Sama reakcja izomeryzacji nie jest związana z uwodornieniem, jednak dla przeciwdziałania niekorzystnym reakcjom ubocznym wymienione procesy są prowadzone pod ciśnieniem wodoru. Również w procesie dysproporcjonowania toluenu reakcja uwodornienia zapobiega niekorzystnym reakcjom ubocznym. Proces ten ma zastosowanie w przeróbce bogatych w toluen koncentratów aromatycznych na produkty wzbogacone w benzen i ksyleny.

Formalnie do procesów wodorowych należy również zaliczyć katalityczny *reforming benzyn*. W procesie tym dominuje reakcja odwodornienia. Wodór stanowi jeden z produktów reakcji. Reforming jest z tego względu producentem wodoru liczącym się istotnie w bilansach każdej rafinerii (p. VIII.2). W przypadku gdy w schemacie danej rafinerii nie ma procesów hydrokrakingu czy hydroodsiarczania pozostałości zwykle na jej potrzeby wystarcza wodoru z instalacji reformingu, bez konieczności specjalnego uruchamiania jego produkcji.

d. Nazewnictwo technologii licencyjnych

Nazwy poszczególnych licencyjnych technologii procesów wodorowych są oparte prawie wyłącznie na terminologii angielskiej. Część nazw jest skrótami zapożyczonymi z nazwy firmy oferującej technologię i te nazwy nie zawierają informacji o charakterze procesu (np. Unisar, Uni-bon, Gulfining). Większość nazw jest oparta jednak na angielskim określeniu ogólnej nazwy procesu lub dominującej w tym procesie reakcji chemicznej, np. Ultrafining, Resid HDS, VRDS Hydrotreating i in.

Interesującą próbę ujęcia systematyki procesów wodorowych zaproponował w 1968 r. D.H. Stormont głównie dla procesów hydrorafinacji i hydrokrakingu — z uwzględnieniem rodzaju surowca i warunków reakcji. Zaproponowany sposób polega na umieszczeniu przy nazwie technologii licencyjnej kodu literowo-liczbowego, który określa rodzaj surowca i udział reakcji hydrokrakowania. Oznaczając liczbami 0 — 100 procent przemiany surowca na produkty o mniejszej masie cząsteczkowej oraz literami: D — destylat, L — lekki, H — ciężki, Stormont proponuje np. określenie procesu krakingu destylatu próżniowego kodem Isomax HD 85, co oznacza, że w procesie tym surowiec stanowi ciężki (H) destylat (D), który ulega w 85% przemianie w niżej wrzące produkty. Kod hydrorefining LD 5 oznaczałby natomiast proces hydrorafinacji lekkiego (L) destylatu (D), w którym 5% surowca ulega reakcji hydrokrakowania. Pomimo pewnych zalet terminologia ta się nie przyjęła.

2. ROLA WODORU W PROCESACH RAFINERYJNYCH I PETROCHEMICZNYCH

a. Rozkład zawartości wodoru w produktach naftowych

Ropy naftowe zawierają od 11 do 14⁰/₀ wodoru związanego w cząsteczkach węglowodorów i innych związków chemicznych. Benzyny samochodowe zawierają 14—15⁰/₀ H₂, gazy rafineryjne 17—20⁰/₀ a oleje opałowe tylko 10—11,5⁰/₀ wodoru. Jeszcze mniejszą jest zawartość wodoru w pozostałościach próżniowych, asfaltach i w koksie naftowym. Przez destylację zachowawczą można rozdzielić ropę na frakcje o zróżnicowanej zawartości wodoru. Można to nazwać naturalnym rozkładem wodoru w produktach naftowych, wynikającym z przeprowadzenia fizycznego tylko rozdziału ropy. Zastosowanie procesów krakingu i kokosowania doprowadza natomiast do tzw. dysproporcjonowania (przemieszczania się) wodoru, tj. wytworzenia gazowych i ciekłych węglowodorów o mniejszej masie cząsteczkowej w porównaniu z węglowodorami zawartymi w surowcach tych procesów. Jednocześnie część węgla zawartego w tych węglowodorach wydziela się w postaci koksu. Przemieszczanie się wodoru zachodzi także w przypadkach, gdy w schematach rafinerii są zastosowane takie tylko procesy hydrorafinacji frakcji naftowych, do których wystarcza wodór z reformingu benzyn. Wprowadzenie do schematu rafinerii procesów głębokiej hydrorafinacji i hydrokrakingu powoduje zwykle konieczność uruchamiania specjalnej produkcji wodoru (najczęściej metodą konwersji węglowodorów z parą wodną — patrz rozdz. VIII). Wtedy obok wodoru wytworzonego (z węglowodorów) w procesach rafineryjnych pojawia się w bilansie rafinerii wodór pochodzący z pary wodnej. W procesach przeróbki ropy ma wtedy miejsce nie tylko przemieszczanie się wodoru pierwotnie występującego w postaci związanej w ropie wyjściowej, lecz także wzbogacanie w wodór węglowodorów i frakcji naftowych.

b. Rafineryjne procesy wodorowe

Rodzaje i rola rafineryjnych procesów wodorowych

Wzrost podaży rop siarkowych i wysokosiarkowych zbiegł się w ostatnim dwudziestoleciu na rynkach światowych ze znacznym zaostreniem wymagań dotyczących jakości produktów naftowych. W celu wyprodukowania z rop siarkowych niskosiarkowych benzyn, olejów napędowych i paliw odrzutowych konieczne jest szerokie zastosowanie procesów katalitycznej hydrorafinacji odpowiednich destylatów naftowych. W rafineriach przerabiających ropy zasiarczone poddaje się hydrorafinacji praktycznie wszystkie destylaty oraz ciekłe produkty ich przeróbki metodami destrukcyjnymi. Do hydrorafinacji benzyn, paliw odrzutowych

i olejów napędowych wykorzystuje się zwykle gaz wodorowy¹⁾ z instalacji katalitycznego reformingu. Część tego gazu wykorzystuje się bezpośrednio w tych instalacjach do wstępnej hydrrafinacji wsadu benzynowego. Jeśli wsad ten stanowią niskooktanowe benzyny z procesów termicznych (krakingu termicznego, komorowego koksowania), to zadaniem wstępnej hydrrafinacji jest nie tylko usunięcie siarki i azotu, lecz także uwodornienie dienów i części olefin. Hydrrafinacja benzyn z pirolizy powinna być zatem odpowiednio selektywna i zapewniać usunięcie związków siarki oraz dwuolefin bez zmniejszenia zawartości węglowodorów nienasyconych z jednym wiązaniem podwójnym (mają one wysoką liczbę oktanową).

Największa część wodoru z instalacji reformingu jest jednak zużywana nie do hydrrafinacji benzyn lecz w procesach hydrrafinacji cięższych destylatów atmosferycznych (oleje napędowe, nafta) oraz destylatów próżniowych.

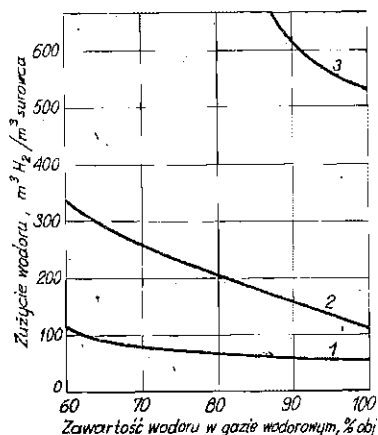
Procesy hydrrafinacji lekkich i średnich destylatów pochodzenia pierwotnego i wtórnego omówione będą w rozdz. IV. W rozdziale tym będą również omówione procesy hydrrafinacji destylatów próżniowych stanowiących surowiec procesu krakingu katalitycznego, olej bazowy w produkcji olejów smarowych lub składnik niskosiarkowych olejów opałowych.

Obok różnych procesów hydrrafinacji w schematach wielu rafinerii jest realizowany inny proces wodorowy — hydrokraking, którego zastosowanie umożliwia zwiększenie sumarycznej wydajności paliw silnikowych, uzyskanej z przerabianej ropy naftowej. Dobrze opanowany jest proces hydrokrakingu destylatów naftowych, któremu poświęcony jest rozdz. V. Informacje dotyczące procesu hydrokrakingu oraz hydrodsiarczania produktów pozostałościowych podano w rozdz. VI.

W rozdziale VII omówiono hydrodealkilowanie toluenu i alkinonafalenów oraz inne procesy wodorowe przede wszystkim w schematach produkcji węglowodorów aromatycznych. Ze względu na różne powiązania z procesem reformowania benzyn (p. VIII.2) oraz z innymi procesami rafineryjnymi i petrochemicznymi problematykę produkcji tych węglowodorów uznano za wartą wyodrębnienia i stanowiącą swoiste pogranicze typowej tematyki rafineryjnej i tematyki syntez petrochemicznych. Bilanse i zasady gospodarki węglowodorami aromatycznymi w zakładach rafineryjno-petrochemicznych mają liczne uwarunkowania związane z obroną koncepcją produkcji wysokooktanowych komponentów benzyn silnikowych oraz zapotrzebowaniem na aromatyczne surowce do syntez chemicznych (ksyleny, benzen → cykloheksan). Można przy tym stwierdzić, że wobec małego zapotrzebowania na toluen duże znaczenie

¹⁾ Gazami wodorowymi nazywa się w przemyśle rafineryjnym mieszaniny wodoru i węglowodorów gazowych charakteryzujące się dużą zawartością wodoru (patrz tabl. VIII. 2).

wtarzalnych elementów. Schemat najbardziej typowy przedstawiono na rys. I.1. W instalacjach przemysłowych o takim (lub zbliżonym) schemacie realizuje się katalityczne procesy wodorowe (hydrorafinację różnych frakcji naftowych, hydrokraking), stosując ciśnienie 3—15 MPa oraz temp. 300—450°C¹. Do reaktora 4 wprowadza się w fazie parowej lub ciekłej surowiec podgrzany uprzednio w piecu rurowym 3 i zmieszany z cyrkulującym gazem wodorowym zawierającym 60—95% obj. wodoru. Wielkość zużycia wodoru zależy od tej zawartości oraz od rodzaju przerabianego surowca i typu procesu (rys. I.2).²



Rys. I.2. Zależność zużycia wodoru w procesach wodorowych od zawartości H₂ w świeżym gazie wodorowym
1 — hydrorafinacja oleju napędowego z DRW, 2 — hydrorafinacja oleju napędowego z krakingu katalitycznego, 3 — dwustopniowy hydrokraking destylatu próżniowego ukierunkowany na produkcję benzyny

Produkty procesu odbierane z reaktora 4 ochładza się do temp. 30—40°C. Ich część nieskroploną odbiera się z góry separatora 6. Po usunięciu siarkowodoru, amoniaku i wody (absorber 7 schematycznie prezentujący typowy układ absorber — desorber z cyrkulującym ciekłym absorbentem — np. monoetanolaminą) tłoczy się pozostały gaz wodorowy sprężarką 8 do obiegu. Zużyty wodór uzupełnia się dodawaniem wodoru świeżego w takiej ilości, aby utrzymać niezmiennie ciśnienie cząstkowe wodoru w cyrkulującym gazie. W gazie tym mogą gromadzić się wytworzone w procesie węglowodory C₁—C₅, tj. ta ich część która nie rozpuściła się w ciekłym produkcie (tzw. hydrogenizacie) odbieranym z dołu separatora 6. Niekiedy usuwa się je z cyrkulującego gazu metodą absorpcyjną, częściej odprowadza się odpowiednią część tego gazu z systemu (gaz wydmuchowy¹⁾).

Produkt ciekły z separatora 6 rozpręża się do separatora 9, przy czym wydziela się z niego znaczna część rozpuszczonego wodoru i węglowodorów gazowych (gaz suchy składający się głównie z wodoru, meta-

¹⁾ Nazywanie tego gazu wydmuchowym (ang. purge gas) nie oznacza, oczywiście, że jest on marnowany (np. przez spalanie w pochodni). Gaz ten kieruje się najczęściej do sieci rafineryjnego gazu opałowego lub wykorzystuje się w tych procesach hydrorafinacji, w których niepotrzebne jest duże stężenie wodoru. Można też wydzielać z niego wodór w odpowiedniej instalacji stanowiącej część wytwórni wodoru.

nu i etanu). Ilość wodoru rozpuszczającego się w 1 m³ produktu ciekłego zależy od jego średniej masy cząsteczkowej oraz od temperatury, ciśnienia i ciśnienia cząstkowego wodoru. Im większa jest ta masa cząsteczkowa i ciśnienie cząstkowe wodoru, tym więcej wodoru rozpuszcza się w produkcie ciekłym i jest w nim odprowadzane z separatora 6. Według doświadczeń praktycznych w 1 m³ różnych hydrorafinatów rozpuszczają się w warunkach normalnych następujące ilości wodoru (w m³):

- w benzynach 6,4—10,6 (średnio 8,6),
- w olejach napędowych 4,1—7,6 (średnio 5,8),
- w destylatach próżniowych (surowcach krakingu katalitycznego) 3,5—6,8 (średnio 5,2).

Wracając do omawianego schematu ogólnego przedstawionego na rys. I.1 należy zaznaczyć, że powiązania technologiczne pracy separatora 9 i kolumny rektyfikacyjnej 10 przedstawiono w najprostszym wariancie (podgrzewanie produktu ciekłego odbieranego z separatora i jego rozdzielanie — stabilizacja w kolumnie). W celu bardziej dokładnego rozdzielania gazy z kolumny stabilizacyjnej 10 i separatora 9 kieruje się do niewidocznej na schemacie drugiej kolumny rektyfikacyjnej, w której dokonuje się ostatecznego rozdzielania na:

- gaz suchy zawierający praktycznie cały wodór (rozpuszczony uprzednio w produkcie), cały metan, etan oraz niedużą część propanu i butanów;
- gaz płynny zawierający prawie wyłącznie propan i butany oraz w niewielkich ilościach metan, etan i pentany.

c. Zużycie wodoru w procesach wodorowych przemysłu rafineryjno-petrochemicznego

Ze względu na fakt, że wodór jest drogim reagentem, wielkość jego zużycia wpływa w bardzo istotny sposób na wskaźniki ekonomiczne instalacji syntez z wodoru pracujących w zakładach przemysłu chemicznego oraz instalacji przemysłu rafineryjnego realizujących różne procesy wodorowe. W celu porównania skali zużycia wodoru w procesach rafineryjnych i petrochemicznych w tabl. I.3 zestawiono odpowiednie typowe dane ogólne. Warto zwrócić uwagę na to, że zakresy zużycia podane w tej tablicy są w przypadku niektórych procesów (np. hydrokrakingu) stosunkowo szerokie. Wynika to z faktu, że zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu tego samego surowca różni się znacznie w zależności od tego, jaki wariant technologiczny tego procesu jest realizowany (ukierunkowanie przez odpowiedni dobór parametrów na maksymalną wydajność określonego produktu głównego).

Na sumaryczne zużycie wodoru (gazu wodorowego) w rafineryjnych procesach wodorowych składają się:

Tablica I.3. Wielkość jednostkowego zużycia wodoru w różnych procesach rafineryjnych i petrochemicznych

Proces	Zużycie wodoru	
	m ³	na 1 t
Hydrrorafinacja benzyn	6—10	benzyny
Hydrrorafinacja olejów napędowych	30—40	oleju
Hydrrorafinacja wykarbczająca olejów smarowych	10—30	oleju
Hydrrorafinacja benzyn popirolitycznych	50—80	benzyny
Hydrrorafinacja destylatów krakingowych	50—100	destylatu
Hydroodsarczanie destylatów próżniowych	50—150	destylatu
Hydrokraking destylatów	200—500	destylatu
Uwodornienie i hydrokraking destylatów o szczególnie dużej zawartości węglowodorów aromatycznych	700—1000	destylatu
Hydrodealkilowanie toluenu	300	toluenu
Uwodornienie benzenu do cykloheksanu	860	benzenu
Synteza amoniaku	2000	NH ₃
Synteza metanolu	1400	CH ₃ OH
Synteza butanolu z propylenu (proces okso)	1070	propylenu

- zużycie w reakcjach chemicznych,
- odprowadzanie z gazem wydmuchowym,
- rozpuszczanie w ciekłym hydrogenizacie,
- straty przez nieszczelności aparatury.

Poniżej omówiono ogólnie każdą z tych składowych zużycia wodoru.

Zużycie wodoru w reakcjach chemicznych

Zużycie wodoru w reakcjach chemicznych jest w procesach hydrrorafinacji i hydrokrakingu wielkością zmienną zależną m.in. od:

- składu chemicznego przerabianego surowca (zawartości związków siarki, azotu, zawartości i rodzaju węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, składu węglowodorowego);
- parametrów procesu (temperatura, ciśnienie cząstkowe wodoru, szybkość objętościowa surowca) i stopnia przemiany.

Poniżej podano teoretyczne zużycie wodoru w reakcjach uwodorniania różnych związków siarki i azotu (w molach wodoru na jeden heteroatom)³:

a) Związki siarki

Merkaptany	1
Siarczki	2
Dwusiarczki	1,5
Siarczki alkilowe, sulfotlenki, tiofeny	4,0

b) Związki azotu

Aminy	1,0
Pirolidyna, piperydyna	2,0
Nitryle	3,0
Pirol, nitroparafiny	4,0
Anilina, pirydyna	5,0
Indol	7,0

W procesach hydrowy rafinacji, a zwłaszcza w procesie hydrokrakingu wodoru używa się także w reakcjach hydrokrakingu oraz w reakcjach uwodorniania węglowodorów nienasyconych, reakcjach hydrodealkilowania i w innych reakcjach przebiegających podczas danego procesu. Zużycie wodoru w reakcjach chemicznych zależy od rodzaju procesu, składu przerabianego surowca, rodzaju katalizatora, parametrów i innych czynników.

W tabelicy I.4 zestawiono na podstawie monografii D. Oroczi i A. Sulimowa² dane o zużyciu wodoru w reakcjach chemicznych w trakcie różnych rafineryjnych procesów wodorowych.

Tabela I.4. Zużycie wodoru w reakcjach chemicznych w różnych rafineryjnych procesach wodorowych

Proces	Zużycie wodoru, % wag w odniesieniu do surowca
Jednostopniowy hydrokraking destylatów próżniowych	
— bez recyrkulacji	0,9—1,2
— z recyrkulacją	1,5—1,8
Dwustopniowy hydrokraking destylatów próżniowych	2,4—4,2
Hydrokraking destylatów próżniowych w trójfazowej warstwie fluidalnej (np. proces H-Oil)	1,5—2,5
Hydrokraking i hydrodealkilowanie olejów z katalitycznego krakingu	4,6—5,7
Hydrowy rafinacja	
— benzyn z DRW ¹⁾ przed ich katalitycznym reformingiem	0,1
— selektywna benzyna popirolitycznych	0,3
— benzyn z rafineryjnych procesów rozkładowych	1,1—1,3
— olejów napędowych z DRW	0,5—1,0
— destylatów próżniowych z DRW	1,65—2,0

¹⁾ DRW (destylacja rurowo-wieżowa) — powszechnie używany skrót dla określenia instalacji pierwotnej destylacji ropy naftowej.

Straty wodoru z gazem wydmuchowym

Praktycznie wszystkie procesy uwodornienia prowadzi się ze znacznym nadmiarem wodoru. Te spośród nich, które prowadzi się w stosunkowo łagodnych warunkach przebiegają przy niskim ciśnieniu cząstkowym wodoru (dziesiąte części megapaskala) w gazie opuszczającym reaktor. W przypadku hydrokrakingu potrzebne jest natomiast ciśnienie cząstkowe wodoru wynoszące 7 MPa i więcej. W celu utrzymania stałego, potrzebnego w danym procesie stężenia (ciśnienia cząstkowego) wodoru w gazie cyrkulującym stosuje się:

- wydmuchiwanie części gazu cyrkulującego i zastępowanie go świeżym gazem wodorowym (rys. I.1),
- absorpcyjne oczyszczanie gazu cyrkulującego z siarkowodoru i amoniaku.

W przypadku pracy z wydmuchem sumaryczne zużycie wodoru wzrasta i z tego względu wariant ten może być ekonomiczny tylko wów-

czas, gdy stężenie zanieczyszczeń w gazie wodorowym cyrkulującym jest znacznie większe niż w gazie świeżym doprowadzanym z instalacji reformingu lub z innych źródeł.

Ilość wydmuchiwanego gazu wodorowego zależy od składu gazu świeżego, optymalnego ciśnienia cząstkowego wodoru oraz parametrów procesu, tj. w rezultacie od ilości i składu gazów opuszczających reaktor hydorafinacji. Istotne jest, czy i w jakim stopniu węglowodory gazowe zawarte w tym gazie (szczególnie metan) zdołają się rozpuścić w ciekłym hydrogenizacie (separator 6 na rys. 1.1). Ta część metanu, która się nie rozpuści w hydrogenizacie, gromadzi się w cyrkulującym gazie wodorowym i jest następnie odprowadzana z systemu w gazie wydmuchowym. Z gazem tym traci się część wodoru, a mianowicie ilość odpowiadającą rysunkowi ciśnienia cząstkowego wodoru i metanu w gazie cyrkulującym. Konieczne jest zatem uzupełniające doprowadzenie świeżego gazu wodorowego, co pozwala utrzymać ciśnienie cząstkowe wodoru w gazie cyrkulującym wprowadzanym do reaktora. Ciśnienie to można obliczyć ze wzoru

$$p_{\text{H}_2} = (P - p_s) X_{\text{H}_2}$$

gdzie: p_{H_2} i p_s — ciśnienie cząstkowe wodoru i par surowca, MPa, P — ciśnienie w reaktorze, MPa; X_{H_2} — stężenie wodoru w gazie cyrkulującym u wylotu do reaktora, % obj.

Od stężenia wodoru w gazie cyrkulującym zależy zatem wprost proporcjonalnie ciśnienie cząstkowe wodoru, którego wartość jest jednym z najważniejszych parametrów technologicznych we wszystkich rafineryjnych procesach wodorowych. Jak wspomniano, stężenie to podwyższa się stosując odpowiedni wydmuch z jednoczesnym uzupełnieniem gazu cyrkulującego gazem świeżym. Wielkość wydmuchu jest mniejsza, jeśli zwiększy się stężenie wodoru w gazie cyrkulującym, stosując absorpcyjne oczyszczenie gazu. Trzeba jednak pamiętać, że podczas tego oczyszczania pewna ilość tego wodoru jest tracona. Wielkość tych strat zależy od potrzebnego stopnia oczyszczenia gazu cyrkulującego, ilości zanieczyszczeń i technologii absorpcji.

Straty wodoru przez nieszczelności instalacji i w wyniku jego rozpuszczania się w hydrogenizacie

Wielkość strat wodoru związanych z jego rozpuszczaniem się w ciekłym hydrogenizacie zależy ściśle od parametrów separacji tego hydrogenizatu. Objętość rozpuszczającego się wodoru zależy od temperatury i ciśnienia w separatorze (6 na rys. 1.1), od jego stężenia w cyrkulującym gazie wodorowym oraz od rodzaju i ilości fazy ciekłej (hydrogenizatu). Ilość danego gazu rozpuszczającego się w hydrogenizacie można w przybliżeniu wyliczyć posługując się prawem Henry'ego, tj. mnożąc

współczynnik rozpuszczalności przez ciśnienie cząstkowe tego gazu. Współczynnik rozpuszczalności wodoru jest 6—8 razy mniejszy niż metanu, natomiast ciśnienie cząstkowe wodoru w gazie cyrkulującym jest zwykle 2,5—3,5 raza większe od ciśnienia cząstkowego metanu. Tak więc w hydrogenizacji rozpuszcza się objętościowo 2—3 razy mniej wodoru niż metanu¹.

Ilość wodoru traconego wskutek rozpuszczania się w hydrogenizacji można określić na podstawie dokładnego bilansu gazów, wykonanego dla określonej instalacji. Można również posłużyć się przydatnymi w niektórych przypadkach następującymi danymi orientacyjnymi (w % wag.)³

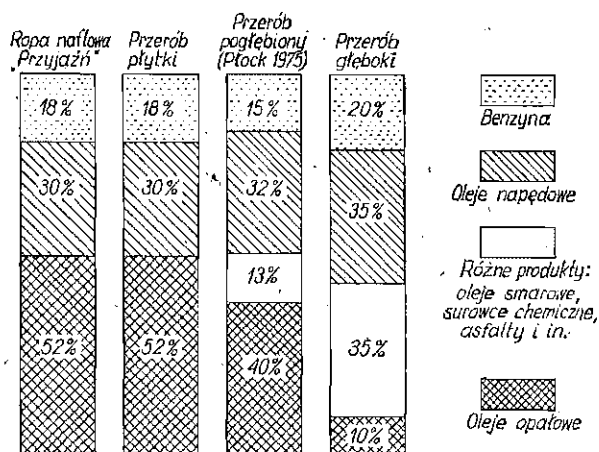
Hydrogenizaty	Zimna separacja ¹⁾	Gorąca separacja
Benzyna	0,058 — 0,063	0,06 — 0,096
Nafta	0,044 — 0,049	0,045 — 0,052
Olej napędowy	0,013 — 0,029	0,04 — 0,166

Wielkość strat wodoru przez nieszczelności aparatury oraz przez dławiki sprężarek gazu obiegowego zależy od stanu technicznego instalacji. Straty te nie przekraczają w instalacjach hydrorafinacji 0,009—0,2% wag. w przeliczeniu na przerabiany surowiec³. Bywają one także określane na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych jako równe 1—1,5% całkowitej objętości cyrkulującego gazu wodorowego¹.

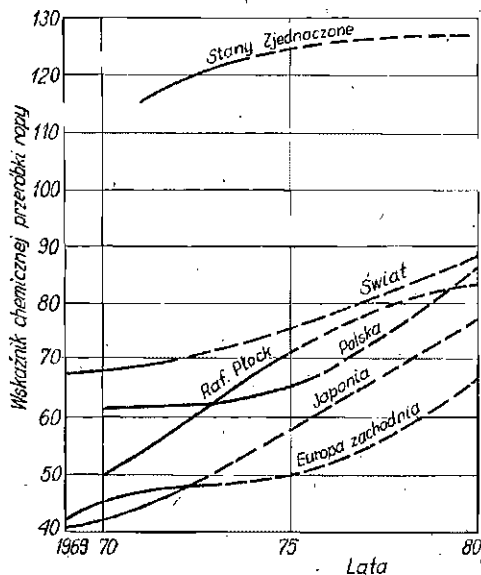
3. PROBLEM POGŁĘBIENIA PRZERÓBKİ ROPY NAFTOWEJ

Wobec ograniczoności zasobów ropy zaznacza się w światowym przemyśle rafineryjnym wyraźna tendencja do preferowania tzw. głębokiej przeróbki tego surowca, tj. ograniczenia produkcji oleju opałowego na rzecz zwiększenia produkcji paliw silnikowych, olejów smarowych i surowców do syntez petrochemicznych. Pojęcie głębokości przeróbki ropy wyjaśniono na rys. I.3 na przykładzie przeróbki tzw. ropy „Przyjaźń” dostarczonej do Polski ze Związku Radzieckiego. Słupek pierwszy przedstawia naturalną zawartość poszczególnych produktów w tej ropie. Pozostałe prezentują trzy różne warianty jej przeróbki. Im przeróbka ta jest głębsza, tym większe są zwykle wartości tzw. wskaźnika chemicznej przeróbki ropy i stopnia chemizacji tej przeróbki⁴. Pierwszy z tych wskaźników wskazuje, jaka część procentowa ropy jest zużywana do produkcji surowców do syntez petrochemicznych (olefin, węglowodorów aromatycznych itd.). Drugi jest natomiast określany sumą zdolności przerobowych procesów chemicznych i wyrażany procentem, jaki ta

¹⁾ Pojęcie zimnej i gorącej separacji wyjaśniono w rozdz. IV (str. 156—157 i 181—183).

Rys. I.3. Warianty przeróbki ropy naftowej⁴

suma stanowi w stosunku do ropy poddawanej destylacji zachowawczej⁴. Wzrost i tendencje wzrostu tego wskaźnika przedstawiono na rys. I.4.

Rys. I.4. Wzrost wskaźnika chemicznej przeróbki ropy naftowej w Polsce i w światowym przemyśle rafineryjnym⁴

Powyższe informacje podano w celu powiązania ich z faktem że rafineryjne procesy wodorowe odgrywają niezwykle istotną rolę w schematach technologicznych głębokiej przeróbki i rafineriach charakteryzujących się wysokim wskaźnikiem chemizacji. Tym właśnie procesom nowoczesne rafinerie zawdzięczają swą elastyczność umożliwiającą przeróbkę różnych gatunków rop i przystosowanie się do sezon-

wych (lub innych) wahań zapotrzebowania na poszczególne produkty. Procesom wodorowym należy również przypisać sukcesy przemysłu rafineryjnego, w zakresie spełniania zaostrzających się wymagań odnośnie do jakości produktów narzucanych przez postęp techniczny i wciąż nowelizowane przepisy ochrony środowiska naturalnego.

Rola procesów wodorowych w schematach pogłębionej i głębokiej przeróbki ropy oraz wielorakie korzyści płynące z zastosowania tych procesów w rafineryjnych technologiach wytwarzania wysokojakościowych produktów będą omówione w rozdz. IV—VII.

4. ZAWARTOŚĆ SIARKI, AZOTU I METALI CIĘŻKICH W ROPACH NAFTOWYCH

a. Uwagi ogólne

Odrębne omówienie występowania w ropach naftowych związków zawierających siarkę, azot oraz metale ciężkie ma na celu zasygnalizowanie problematyki, która w różnych aspektach i wielokrotnie będzie poruszana w następnych rozdziałach. W technologii przeróbki rop o średniej i wysokiej zawartości siarki procesy wodorowe odgrywają bowiem szczególnie istotną rolę. Należy jeszcze pokreślić, że bardzo duży jest udział takich rop w sumarycznej ilości ropy naftowej przerabianej przez światowy przemysł rafineryjny. Istnieją przy tym określone zależności pomiędzy zawartością siarki a własnościami ropy i problemem wyboru schematu rafinerii. Zawartość związków metali ciężkich (głównie wanadu i niklu) w ropie naftowej również wpływa na ten wybór. W trakcie przeróbki ropy metale te koncentrują się przede wszystkim w pozostałościach i utrudniają ich przeróbkę metodami katalitycznymi. Narzuca to konieczność odpowiedniego powiązania technologicznego katalitycznych procesów wodorowych z innymi procesami stosowanymi w schematach przeróbki surowców pozostałościowych. Zagadnienia te będą szerzej omówione w rozdz. VI.

b. Klasyfikacja i występowanie rop siarkowych

Klasyfikowanie rop z punktu widzenia zawartości siarki ogólnej ma stosunkowo małą przydatność, gdyż nie daje informacji o rodzaju i własnościach związków siarki zawartych w ropie oraz o ich „losach” w trakcie procesów rafineryjnych i wpływie na jakość otrzymywanych produktów. Z klasyfikowania rop według zawartości siarki nie uzyska się również danych odzwierciedlających powiązania tej zawartości z innymi wskaźnikami jakości ropy (gęstością, lepkością, zawartością metali). Pomimo tych zastrzeżeń używa się jednak tej klasyfika-

cji w celu uzyskania możliwości szybkiej oceny wstępnej surowców oferowanych rafineriom. W różnych krajach stosuje się różne zasady klasyfikowania rop siarkowych. Najprostszy jest podział na dwie grupy:ropy siarkowe (zawierające $> 1^0/0$ siarki) i niesiarkowe ($< 1^0/0$ siarki). Podział taki jest stosowany w niektórych krajach arabskich oraz w części Stanach Zjednoczonych (np. w stanach Kalifornia, Montana, Wyoming). W Związku Radzieckim obowiązuje norma (GOST 912—66) dzieląca ropy na trzy klasy:

klasa I — niskosiarkowa ($< 0,5^0/0$ siarki),

klasa II — siarkowe ($0,51—2,0^0/0$ siarki),

klasa III — wysokosiarkowe ($> 2^0/0$ siarki).

Większość ropy przerabianej na świecie stanowi ropa o wysokiej i średniej zawartości siarki. Wysoką zawartością siarki charakteryzują się ropy: arabska, wenezuelska, radziecka ze złóż Uralo-Powołża oraz Północnej Syberii, jak również ropa z nowo odkrytych bogatych złóż północnej Alaski.

Ropa niskosiarkowa stanowi niewielką (25—30^{0/0}) część w ogólnym bilansie światowej produkcji ropy. Nieco większą podaż tej ropy obserwowało się po odkryciu w latach sześćdziesiątych bogatych złóż ropy o niskiej zawartości siarki w północnej Afryce (Algieria, Libia) i Nigerii. Ropa niskosiarkowa występuje również w znacznych ilościach w ZSRR, Rumunii, w Stanach Zjednoczonych na obszarach roponośnych zatoki Meksykańskiej i Kalifornii, w Argentynie i Indonezji. W tabl. I.5 podano

Tablica I.5. Średnie wartości gęstości i zawartości siarki w ropach z niektórych ważniejszych rejonów wydobywczych (dane uszeregowane wg wzrastającej zawartości siarki)

Rejon wydobywczy	Gęstość, kg/m ³	Zawartość siarki, % wag.
Daleki Wschód (Indonezja)	872,9	0,09
Nigeria	858,6	0,13
Afryka Północna (Libia)	817,9	0,18
Zatoka Meksykańska	934,0	0,19
Wschodnia Syberia	793,6	0,22
Wschodni Teksas	838,4	0,26
Rejon Wołgogradzki (ZSRR)	855,4	0,45
Kalifornia	887,1	1,0
Zachodnia Syberia	864,1	1,26
Zachodni Teksas	844,8	1,38
Wenezuela	907,1	1,70
Rejon Baszkirii (ZSRR)	874,1	1,81
Kuwejt	868,1	2,53

średnie wartości gęstości i zawartości siarki w ropach naftowych z niektórych ważniejszych obszarów wydobywczych. Uzupełnienie obrazu stanowią interesujące dane zawarte w tabl. I.6. Odnoszą się one wprawdzie do końca lat sześćdziesiątych, ale pomimo upływu dziesięciu lat nie nastąpiły większe zmiany. W dalszym ciągu ropy o dużej zawartości

Tablica 1.6. Wielkość wydobycia rop o różnej zawartości siarki (w procentach od wydobycia całkowitego) w niektórych rejonach wydobywczych⁶

Zawartość siarki w ropie %	Wielkość wydobycia			
	USA	Ameryka Południowa	Środkowy Wschód	Afryka
0,00—0,25	40,4	1,6	—	63,7
0,26—0,50	25,4	1,5	—	14,4
0,51—1,00	13,1	3,5	—	21,6
1,01—2,00	13,0	15,2	44,8	—
> 2,00	8,1	78,2	55,2	0,3

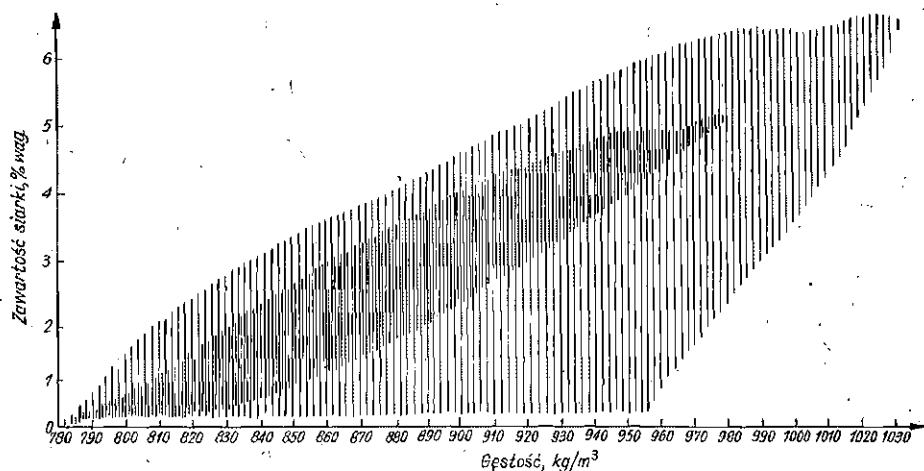
siarki wydobywa się przede wszystkim w Południowej Ameryce i na Środkowym Wschodzie (Arabia Saudyjska, Kuwejt, Irak, Iran). Ropy zawierające ponad 0,5% siarki stanowią obecnie ok. 70% światowego wydobycia. W ostatnich latach światowe wydobycie rop siarkowych wyraźnie wzrosło. Wzrosła również średnia zawartość siarki w ropach.

W klasyfikacji rop o różnej zawartości siarki warto zwrócić uwagę na konieczność rozróżniania stosowanego niekiedy terminu ropy kwaśne (zawierające siarkowodór) od terminu ropy wysokosiarkowe. Liczne ropy wysokosiarkowe nie zawierają bowiem siarkowodoru, a niektóre ropy niskosiarkowe (np. lekka irańska, libijska) zawierają siarkowodór, który zresztą występuje w ropach rzadko, a tworzy się najczęściej dopiero w procesach ich przeróbki.

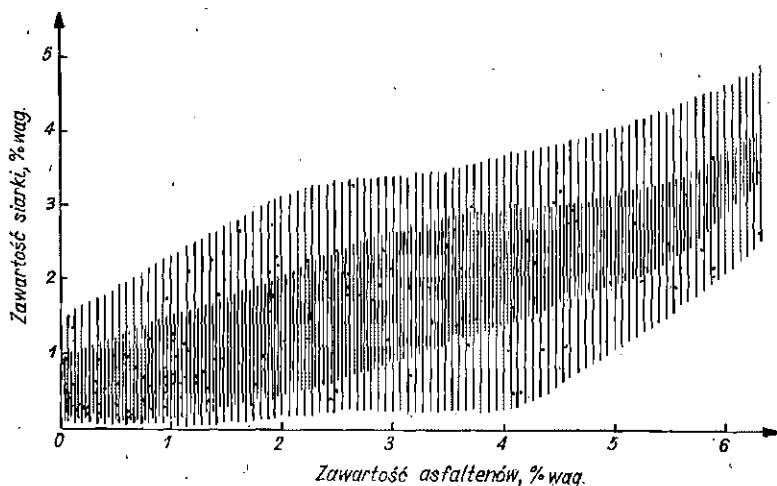
c. Zależność pomiędzy zawartością siarki a własnościami ropy

Analizując charakterystyki jakościowe różnych rop naftowych można zauważyć współzależności pomiędzy zawartością siarki w ropie o zawartościami substancji asfaltenowo-żywicznych, związków azotu, metali ciężkich oraz gęstością i lepkością ropy. Na rysunku I.5^{6,7} przedstawiono zależności zawartości siarki od gęstości ropy, a na rys. I.6⁶ — zawartości asfaltenów. Nie można oczywiście mówić o jednoznacznych zależnościach matematycznych pomiędzy zawartością siarki a zawartością innych składników i podstawowymi własnościami fizykochemicznymi rop naftowych, niemniej jednak z rysunków tych wynika, że określone zależności istnieją. I tak np. duża zawartość substancji asfaltenowo-żywicznych w ropach naftowych siarkowych i wysokosiarkowych nadaje tym ropom dużą lepkość. Można to tłumaczyć tym, że siarka jest analogiem tlenu i zawierające ją związki wielkocząsteczkowe (np. w mostkowych wiąźnaniach siarczkowych łączących pierścienie aromatyczne) są przez to jak gdyby już „utlenione” i mają dzięki temu własności fizyczne zbliżone do produktów instalacji oksydacji asfaltów w schemacie przeróbki rop niskosiarkowych⁵.

Przedstawiona na rys. I.5 zależność pomiędzy zawartością siarki a gęstością ropy jest słuszna w większości przypadków (większa gę-



Rys. 1.5. Obszar zależności zawartości siarki od gęstości ropy naftowej. Obszar zacieniowany przedstawia zależność najbardziej reprezentatywną. Wykres sporządzono na podstawie charakterystyki jakościowej około 200 rop ze złóż w różnych rejonach świata⁶



Rys. 1.6. Obszar zależności zawartości siarki od zawartości asfaltenów. Obszar zacieniowany przedstawia zależność najbardziej reprezentatywną. Wykres sporządzono na podstawie charakterystyki jakościowej rop z różnych złóż radeckich⁶

stość — więcej siarki), lecz jednak nie zawsze. Spotyka się bowiem ropy niskosiarkowe o dużej gęstości i wysokosiarkowe o małej gęstości. W Stanach Zjednoczonych na przykład wydobywane są ropy zawierające średnio 0,19% siarki i mające gęstość 0,876—0,928 g/cm³. Natomiast na Bliskim Wschodzie występuje ropa o gęstości 0,825—0,907 g/cm³ i zawartości siarki 1,6%.

Obszerne informacje o rodzajach związków siarki i azotu występujących w ropie i produktach naftowych znaleźć można w wydanej ostatnio monografii Cz. Kajdasa⁸.

d. Związki metali ciężkich w ropach naftowych

Analizy wielu rop naftowych oraz destylatów i pozostałości naftowych wykazują obecność niektórych metali, które występują w postaci soli nieorganicznych (jak np. metale alkaliczne) lub w wielkocząsteczkowych związkach metaloorganicznych (metale ciężkie — głównie wanad i nikiel, ale również żelazo i miedź). Podczas spalania ropy praktycznie cała ilość metali przechodzi w postaci tlenków do popiołu. Zawartość popiołu w różnych ropach naftowych wynosi 0,0005—0,3%. Zawartość tlenków wanadu w popiole wynosi 0—60%, tlenków niklu 0—30%. W przeliczeniu na ropę odpowiada to 0,1% wanadu i do 0,08% niklu. Trudno jest ustalić jakąkolwiek zależność między pochodzeniem ropy naftowej (miejscem wydobycia) a zawartością metali, gdyż nawet ropy pochodzące z tego samego złoża różnią się pod tym względem. Można jednak wyróżnić pewne obszary roponośne, z których ropy z reguły zawierają większe lub mniejsze ilości metali. Ropa wenezuelska zawiera np. tak znaczne ilości wanadu, że mogłoby być ekonomiczne otrzymanie tego metalu z popiołów olejów opałowych pochodzących z tej ropy. Ropa z basenu Morza Kaspijskiego zawiera natomiast jedynie śladowe ilości wanadu i niklu. Przeważająca ilość ropy (bliskowschodnie, większość radzieckiej i amerykańskiej) charakteryzuje się zawartością wanadu 0,002—0,008% i niklu 0,0003—0,002% wag.

Zawartość metali w ropach i produktach naftowych ocenia się niekiedy według tzw. wskaźnika metaliczności (W_{Me}), który wylicza się ze wzoru

$$W_{Me} = Fe + V + 10(Ni + Cu)$$

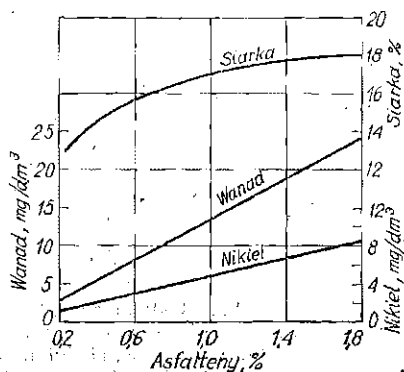
Ilość poszczególnych metali podstawia się do tego wzoru w $10^{-40}/o$ (mg/kg). Dla przykładu można podać, że w przypadku typowego mazutu z ropy Kuwejt $W_{Me} = 75 - 100$. W publikacjach na temat przeróbki pozostałości naftowych ogranicza się zwykle informacje odnośnie do zawartości metali jedynie do wanadu i niklu. Zawartość tych metali określa się w częściach na milion (ppm), przy czym często stosowany bywa tzw. *ekwiwalent niklowy* równy $(Ni + 0,2 V)$ ppm.

Przykładowe informacje o zawartości siarki, azotu, i metali w ropach naftowych podano w tabl. I.7⁵. Analizując te dane oraz podobne dane dotyczące innych rop można zauważyć prawidłowość, że dużej zawartości siarki towarzyszy zwykle duża zawartość metali ciężkich, które występują w ropach przede wszystkim w substancjach asfaltowo-żywiczych. Substancje te w procesach przeróbki ropy koncentrują się w pozostało-

Tablica I.7. Zawartość siarki, azotu i metali w niektórych ropach radzieckich, amerykańskich oraz importowanych przez USA

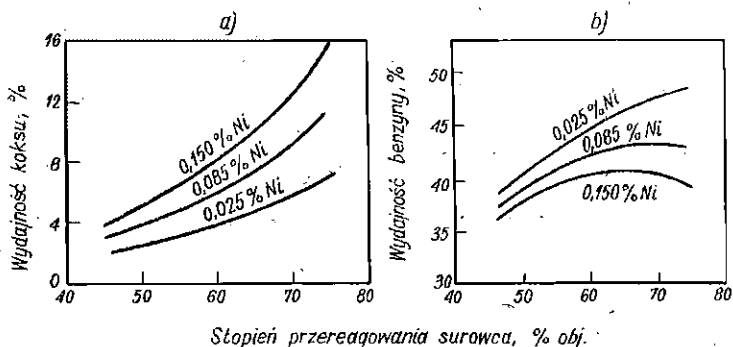
Ropa naftowa	Zawartość, %		Zawartość, 10^{-4}			
	Siarka	Azot	Ni	V	Fe	Razem metale ciężkie
Szelkanowska (Baszkiria)	4,45	0,35	42	150	3	195
Znamienska (Baszkiria)	3,34	0,26	36	75	67	178
Urazajewska (Baszkiria)	2,65	0,36	110	147	60	317
Tujmazinska (Baszkiria)	1,44	0,14	7	18	—	25
Santa-Maria (USA)	4,50	0,66	97	223	17	337
Willmington (USA)	2,60	0,50	46	41	28	115
Kuwejt	1,40	0,12	6	22,5	0,7	29,2
Wschodni Teksas (USA)	1,26	0,82	1,7	1,2	3,1	6,0
Maroko	—	—	0,8	0,6	—	1,4

ściach naftowych, i w najcięższych destylatach olejowych. W części „olejowej” pozostałości (np. w deasfaltyzatach) wanad praktycznie nie występuje (nikiel tak). W odniesieniu do większości pozostałości naftowych można stwierdzić, że zawartość wanadu jest w nich większa im większa jest zawartość siarki, natomiast zawartość niklu jest tym większa, im większa jest zawartość azotu. Podkreślając to Sorkin⁵ zwraca uwagę, że w ropach niskosiarkowych zawartość niklu jest zwykle większa od zawartości wanadu (patrz np. dwie ostatnie pozycje w tabl. I.7). Interesujące są też dane przytoczone przez tego autora, dotyczące zawartości metali ciężkich w produktach wydzielonych z pozostałości otrzymywanych z ropy romaszkińskiej, która jest przerabiana w Polsce. Ustalono mianowicie, że w asfaltenach wydzielonych z tych pozostałości znajduje się 58,5% całej zawartości wanadu i 54% całej zawartości niklu. W wyniku usunięcia z mazutu substancji asfaltenowo-żywicznych (stanowią one ok. 20%) zmniejsza się w nim o 97% zawartość wanadu i o 36% zawartość niklu. Na rys. I.7 podano przykładowo zależności pomiędzy zawartością w ropie metali ciężkich, związków siarki i asfaltenów.

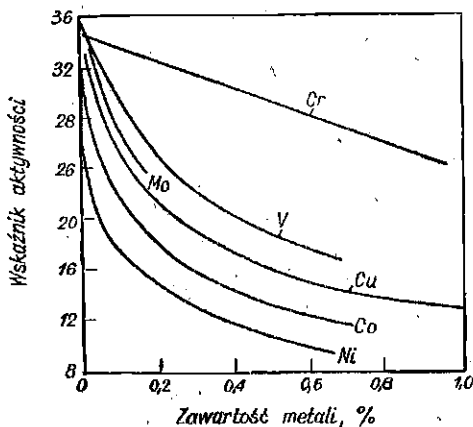


Rys. I.7. Zależność zawartości w ropie metali (V, Ni) od zawartości siarki i asfaltenów

Jak wspomniano, podczas destylacji ropy większość związków zawierających metale ciężkie pozostaje w pozostałości. Związki bardziej lotne oddestylowują z ciężkimi destylatami. Badania radzieckie wykazały, że zawartość wanadu w destylacie próżniowym waha się zależnie od jego rodzaju w granicach $(0,06 - 0,01) \cdot 10^{-4} \%$, a zawartość wanadu w granicach $(0,03 - 0,06) \cdot 10^{-4} \%$, tj. znacznie mniej niż w mazucie z tychże rop, w którym zawartości te wynosiły odpowiednio $(0,1 - 120) \cdot 10^{-4}$ i $(30 - 42) \cdot 10^{-4} \%$. Duża zawartość metali w destylatowych surowcach krakingu katalitycznego dyskwalifikuje te surowce i narzuca konieczność wstępnego oczyszczania. Wynika, to z faktu, że metale osadzając się na katalizatorach glinokrzemianowych znacznie zmniejszają ich aktywność, co powoduje zwiększenie ilości wydzielającego się koksu kosztem zmniejszenia wydajności benzyny (rys. I.8). Jak widać z rys. I.9 na zmniejszenie aktywności tych katalizatorów najsilniej wpływa obecność niklu. Ze względu na obecność związków metali, siarki i azotu destylaty próżniowe oraz inne surowce krakingu katalitycznego poddaje się w wielu przypadkach specjalnemu oczyszczaniu. Coraz szerzej jest w tym celu stosowany proces katalitycznej hydrowyafinacji (rozdz. IV).



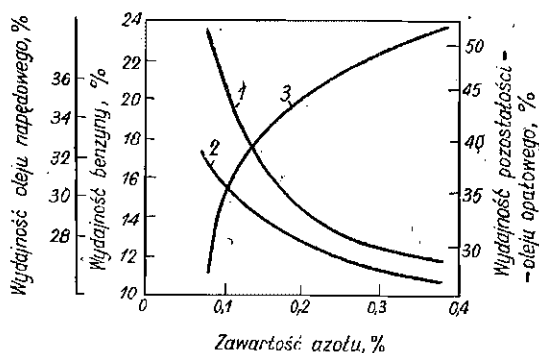
Rys. I.8. Zależności wydajności odbutanizowanej benzyny i koksu od stopnia przereagowania surowca oraz od zawartości metali na katalizatorze krakingu⁵



Rys. I.9. Zależność aktywności glinokrzemianowego katalizatora krakingu od zawartości metali na tym katalizatorze⁵

W analizach dotyczących wyboru technologii przeróbki różnych rop (w szczególności siarkowych) nie można się ograniczać do zwrócenia uwagi na zawartość i rodzaj związków siarki i metali z pominięciem zagadnienia zawartości związków azotu. Związki te w istotnym stopniu wpływają bowiem na barwę produktów naftowych i są truciznami wielu katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym. Nie stwierdzono istnienia ścisłej zależności pomiędzy zawartością azotu i siarki w ropach naftowych. Niemniej jednak w ropach siarkowych i wysokosiarkowych występuje zazwyczaj więcej azotu niż w ropach niskosiarkowych⁵. Zawartość azotu w ropach radzieckich waha się np. w granicach 0,15 — 0,36⁰/o (tabl. 1.7). Dużą zawartością azotu charakteryzują się wysokosiarkowe ropy z Teksasu (niekiedy nawet 1 — 1,35⁰/o N).

Występujące w ropach związki azotu mogą np. zawierać pierścien pirydynowy lub chinolinowy, struktury indolu i pirolu itd. Azot wchodzi także w skład kompleksów metaloorganicznych typu porfiryn oraz wielkocząsteczkowych związków policyklicznych nie mających charakteru porfirynowego, zawierających metale ciężkie i tlen⁵. Zawartość związków azotu zwiększa się ze wzrostem temperatury wrzenia destylatów i jest największa w pozostałościach naftowych. Efekty niekorzyst-



Rys. I.10. Zależność wydajności produktów katalicznego krakingu od zawartości azotu w surowcu

1 — benzyna, 2 — olej napędowy, 3 — olej opałowy

nego wpływu wzrostu zawartości azotu w surowcu krakingu katalicznego przedstawiono na rys. I.10. Celem hydrowyafinacji tego surowca (p. IV.9.b) musi być zatem nie tylko usuwanie związków siarki, lecz także związków azotu.

LITERATURA

1. Письмен М. К.: Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. Москва, Химия 1976.
2. Орочко Д. У., Сулямов А. Д., Осипов Л. Н.: Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Москва, Химия 1971.

3. Аспель Н. Б., Демкина Г. Г.: Гидроочистка моторных топлив. Москва. Химия 1977.
4. Bednarz L.: Nafta — problemy i perspektywy. Warszawa. PWE 1978.
5. Соркин Я. Г.: Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. Москва. Химия 1975.
6. Rutkowski A.: Hydrokraking i hydroodsiarczanie pozostałości ropnych. Wrocław. Wyd. Politechniki Wrocławskiej 1973.
7. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 46, 142 (1962).
8. Kajdas Cz.: Chemia i fizykochemia ropy naftowej. Warszawa. WNT 1979.

II. Podstawy katalizy procesów wodorowych

1. ISTOTA REAKCJI KATALITYCZNEJ

Wprowadzenie odpowiednio dobranego katalizatora do układu reagentów, w którym bieg reakcji chemicznej w danym kierunku jest możliwy termodynamicznie, a reakcja jest hamowana z przyczyn kinetycznych, powoduje istotny wzrost szybkości tej reakcji. Analiza równań opisujących szybkość reakcji chemicznej wskazuje, że korzystny wpływ katalizatorów na zwiększenie szybkości reakcji polega na zmniejszeniu energii aktywacji reagujących cząsteczek. Zmniejszenie energii aktywacji reakcji prowadzonej w obecności katalizatora jest znaczne. Energia aktywacji reakcji katalitycznej jest zwykle kilkakrotnie mniejsza od energii aktywacji tej samej reakcji prowadzonej bez katalizatora. Zastosowanie katalizatora umożliwia zatem praktyczną realizację reakcji, których szybkość bez katalizatora jest znikoma.

Wobec dużej różnorodności katalizatorów mechanizm ich działania do niedawna wyjaśniono w oparciu o wiele różnych hipotez teoretycznych. Obecnie można sformułować ogólną teorię katalizy, która w sposób jakościowy (dla najprostszycch układów również i w sposób ilościowy) pozwala opisać mechanizm reakcji chemicznej przebiegającej w obecności katalizatora.

Ogólnie przyjmuje się definicję katalizatora jako substancji chemicznej, która jest zdolna do utworzenia z reagującymi cząsteczkami połączenia niestechiometrycznego o charakterze kompleksowym. Energia aktywacji reakcji cząsteczek reagentów z katalizatorem jest znacznie mniejsza od energii aktywacji reakcji pomiędzy cząsteczkami.

O tym, czy dana substancja będzie zdolna do utworzenia połączenia kompleksowego z danym układem reagentów, decyduje w przypadku atomów i jonów charakter zewnętrznych powłok elektronowych. W przy-

padku cząsteczek decyduje natomiast charakter ich orbitali molekularnych. Ogólnie przyjmuje się, że własnościami katalitycznymi odznaczają się te substancje chemiczne, które mają tzw. zdolność elektronodonorową lub elektronoakceptorową, czyli zdolność oddawania lub pobierania elektronów znajdujących się w powłokach walencyjnych reagentów.

Charakter wiązań w połączeniu kompleksowym katalizatorów — reagenty wyjaśnia teoria pola ligandów. W przypadku kompleksu z katalizatorem ligandami są atomy lub cząsteczki reagenta. Atomem centralnym kompleksu jest natomiast określony atom lub układ atomów w strukturze katalizatora. Badając wpływ pola ligandów na atom centralny można (dzięki wykorzystaniu metod mechaniki kwantowej) określić charakter i wielkość sił tworzących wiązanie kompleksowe. Teoria pola ligandów umożliwiła trafne wyjaśnienie generalnych zjawisk katalizy. Niestety dotychczas nie udało się sformułować na tyle zgodnych zależności ilościowych, aby można było na tej podstawie różnicować aktywność katalityczną różnych katalizatorów w danej reakcji. Dobór optymalnych katalizatorów dla danej reakcji lub zespołu reakcji chemicznych opiera się zatem przede wszystkim na danych doświadczalnych.

Aktywność katalizatora zależy bezpośrednio od liczby elementów struktury katalizatora, będących w stanie utworzyć połączenie kompleksowe z cząsteczkami reagentów. Elementy strukturalne katalizatora mające tę zdolność noszą nazwę *centrów aktywnych*.

Centra aktywne na powierzchni katalizatora nie są jednorodne, mają bowiem różną aktywność katalityczną w stosunku do różnych reakcji. Liczba i charakter centrów aktywnych decydują o aktywności katalizatora oraz stanowią podstawowe kryterium klasyfikacji katalizatorów.

W przypadku katalizatorów heterogenicznych liczba centrów aktywnych jest ograniczona. Jak wykazały badania porównawcze, tylko ok. 0,5% centrów, na których następuje adsorpcja, stanowią centra o aktywności katalitycznej. Mała liczba centrów aktywnych na powierzchni katalizatorów heterogenicznych jest przyczyną szczególnej podatności tych katalizatorów na zatrucia. Zatrucie centrów aktywnych katalizatora następuje przez trwałą adsorpcję lub utworzenie trwałego połączenia chemicznego między centrem aktywnym a atomem lub cząsteczką substancji będącej trucizną katalizatora. Ilość substancji trującej katalizator (powodująca jego zupełną dezaktywację) stanowi zazwyczaj ułamek procenta ilości jaka byłaby niezbędna, aby pokryć powierzchnię katalizatora monomolekularną warstwą zaadsorbowaną.

2. RODZAJE KATALIZATORÓW

a. Systematyka katalizatorów

Przyjmując za kryterium charakter chemiczny i fizyczny centów aktywnych oraz konsekwentnie charakter wiązań kompleksowych, jakie tworzą te centra z cząsteczkami reagentów, Rogiński zaproponował klasyfikację, według której wyróżnia się trzy grupy katalizatorów, a mianowicie: 1) utleniająco-redukcyjne, 2) kwasowo-zasadowe, 3) dwufunkcyjne.

Katalizatory pierwszej grupy są stosowane w celu zwiększenia szybkości reakcji utleniania i redukcji. Do tej grupy należą katalizatory metaliczne i półprzewodnikowe, w których w powłokach walencyjnych znajdują się niesparowane elektrony. Katalizatory te tworzą wiązania kompleksowe z atomami lub cząsteczkami, które mają również niesparowany elektron, jak np. atom wodoru. Do tej grupy katalizatorów należą katalizatory reakcji uwodornienia węglowodorów. Typowymi katalizatorami utleniająco-redukującymi są metale przejściowe z grup 6B i 7B oraz z grupy 8 układu okresowego, jak również ich tlenki i siarczki.

Katalizatory drugiej grupy, to niemetale mające zdolność akceptorową lub donorową w stosunku do pary elektronowej. Mechanizm tworzenia wiązań kompleksowych reagentów z tymi katalizatorami polega na tworzeniu kompleksów jonowych. W obecności tych katalizatorów reakcje węglowodorów przebiegają według mechanizmu jonowego (jak np. ich krakowanie lub izomeryzacja).

Trzecią grupę katalizatorów (wg systematyki Rogińskiego) stanowią katalizatory, które łączą w sobie funkcję i mechanizm działania obu poprzednich grup. Są to katalizatory dwufunkcyjne, najczęściej dwu- lub wieloskładnikowe. Jako składniki aktywne zawierają one katalizatory pierwszej i drugiej grupy. Do trzeciej grupy zaliczane są również katalizatory jednoskładnikowe, aktywne zarówno w reakcjach utleniająco-redukcyjnych, jak i kwasowo-zasadowych. Przykładem katalizatora jednoskładnikowego, ale dwufunkcyjnego, jest siarczek wolframu. Do trzeciej grupy należą katalizatory takich procesów rafineryjnych, jak reforming czy hydrokraking.

Rozwinięciem ogólnej systematyki Rogińskiego jest następująca klasyfikacja katalizatorów: metale, półprzewodniki oraz katalizatory kwaśne, zasadowe i dwufunkcyjne. Z wyjątkiem katalizatorów zasadowych wszystkie wymienione rodzaje katalizatorów znajdują zastosowanie w procesach rafineryjnych prowadzonych z udziałem wodoru.

Praktycznie wszystkie katalizatory stosowane w przemysłowych realizacjach rafineryjnych procesów wodorowych są katalizatorami heterogenicznymi. Istnieje jednak wiele katalizatorów homogenicznych, których zastosowanie umożliwia realizację reakcji uwodornienia węglowodorów w łagodnych warunkach. Zaliczane są do nich połączenia kom-

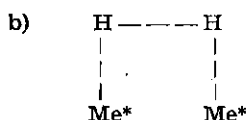
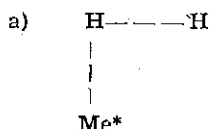
pleksowe metali przejściowych. Praktyczne zastosowanie tych katalizatorów w większej skali jest ograniczone ich wysoką ceną oraz trudnościami z ich odzyskaniem z produktów reakcji.

b. Katalizatory metaliczne (przewodniki)

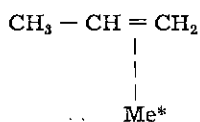
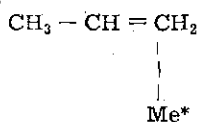
O aktywności katalitycznej pierwiastków metalicznych (w szczególności w stosunku do reakcji uwodornienia) decyduje przede wszystkim stan konfiguracji elektronów w powłokach walencyjnych atomów tych metali. Według Simonsa pierwiastki metaliczne można podzielić na cztery grupy w zależności od konfiguracji elektronów walencyjnych. Jedną z tych grup stanowią tzw. pierwiastki przejściowe w układzie okresowym. Metale te mają elektrony walencyjne w podpowłokach s i d . Są to metale grupy 8 oraz podgrup IB — 7B układu okresowego (z wyjątkiem lantanowców i aktynowców). Ich cechą charakterystyczną jest niepełne wypełnienie podpowłoki poziomów energetycznych d . I tak na przykład metale przejściowe z okresu IV w miarę wzrostu liczby atomowej zwiększają liczbę elektronów w podpowłocie $3d$, metale okresu V — w $4d$, natomiast okresu VI w podpowłocie $5d$.

Własności kwantowe podpowłoki d umożliwiają wymianę elektronów między nią a zewnętrzną powłoką s . Wymiana ta wymaga małego nakładu energii. Na przykład zmiana konfiguracji elektronowej w atomie palladu z $4d^{10}$ na $4d^95s^1$ wymaga nakładu energii około 77 kJ/mol. Taka zmiana konfiguracji elektronowej powoduje powstanie orbitali zhybrydizowanych mających dwa niesparowane elektrony, co nadaje tym metalom określone własności magnetyczne oraz tłumaczy ich zdolność do tworzenia połączeń kompleksowych. Właśnie ta zdolność warunkuje aktywność katalityczną.

Atomy metali przejściowych mając niesparowane elektrony są zdolne do reakcji z cząsteczkami mającymi również niesparowany elektron. Ponadto z tych samych względów atomy tych metali silnie oddziałują na wiążące pary elektronowe w wiązaniu chemicznym, tworząc wiązania kompleksowe typu σ lub π . Tym właśnie tłumaczy się silną chemisorpcję wodoru oraz węglowodorów nienasyconych na powierzchni metali przejściowych. Utworzenie wiązania kompleksowego atomu metalu z wiążącą parą elektronową powoduje znaczne osłabienie, a nawet zupełną dysocjację atomów związanych tą parą elektronową. Stanowi to o istocie aktywności katalitycznej metali przejściowych. Możliwe są dwie formy chemisorpcji cząsteczki wodoru na powierzchni metalu;



Zarówno w przypadku pojedynczej (a), jak i podwójnej (b) chemisorpcji cząsteczki wodoru zostaje utworzone wiązanie typu σ ligandu wodowego z atomem lub atomami metalu. W przypadku chemisorpcji węglowodorów nienasyconych możliwe jest utworzenie wiązań σ lub π



Bardziej prawdopodobne jest utworzenie wiązania typu π wiążącego elektron orbitalu π cząsteczki alkenu.

Utworzenie przedstawionych wyżej połączeń kompleksowych wodoru i węglowodorów mających wiązanie π z atomami metalu powoduje zmniejszenie energii wiązań oraz istotne zmniejszenie energii aktywacji reakcji węglowodorów nienasyconych z wodorem. Tłumaczy się tym dużą aktywnością większości metali przejściowych jako katalizatorów reakcji uwodornienia węglowodorów.

Istnienie niezupełnie wypełnionych podpowłok elektronowych d tłumaczy zatem aktywność katalityczną metali przejściowych. W stanie pierwiastkowym metale o innej konfiguracji elektronowej powłoki walencyjnej (litowce, berylowce o konfiguracji s oraz metale o konfiguracji sp) nie są zdolne do tworzenia wiązań kompleksowych o zmiennej energii, a tym samym nie wykazują aktywności katalitycznej. Metale te tworzą bowiem z innymi atomami silne wiązania o zdecydowanie jonowym charakterze.

Obecność w atomie metalu niewypełnionych podpowłok energetycznych d tłumaczy generalnie ich aktywność katalityczną. Metale przejściowe mają jednak tę aktywność bardzo różną w stosunku do różnych reakcji chemicznych. Próby powiązania aktywności katalitycznej metali przejściowych z innymi własnościami (np. magnetycznymi, pracą wyjścia elektronu i in.) nie tłumaczą jednoznacznie różnic w ich aktywności katalitycznej. Wyjaśnienie tych różnic, jakkolwiek bardzo interesujące z punktu widzenia teorii katalizy, nie jest jednak niezbędne dla praktyki stosowania tych metali jako katalizatorów w danej reakcji chemicznej. Nagromadzony przez lata olbrzymi materiał doświadczalny umożliwia bowiem wybór katalizatora optymalnego dla danej reakcji. W reakcji uwodornienia węglowodorów olefinowych najbardziej aktywne są metale: rod, ruten, pallad, platyna i nikiel. Wymienione metale oraz wolfram są również aktywne w reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych.

Aktywność katalityczna metali przejściowych jest cechą tylko tych atomów, które są dostępne dla cząsteczek reagentów, a więc wolnych atomów lub atomów znajdujących się na powierzchni metalu. Atomy znajdujące się wewnątrz struktury krystalicznej metalu nie mają aktyw-

ności katalitycznej. Atomy te są w układzie koordynacyjnym i z tego względu są energetycznie zrównoważone przez wzajemne oddziaływania w sieci krystalicznej. Na powierzchni kryształu (maroża, krawędzie i ściany) atomy nie mają pełnej koordynacji.

Największe oddziaływanie energetyczne, a tym samym największą aktywność katalityczną, mają atomy metalu o możliwie małej liczbie koordynacyjnej. Dlatego dla aktywności katalitycznej metalu niezwykle istotne jest rozwinięcie jego powierzchni. Jak wspomniano wyżej, jest to tym bardziej ważne, że nie wszystkie atomy znajdujące się na powierzchni metalu stanowią centra o aktywności katalitycznej. Centra aktywne stanowią tylko 0,01—1% powierzchni katalizatora. Jako katalizatory można zatem stosować tylko te metale przejściowe, które mają znaczną powierzchnię. Rozwinięcie powierzchni katalizatora metalicznego uzyskuje się stosując: 1) metale w rozdrobnieniu koloidalnym, 2) metale o strukturze szkieletowej, 3) metale o stabilizowanej strukturze porowatej, 4) metale osadzone na nośnikach.

Wszystkie wymienione wyżej postacie metali przejściowych są stosowane jako katalizatory przemysłowe. Zdecydowanie najczęściej stosuje się katalizatory, w których metale osadzone są na nośnikach. Te katalizatory są również stosowane w rafineryjnych procesach wodorowych.

Wśród katalizatorów metalicznych osadzonych na nośnikach można wyróżnić dwie grupy (w zależności od rodzaju nośnika):

1. Katalizatory zawierające metale aktywne katalitycznie osadzone na nośnikach obojętnych, które nie wykazują aktywności katalitycznej. Są to tzw. katalizatory jednofunkcyjne;

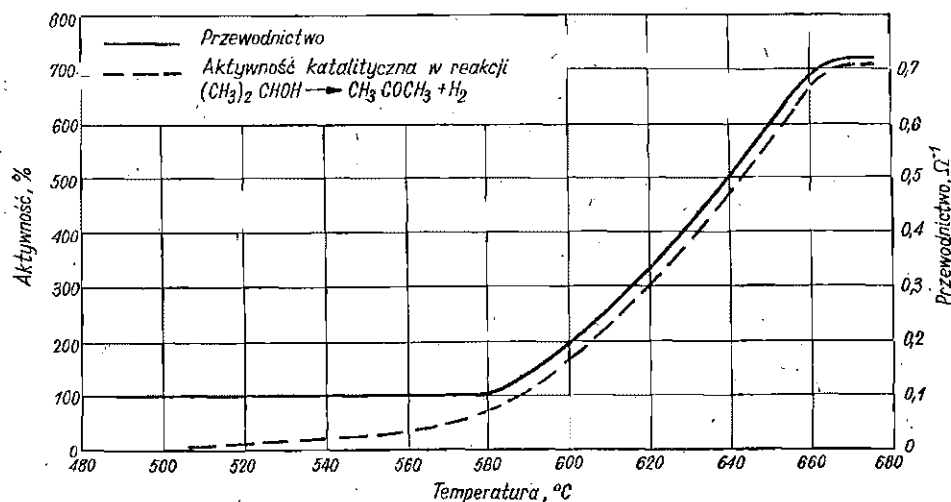
2. Katalizatory w których metale aktywne katalitycznie osadzone są na nośnikach, mających również aktywność katalityczną. Katalizatory te noszą nazwę katalizatorów dwufunkcyjnych. Katalizatory jednofunkcyjne mają obecnie ograniczone zastosowanie w procesach przeróbki ropy naftowej. Natomiast katalizatory dwufunkcyjne stanowią bardzo ważną, obszerną grupę katalizatorów procesów rafineryjnych, w tym wielu procesów wodorowych. Z uwagi na specyficzny charakter tych katalizatorów oraz ich szczególnie istotne znaczenie praktyczne w technologii rafineryjnych procesów wodorowych zostaną one omówione oddzielnie (p. II.4).

c. Katalizatory tlenkowe (półprzewodniki)

Drugą ważną grupą katalizatorów utleniająco-redukcyjnych (wg klasyfikacji Rogińskiego) są tlenki i siarczki metali przejściowych i wewnętrznie przejściowych. Są one półprzewodnikami, co ma decydujące znaczenie dla ich aktywności katalitycznej. Do tej grupy należą katalizatory stanowiące tlenki i siarczki molibdenu, kobaltu, niklu, żelaza, chromu, wolframu i inne. Są one powszechnie stosowane w wielu przemysłowych

procesach katalitycznych. Katalizatory zawierające tlenki i siarczki molibdenu i niklu mają szczególnie istotne znaczenie i szerokie zastosowanie jako katalizatory procesów wodorowych w przemyśle rafineryjnym.

Mechanizm katalizy w obecności tlenków lub siarczków metali przejściowych wyjaśnia w sposób jakościowy teoria elektronowa katalizy, opracowana przez F. F. Wolkensteina. Teoria ta opiera się na znanym fakcie, że tlenki i siarczki metali przejściowych w podwyższonej temperaturze, w której szczególnie wyraźnie zaznaczają się ich własności katalityczne, są jednocześnie półprzewodnikami. Na rysunku II.1 na przykładzie reakcji odwodornienia alkoholu izopropylowego pokazano zależność przewodnictwa elektrycznego i aktywności katalitycznej od temperatury.



Rys. II.1. Zależność aktywności katalitycznej i przewodnictwa właściwego tlenku cynku od temperatury (na podstawie danych Przerzeckiego i Miasznikowa)

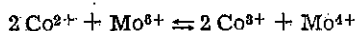
Tlenki i siarczki metali przejściowych mają w strukturze krystalicznej kationy koordynowane odpowiednią liczbą anionów tlenkowych lub siarczkowych. Na przykład w strukturze tlenku metalu przejściowego Me_2O_3 , kation Me^{3+} jest oktaedrycznie otoczony sześcioma anionami O^{2-} (struktura alufnu). Tak więc wewnątrz sieci krystalicznej ładunki elektryczne są zupełnie zrównoważone. Na powierzchni kryształu będą jednak występowały atomy o mniejszej liczbie koordynacyjnej, a więc będą one miały nieskompensowany ładunek. W przypadku tlenków metali (otrzymywanych zwykle z wodorotlenków) ten powierzchniowy ładunek jest skompensowany ładunkiem protonu. Powierzchniowa warstwa tlenku będzie się więc składała z grup wodorotlenowych. Taka forma powierzchni tlenków ma skompensowane ładunki i nie jest aktywna

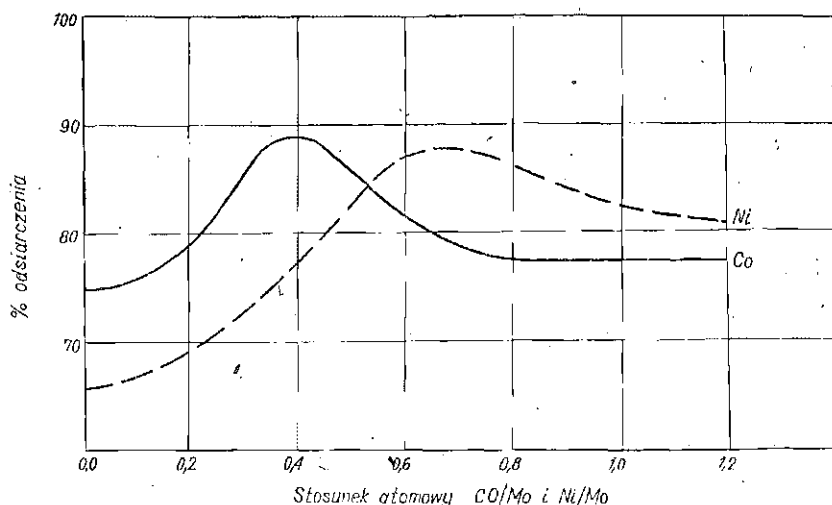
katalitycznie. Jednak w temperaturze wyższej od 300°C jest możliwe częściowe usunięcie powierzchniowych grup wodorotlenowych przez odwodnienie tlenków metali przejściowych ($2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$). Powierzchniowa warstwa tlenku będzie zawierać wówczas również atomy metali o niepełnej koordynacji, które będą dążyć do uzupełnienia swej liczby koordynacyjnej. Gdy do powierzchni takiego tlenku zbliży się cząsteczka o własnościach elektronodonorowych nastąpi jej kompleksowe związanie z powierzchnią tlenku. Taka chemisorpcja cząsteczek jest charakterystyczna dla katalizatorów kwaśnych mających elektronoakceptorowe centra kwaśne typu Lewisa. Z tego względu tlenki metali przejściowych wykazują własności katalityczne nie tylko w reakcjach utleniająco-redukcyjnych, lecz także w reakcjach biegnących według mechanizmu jonowego, np. w reakcji wiązań C—C. Należy jednak zaznaczyć, że aktywność centrów kwaśnych w przypadku tlenków metali przejściowych jest znacznie mniejsza w porównaniu z aktywnością centrów typowych katalizatorów o kwasowości powierzchniowej (jak np. różne postacie glinokrzemianów).

Podobne mechanizmy oddziaływania są charakterystyczne również dla siarczków metali przejściowych. Katalizatory siarczkowe mają aktywność większą niż tlenkowe. Wynika to prawdopodobnie z tego, że oddziaływanie polaryzacyjne atomów siarki jest słabsze niż atomów tlenu. Powstałe połączenia powierzchniowe są mniej stabilne, a tym samym bardziej reaktywne w procesie tworzenia kompleksów chemisorpcyjnych, które stanowią o istocie aktywności katalitycznej.

Aktywność katalityczna dwuskładnikowych katalizatorów tlenkowych lub siarczkowych jest większa niż jednoskładnikowych. Składnikiem podstawowym katalizatorów dwuskładnikowych jest tlenek lub siarczek metalu przejściowego (co najmniej trójwartościowego) oraz jako składnik promotujący aktywność katalityczną — tlenek lub siarczek metalu przejściowego o mniejszym stopniu utlenienia. Na rys. II.2 przedstawiono zmianę aktywności katalitycznej (w hydroodsiarczaniu destylatów olejowych) typowego katalizatora dwuskładnikowego zawierającego tlenek molibdenu jako składnik podstawowy oraz tlenek kobaltu lub tlenek niklowy jako składniki promotujące. Istnieje wyraźne optimum stosunków zawartości Mo:Co i Mo:Ni, przy którym katalizator ma największą aktywność.

Większą aktywność katalizatorów dwuskładnikowych wyjaśnia się (w oparciu o elektronową teorię katalizy) tym, że obecność kationów na różnych stopniach utlenienia ułatwia przenoszenie ładunków pomiędzy kationami, a więc wpływa korzystnie na własności półprzewodnikowe i katalityczne układu tlenków. W przypadku katalizatorów kobaltowo-molibdenowych oddziaływanie to jest prawdopodobnie następujące:





Rys. 11.2. Zależność stopnia odsiarczenia destylatu naftowego od stosunku atomowego składników katalitycznych w katalizatorze dwuskładnikowym (wg H. Beuthera i in.: *Ind Eng. Chem.* 51, 1349, 1959)

Zarówno kationy Co^{3+} jak i Mo^{4+} stanowią centra aktywne katalizatora.

Katalizatory tlenkowe i siarczkowe stanowią bardzo ważną grupę katalizatorów przemysłowych. Ich aktywność katalityczna jest znacznie mniejsza niż katalizatorów metalicznych. W odróżnieniu od katalizatorów metalicznych nie wykazują one aktywności katalitycznej w niskiej temperaturze. Katalizatory te w porównaniu z katalizatorami metalicznymi mają jednak istotną zaletę, a mianowicie znacznie większą odporność na zatrucia. Fakt ten decyduje o ich szczególnej przydatności w procesach przeróbki surowców pochodzenia naturalnego. Surowce te stanowią bowiem złożone mieszaniny, w skład których wchodzi również substancje będące truciznami katalizatorów. Dwuskładnikowe katalizatory tlenkowe i siarczkowe osadzone na nośnikach są powszechnie stosowane jako katalizatory w rafineryjnych procesach wodorowych. Najczęściej jest stosowany układ tlenków lub siarczków molibdenu jako składnika podstawowego i kobaltu jako składnika promotującego. Składniki tlenkowe lub siarczkowe tych katalizatorów są osadzone na nośniku w ilości: 15—25% wag. — składnik podstawowy oraz 2—10% składnik promotujący (w przeliczeniu na tlenek lub siarczek).

Szczególne znaczenie wśród katalizatorów o własnościach półprzewodnikowych miał w swoim czasie siarczek wolframu. Katalizator ten obok aktywności w reakcjach utleniająco-redukcyjnych ma znaczną aktywność w reakcjach wiązania C—C. Siarczek wolframu stanowi przykład jednoskładnikowego katalizatora dwufunkcyjnego. Przed opracowaniem współczesnych nam katalizatorów dwufunkcyjnych był on powszechnie stosowany w procesach hydrokrakingu oraz destruktywnego uwodornienia surowców pochodzenia naftowego lub węglowego.

Jak wspomniano, aktywność katalityczna katalizatorów siarczkowych jest większa niż katalizatorów tlenkowych. Z tego względu katalizatory stosowane są zwykle w postaci siarczkowej. Ponieważ w procesie wytwarzania katalizatora znacznie łatwiejsze jest uzyskanie postaci tlenkowej, katalizator w postać siarczkową przechodzi dopiero w układzie reakcyjnym. Jeżeli surowiec poddawany przeróbce zawiera znaczną ilość siarki (np. surowce procesów hydroodsiarczania destylatów i pozostałości naftowych), to katalizator ulega samorzutnemu nasiarczeniu w warunkach reakcji. W tym przypadku występuje tzw. okres indukcyjny pracy katalizatora; w okresie tym w miarę postępu przemiany postaci tlenkowej w postać siarczkową stopniowo wzrasta aktywność katalizatora. Jeżeli surowiec nie zawiera siarki, to w celu nasiarczenia katalizatora do surowca wprowadza się przez pewien czas reaktywne związki siarki (np. dwusiarczek węgla). Częściej jednak przeprowadzenie katalizatora z postaci tlenkowej w siarczkową następuje metodą wstępnego nasiarczania katalizatora siarkowodorem w strumieniu wodoru. Nasiarczenie prowadzi się zazwyczaj w temp. 300—400°C gazem zawierającym 5—20% siarkowodoru w wodorze. Proces ten powinien trwać aż do chwili pojawienia się siarkowodoru w gazie opuszczającym reaktor.

3. NOSNIKI KATALITYCZNE

a. Charakterystyka ogólna nośników

W praktyce przemysłowej katalizatory metaliczne i tlenkowe są stosowane w postaci osadzonej na nośnikach. W tej postaci katalizator ma wiele zalet w porównaniu z bezpośrednim zastosowaniem danej substancji katalitycznej. Zalety te są istotne zarówno z uwagi na aktywność katalizatora, jak i łatwość jego zastosowania z punktu widzenia technologicznego i ruchowego.

Jako nośniki katalizatorów stosuje się substancje o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, co umożliwia uzyskanie dobrej dyspersji katalizatora. Składniki aktywne katalizatora na powierzchni nośnika znajdują się w postaci skupisk mikrokryształicznych zawierających stosunkowo niewielką liczbę atomów lub cząsteczek substancji aktywnej. Duża dyspersja substancji katalitycznej ma decydujące znaczenie dla aktywności katalizatora, gdyż zapewnia dużą powierzchnię jego zetknięcia z reagentami.

Aby scharakteryzować powierzchnię nośników, należy znać: powierzchnię właściwą (m^2/g), promień lub średnicę porów (nm), rozkład promieni lub średnic porów, udział objętości porów w ogólnej objętości nośnika (cm^3/g). Większość nośników stanowią tlenki lub ich mieszaniny,

które otrzymuje się zwykle przez termiczne odwodnienie odpowiednich wodorotlenków. W procesie tym zwykle kształtuje się charakter powierzchni nośnika.

Na strukturę porowatą nośnika składają się przestrzenie między atomami w sieci krystalicznej oraz przestrzenie między poszczególnymi fragmentami struktury krystalicznej (mikrokryształami), utworzonymi w procesie tworzenia tlenków z wodorotlenków. Przestrzenie te mają kształt kanalików — porów o zmiennej średnicy. Często średnica porów jest mniejsza na powierzchni rozszerzając się stopniowo wewnątrz ziarna. W danym nośniku występują pory o różnej średnicy. Udział porów o danym promieniu w ogólnej objętości porów lub w powierzchni właściwej nośnika przedstawia się zwykle w postaci tzw. różnicowych krzywych rozkładu porów.

Nośnik powinien mieć dobrze rozwiniętą powierzchnię, gdyż warunkuje to dobrą dyspersję substancji katalitycznej, a tym samym utworzenie większej liczby centrów aktywnych. Aktywność katalityczna substancji katalitycznej (tlenków lub metali) w odniesieniu do jego masy jest wielokrotnie większa w przypadku katalizatorów osadzonych na nośniku w porównaniu z tą samą ilością tej substancji w postaci zwartej. Jednak istotnym etapem procesu katalitycznego jest dyfuzja reagentów do powierzchni porów katalizatora, na której znajdują się centra aktywne. Duża powierzchnia właściwa wynika zwykle z istnienia znacznej liczby porów o małej średnicy. Średnica tych porów może być jednak zbyt mała i pory te mogą być niedostępne dla cząsteczek reagentów, szczególnie w przypadku stosunkowo dużych cząsteczek węglowodorów. Z tego względu duży udział porów o małym promieniu (nawet przy dużych powierzchniach właściwych) będzie niekorzystny z punktu widzenia ogólnej efektywności działania katalizatora. Charakter powierzchni nośnika (szczególnie jego struktura porowata) powinien być odpowiednio dobrany do danej reakcji. Należy przy tym zaznaczyć, że podstawowym kryterium doboru wielkości porów nośnika jest wielkość reagujących cząsteczek. Tak więc dla katalizatorów reakcji pomiędzy małymi cząsteczkami (lub atomami) mogą być stosowane nośniki o dużej powierzchni i odpowiednio dużym udziale porów o małych rozmiarach. W przypadku reakcji pomiędzy dużymi cząsteczkami jako nośniki katalizatorów należy stosować substancje o większej średnicy porów, a tym samym o mniejszej powierzchni właściwej. Rozpatrzmy to na przykładzie katalitycznej przeróbki destylatów naftowych. Reakcje składników lekkich destylatów mogą być prowadzone w obecności katalizatorów na nośnikach mających średnicę porów 1—5 nm; natomiast reakcje składników średnich i ciężkich destylatów wymagają katalizatorów osadzonych na nośnikach o średnicy porów 5—10 nm. W przypadku przeróbki pozostałości ropnych, w skład których wchodzi duże cząsteczki żywicy i asfaltenów, okazuje się znów korzystne stosowanie kataliza-

torów szerokoporowatych osadzonych na nośnikach o średnicy porów powyżej 200 nm.

Oprócz kształtu powierzchni i fizycznego efektu jej rozwinięcia, drugą ważną cechą nośnika mającą zasadniczy wpływ na aktywność katalizatora jest charakter chemiczny i chemiczne oddziaływanie jego powierzchni. Od charakteru chemicznego powierzchni nośnika zależą jego własności katalityczne. Jeżeli oddziaływanie chemiczne nośnika jest słabe, osadzenie na nim substancji katalitycznej prowadzi do uzyskania katalizatorów jednofunkcyjnych, w których funkcje nośnika sprowadzają się w zasadzie jedynie do fizycznego rozwinięcia powierzchni. Gdy oddziaływanie chemiczne powierzchni nośnika jest znaczne, to wykazuje on również i własną aktywność katalityczną. Osadzenie na jego powierzchni innych katalizatorów prowadzi wtedy do uzyskania katalizatorów dwufunkcyjnych.

Podstawową grupą katalizatorów stosowanych w rafineryjnych procesach wodorowych są katalizatory osadzone na nośnikach, których głównymi składnikami są tlenek glinu lub różnego rodzaju glinokrzemiany. Nośniki te wykazują istotne powierzchniowe oddziaływanie chemiczne o charakterze kwaśnym. Oddziaływanie to może być stosunkowo słabe, nie wpływające istotnie na przebieg reakcji chemicznej (jak w przypadku tlenu glinowego), lub bardzo silne o decydującym wpływie na kierunek reakcji (jak w przypadku nośników glinokrzemianowych).

Substancje, które wykazują silne powierzchniowe oddziaływanie chemiczne o charakterze kwaśnym, według klasyfikacji Rogińskiego zalicza się do grupy katalizatorów kwasowo-zasadowych. Katalizatory te wykazują aktywność katalityczną w reakcjach zachodzących z udziałem wiązania C—C, a więc w takich reakcjach jak krakowanie, hydrokrakowanie lub izomeryzacja. Osadzenie na tych nośnikach substancji wykazujących aktywność katalityczną w reakcjach wiązań C—H pozwala uzyskać ważne katalizatory dwufunkcyjne o aktywności uwodorniająco-rozszerzającej.

Zgodnie z ogólną teorią kwasowości, kwasami są substancje, które są zdolne do przyłączenia pary elektronowej lub do dysocjacji z utworzeniem protonu

1. $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$
2. $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

Pierwszy rodzaj kwasowości (elektronoakceptorowy) nosi nazwę kwasowości Lewisa, a drugi (protonodonorowy) jest określany jako kwasowość Brönsteda. Te obydwa rodzaje kwasowości są charakterystyczne dla kwasowości powierzchniowej nośników katalitycznych: tlenków glinu i krzemu oraz glinokrzemianów. Kwasowość tych substancji w przypadku tlenków prostych jest wynikiem niepełnej koordynacji kationów na powierzchni kryształu. Natomiast w przypadku glinokrzemianów mających szczególnie silne własności kwaśne kwasowość jest spowodowana

wana izomorficznym podstawieniem kationu krzemowego przez kation glinowy o mniejszym ładunku dodatnim. W miejscu podstawienia wystąpi zatem nadmiar ładunków ujemnych, który może być kompensowany protonem lub innymi kationami.

Oprócz chemicznych własności nośników katalitycznych bardzo istotne ze względów technologicznych i ruchowych są ich własności mechaniczne, a szczególnie wytrzymałość mechaniczna i ścieralność.

Katalizatory osadzone na nośnikach wytwarzane są w różnych postaciach w zależności od warunków, w jakich mają pracować. Katalizatory przeznaczone do pracy w reaktorach z warstwą nieruchomą wytwarzane są w postaci pastylek, pręcików lub kulek. Zwykle największy wymiar tych ziarn nie przekracza 10 mm. Nadmierne rozdrobnienie katalizatora w warstwie nieruchomej powoduje bowiem wzrost oporów przepływu strumienia reagentów przez reaktor. Katalizatory w warstwie nieruchomej znajdują się pod działaniem znacznych sił. Mała wytrzymałość mechaniczna ziarn katalizatora powodowałaby w tych warunkach ich kruszenie się. Aby temu zapobiec, nośniki katalizatorów formowane są w warunkach umożliwiających uzyskanie ziarn o znacznej wytrzymałości mechanicznej. Często do nośnika wprowadzane są specjalne dodatki o właściwościach wiążących, które zwiększają wytrzymałość mechaniczną.

Katalizatory pracujące w warstwie ruchomej powinny charakteryzować się znaczną odpornością na ścieranie. Ziarna katalizatora w warstwie ruchomej (np. fluidalnej) znajdują się w stanie ciągłego ruchu, ulegają wzajemnym zderzeniom i wzajemnemu ścieraniu. Powoduje to powstanie pyłu i szybkie zużycie katalizatora. Odpowiednią wytrzymałość na ścieranie, podobnie jak wytrzymałość mechaniczną, uzyskuje się przez dobór odpowiednich warunków i dodatków w procesie wytwarzania i formowania nośnika. Wytworzenie katalizatora przemysłowego o pożądanych dobrych właściwościach mechanicznych jest dość trudne. Doświadczeni producenci katalizatorów często pilniej strzegą tajemnicy receptury związanej z formowaniem katalizatora i nadaniem mu odpowiednich własności mechanicznych niż informacji o składzie chemicznym katalizatora decydującym o jego aktywności. Na podstawie bogatego materiału doświadczalnego stosunkowo łatwo jest bowiem dobrać dla danej reakcji katalizator o odpowiedniej aktywności. Jednak wytworzenie takiego katalizatora w pełni przydatnego do pracy w instalacji przemysłowej jest znacznie trudniejsze.

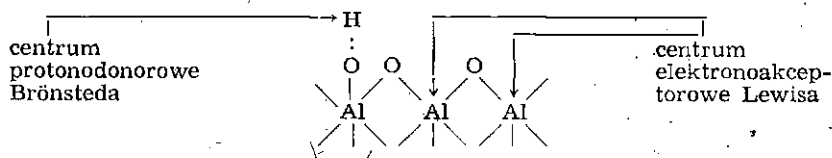
Jako nośniki katalizatorów procesów rafineryjnych (w tym również procesów wodorowych) stosuje się tlenek glinu, tlenek krzemu, glinokrzemiany amorficzne oraz glinokrzemiany szkieletowe. Korzystne własności jako nośniki katalityczne ma również wiele innych substancji (tlenki chromu, tytanu, cyrkonu lub magnezu). Zastosowanie tych substancji w masowej produkcji nośników katalizatorów przemysłowych

jest jednak ograniczone z uwagi na to, że ich cena jest znacznie wyższa od ceny tlenków glinu i krzemu, które otrzymuje się z surowców tanich, bo powszechnie występujących w przyrodzie.

b. Tlenek glinu

Tlenek glinu otrzymuje się przez odwodnienie wodorotlenku glinu strąconego z roztworu soli glinowych. Własności wodorotlenku glinu zależą istotnie od warunków strącania, tzn. od stężenia jonów wodorowych, temperatury, szybkości strącania i in. Wodorotlenek glinowy strącony w procesie produkcji nośnika katalitycznego ma najczęściej skład $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ — gibsyt lub $\text{Al}(\text{OH})_3$ — bayeryt.

W celu otrzymywania nośników katalitycznych najbardziej odpowiednią jest odmiana γ — Al_2O_3 o sieci tetragonalnej. Tlenek ten, uzyskany przez odwodnienie wodorotlenku glinu w temp. 300—500°C, ma rozwiniętą powierzchnię (300—600 m²/g). Wielkość powierzchni właściwej oraz udział mikroporów w jej strukturze jest proporcjonalny do temperatury i szybkości ogrzewania wodorotlenku glinowego podczas procesu odwadniania. Odwodnienie wodorotlenku glinowego w zakresie temperatur warunkujących powstanie γ — Al_2O_3 nie jest całkowite. Uzyskany γ — Al_2O_3 zawiera około 5% wody resztkowej co odpowiada zawartości 8—10 grup OH na 1 nm² powierzchni tlenku. Resztkowe grupy wodorotlenowe pozostałe na powierzchni γ — Al_2O_3 (wynik niecałkowitego odwodnienia) mogą w sprzyjających warunkach stanowić donor protonu, będąc wtedy centrum kwaśnym typu Brönsteda



Siła obu typów centrów kwaśnych w γ — Al_2O_3 jest niewielka, znacznie mniejsza niż siła centrów kwaśnych w tlenku krzemu lub w glinokrzemianach. Liczba i siła protonodonorowych centrów kwaśnych typu Brönsteda jest znacznie mniejsza od liczby i siły centrów elektroakceptorowych typu Lewisa. Jest to zrozumiałe, gdyż centra Brönsteda powstają jako wynik obecności nielicznych grup wodorotlenowych w strukturze γ — Al_2O_3 .

Istnienie centrów kwaśnych na powierzchni tlenku glinowego potwierdza silna chemisorpcja substancji zasadowych (np. amoniaku) oraz aktywność katalityczna w reakcji odwodnienia alkoholi i izomeryzacji węglowodorów. Siła centrów kwaśnych na powierzchni γ — Al_2O_3 jest jednak zbyt mała, aby tlenek ten mógł mieć zastosowanie jako nośnik typowych katalizatorów dwufunkcyjnych. Jest on natomiast stosowany

powszechnie jako nośnik katalizatorów w procesach uwodornienia produktów naftowych. Katalizatory kobaltowo-molibdenowe osadzone na tlenku glinu są stosowane w procesach hydrowodowania i hydrodesulfuryzacji destylatów naftowych oraz pozostałości ropnych, a więc w procesach technologicznych, w których reakcją kierunkową jest uwodornienie. Reakcje krakowania lub izomeryzacji są w nich niepożądane bądź mają drugorzędne znaczenie.

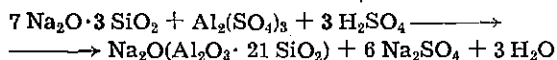
Siłę oraz liczbę centrów kwaśnych na powierzchni γ — Al_2O_3 można znacznie zwiększyć zastępując resztkowe grupy wodorotlenowe silnie elektroujemnymi jonami (np. chlorkowymi lub fluorkowymi). Duża elektroujemność jonów fluorkowych (znacznie większa niż jonów wodorotlenkowych) powoduje, że jony te oddziałują elektrostatycznie na kation glinowy, zwiększając siłę kwasowości powierzchniowej typu Lewisa. Fluorowane tlenki glinu zawierające 1—70% fluoru są często stosowane jako nośniki w procesach, w których podstawową reakcją jest uwodornienie lub odwodornienie węglowodorów. Istotną reakcją uboczną lub towarzyszącą jest przy tym izomeryzacja lub krakowanie węglowodorów. Chlorowany lub fluorowany tlenek glinu stosowany jest np. jako nośnik katalizatorów reformingu benzyn. Kwaśny charakter nośnika zwiększa szybkość reakcji izomeryzacji węglowodorów. Podobny nośnik stosuje się w katalizatorach procesu hydrowodowania olejów napędowych. Również w tym przypadku kwaśny charakter nośnika zwiększa szybkość izomeryzacji węglowodorów. Wskutek tego uzyskuje się produkt rafinowany (dzięki głównym reakcjom uwodornienia) mający niską temperaturę krzepnięcia, co jest efektem ubocznej reakcji izomeryzacji węglowodorów parafinowych.

Przez odwodnienie tlenków glinowych w temperaturze powyżej 1200°C uzyskuje się α — Al_2O_3 . Tlenek ten jest całkowicie pozbawiony wody i charakteryzuje się bardzo małą powierzchnią właściwą ($0,1$ — $5 \text{ m}^2/\text{g}$). α — Al_2O_3 ma pory o stosunkowo dużej średnicy (2 — $0,5 \text{ nm}$). Z tego względu może on być przydatny jako nośnik w procesach przeróbki pozostałości ropnych oraz innych surowców bitumicznych zawierających składniki o dużej masie cząsteczkowej.

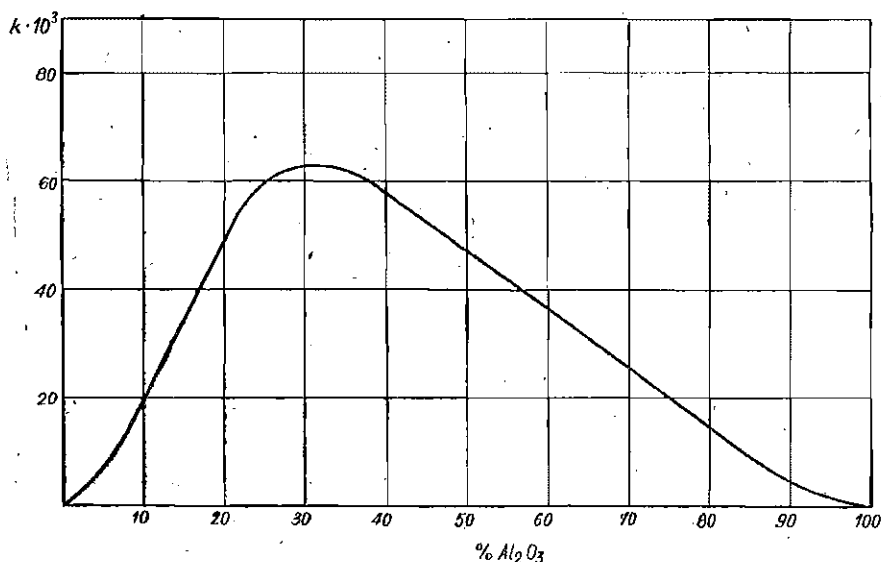
c. Glinokrzemiany amorficzne

Syntetyczne glinokrzemiany amorficzne są często stosowane jako nośniki lub składniki aktywne katalizatorów procesów wodorowych. Szczególnie w procesach, w których obok reakcji uwodornienia pożądane są reakcje z udziałem wiązania C—C, zastosowanie glinokrzemianów amorficznych jako składników aktywnych katalizatorów jest niezbędne. Ponadto glinokrzemiany amorficzne są katalizatorami procesu krakingu katalitycznego, mającego podstawowe znaczenie w schemacie przeróbki ropy naftowej.

Istnieje wiele sposobów otrzymywania glinokrzemianów amorficznych. Najczęściej stosuje się metodę współstrącania hydrożelu glinokrzemianowego z roztworu szkła wodnego i siarczanu glinowego według reakcji



Uzyskany żel z powodu dużej zawartości sodu i małej zawartości glinu wykazuje jedynie nieznaczną aktywność katalityczną. W celu jej zwiększenia żel glinokrzemianowy poddaje się wymianie jonowej z roztworem soli glinu. Następuje wymiana jonów sodowych na jony glinowe. Powoduje to wzrost zawartości glinu w strukturze glinokrzemianu. Zawartość glinu w glinokrzemianach amorficznych ma istotne znaczenie dla ich aktywności katalitycznej. Zależność aktywności katalitycznej glinokrzemianów amorficznych od zawartości glinu (w przeliczeniu na tlenek glinu) w ich strukturze przedstawiono na rys. II.3. Największą



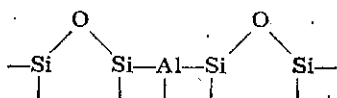
Rys. II.3. Zależność stałej szybkości reakcji węglowodorów od zawartości glinu (w przeliczeniu na tlenek glinu) w strukturze glinokrzemianu (wg W.K. Skarczenki)

aktywność katalityczną mają glinokrzemiany zawierające 20—30% tlenku glinowego. W wyniku wymiany jonowej w żelu glinokrzemianowym uzyskuje się wzrost zawartości glinu w jego strukturze od 5—6 do 12—13%. Jest to jednak wartość zbyt mała, aby uzyskać katalizator o wysokiej aktywności. Uzupełniające ilości glinu wprowadza się przez nasycanie glinokrzemian solami glinu, a następnie — rozkład termiczny

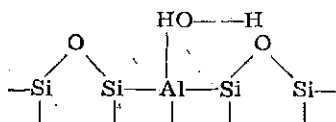
tych soli. Dzięki tej metodzie uzyskuje się zwiększenie zawartości glinu do wartości optymalnej, szczególnie w powierzchniowej warstwie glinokrzemianu. Glinokrzemian o optymalnej zawartości glinu, poddaje się termicznemu odwodnieniu do zawartości wody 1,0—1,5⁰/o. Tak otrzymany glinokrzemian ma bardzo silne własności kwaśne oraz wysoką aktywność katalityczną w reakcjach z udziałem wiązań C—C.

Otrzymywanie glinokrzemianów przez formę żelu koloidalnego prowadzi do uzyskania produktu morficznego. Struktura glinokrzemianu składa się z przestrzennie nieuporządkowanych, połączonych wzajemnie tetraedrów SiO₄, w których część atomów krzemu jest podstawiona kationami glinu. Układ taki ma dobrze rozwiniętą powierzchnię (300—400 m²/g). Przez dobór warunków aktywacji termicznej uzyskuje się korzystną strukturę porowatą, w której przeważają pory o średnicy 1,5—2,5 nm. Taką charakterystyką powierzchni katalizatora jest odpowiednia dla reakcji, w których uczestniczą węglowodory mające średnią wielkość cząsteczek.

Duża aktywność katalityczna glinokrzemianów syntetycznych jest bezpośrednio związana z kwaśnym charakterem ich powierzchni. Na powierzchni glinokrzemianów amorficznych znajdują się silne centra kwaśne zarówno typu Lewisa, jak i Brönsteda. Kwaśny charakter powierzchni glinokrzemianów wynika z obecności w ich strukturze kationów glinowych. Nawet niewielka ilość glinu wprowadzona do tlenku krzemu powoduje silne zwiększenie kwasowości. Izomorficzne podstawienie kationu krzemowego kationem glinowym jest możliwe jedynie w warstwie powierzchniowej

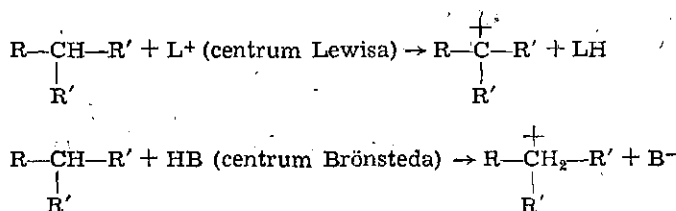


Na powierzchni glinokrzemianu atom glinu dążąc do uzupełnienia swej orbity p będzie stanowił centrum kwaśne typu Lewisa. W obecności wody zostaje utworzone protonodonorowe centrum kwaśne typu Brönsteda

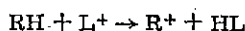


Występowanie i udział obu typów centrów kwaśnych na powierzchni glinokrzemianów amorficznych znajduje potwierdzenie doświadczalne. Ciągłe dyskusyjny jest jednak problem wskazania, które z centrów kwaśnych mają większą aktywność i decydujące znaczenie jako centra aktywne katalitycznie. Reakcja wiązań C—C w obecności katalizatorów kwaśnych będzie z utworzeniem jonów karboniowych jako produktów

przejsiowych. Zasadniczym zadaniem katalizatora w tego typu reakcjach jest obniżenie energii aktywacji tworzenia jonu karboniowego. Mechanizm powstawania jonu karboniowego na centrach elektronoakceptorowych Lewisa oraz na centrach protonodonorowych Brönsteda można wyjaśnić stosunkowo prosto reakcją dla cząsteczek zawierających trzeciorzędowy atom węgla



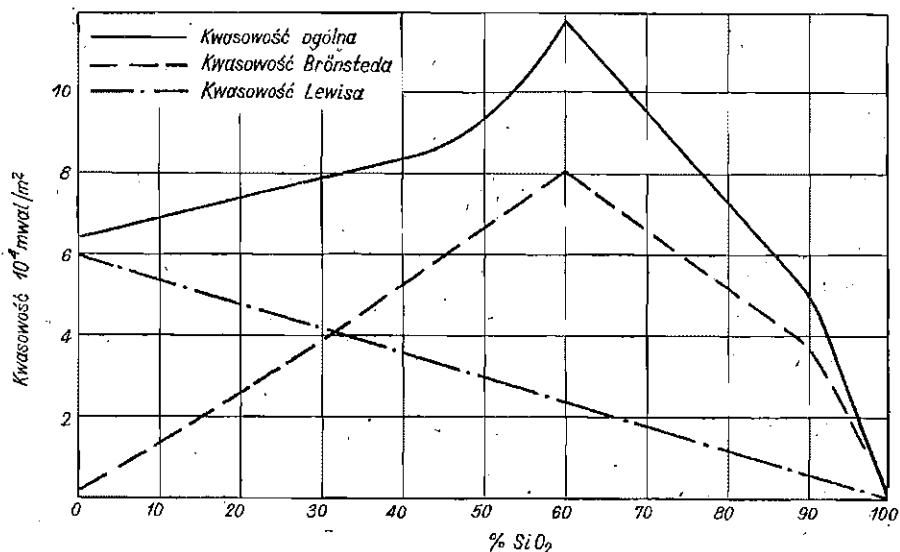
Powstawania jonów karboniowych z węglowodorów *n*-parafinowych nie można wyjaśnić inaczej, jak tylko przyjmując założenie, że reakcja biegnie w obecności centrów Lewisa



Dane doświadczalne przemawiają jednak bardziej za mechanizmem tworzenia się jonów karboniowych na centrach kwaśnych typu Brönsteda. Na przykład po zupełnym odwodnieniu glinokrzemianu w wysokiej temperaturze, a więc po usunięciu centrów kwaśnych typu Brönsteda, glinokrzemian traci swą aktywność katalityczną. Aktywność tę można ponownie przywrócić wprowadzając ok. 0,25% wody. Powszechnie znany jest jednak fakt zatruwania katalizatorów kwaśnych przez substancje zasadowe o silnych własnościach elektronodonorowych. Substancje te powinny zatruwać centra Lewisa. Tak więc problem, które z centrów kwaśnych są niezbędne dla aktywności katalitycznej glinokrzemianu, jak dotychczas nie jest jednoznacznie rozstrzygnięty. Jest bardzo prawdopodobne, że w reakcji katalitycznej biorą udział centra obu typów. Przemawia za tym fakt, że aktywność katalityczną glinokrzemianów i innych substancji o kwasowości powierzchniowej jest związana z obecnością obu rodzajów centrów kwasowych (rys. II.4).

Jest bardzo prawdopodobne, że w reakcjach wiązań C—C istotną rolę odgrywają cechy geometryczne powierzchni glinokrzemianów. Odległości międzyatomowe w strukturze glinokrzemianów amorficznych są zbliżone do odległości pomiędzy atomami węgla w węglowodorach. Umożliwia to podwójną (tzw. dubeltową) adsorpcję cząsteczki, co powoduje obniżenie energii wiązania między atomami węgla.

Glinokrzemiany amorficzne są powszechnie stosowane jako nośniki katalizatorów dwufunkcyjnych w takich procesach, jak krawing katalityczny, hydrokrawing, izomeryzacja oraz hydrodealkilowanie. Po wprowadzeniu w latach 60-tych katalizatorów zeolitowych glinokrze-



Rys. 11.4. Zależność kwasowości glinokrzemianu od zawartości krzemu (w przeliczeniu na SiO₂) w strukturze glinokrzemianu (na podstawie danych M. Sato i T. Aonuma, Materiały z Międzynarodowego Kongresu Katalizy w Amsterdamie, 1965, s. 296)

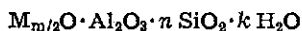
miany amorficzne stosuje się jako tzw. matryce nośne syntetycznych zeolitów. Często jest również zastosowanie glinokrzemianów amorficznych jako domieszek do innych nośników (np. tlenku glinu) podwyższających ich kwasowość.

d. Glinokrzemiany szkieletowe (zeolity)

Zeolity stanowią grupę glinokrzemianów naturalnych i syntetycznych, które mają charakterystyczną strukturę krystaliczną. Poza stanem krystalicznym wspólną cechą zeolitów jest duża zdolność jonowymienna oraz zdolność do adsorbowania znacznych ilości wody, a następnie jej desorbowania bez zmiany stanu krystalicznego.

Podstawowym elementem strukturalnym elementarnej komórki zeolitów jest tetraedryczna struktura SiO₄, w której znajdują się izomorficznie podstawione atomy glinu. Skład chemiczny zeolitów jest bardzo różny. Rodzaj zeolitu określa stosunek SiO₂/Al₂O₃ w jednostce strukturalnej oraz rodzaj kationów wymiennych.

Skład chemiczny zeolitów można opisać ogólną formułą:

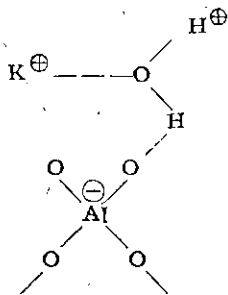


gdzie: M — kation wymienny o wartościowości m, n — liczba grup SiO₂ przypadająca na jedną grupę Al₂O₃ (wartość ta decyduje o typie zeolitu), k — liczba cząsteczek wody.

Wielkość elementarnej komórki zeolitu oraz jej wymiary charakterystyczne zależą od wartości stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Istnieje ok. 40 typów zeolitów naturalnych i ok. 20 zeolitów syntetycznych. Zeolity te klasyfikuje się w zależności od stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oznaczając poszczególne typy dużymi literami alfabetu. Obok litery oznaczającej typ zeolitu podawany jest również symbol chemiczny kationu wymiennego (np. CaX, LaY) oraz niekiedy cyfra określająca maksymalną średnicę cząsteczki (w angstromach) jaka może być zaabsorbowana przez dany zeolit (np. Ca4A, Na13X).

Spośród różnych typów zeolitów występujących w przyrodzie oraz zeolitów syntetycznych, jako katalizatory lub nośniki katalizatorów zastosowanie mają zeolity typu X i Y¹⁾. Struktura krystaliczna tych zeolitów odpowiada strukturze zeolitu naturalnego fojazytu. Elementarna komórka zeolitu typu X lub Y składa się z ośmiu kubooktaédrow połączonych szesnastoma mostkami sześciotlenowymi. W tak utworzonym szkielecie znajduje się osiem dużych i osiem małych otworów. W zeolitech omawianego typu średnica tych otworów wynosi odpowiednio 1,1—1,3 nm oraz 8—9 nm. Taka struktura sprawia, że zeolity mają bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię. Powierzchnia właściwa zeolitów wynosi 700—1000 m²/g. Jednocześnie krystaliczny stan zeolitów sprawia, że ich struktura porowata jest jednorodna, w tym przypadku pory stanowią bowiem element struktury krystalicznej. Dzięki temu średnica porów w zeolitech ma ściśle określoną wielkość.

Zeolity, podobnie jak glinokrzemiany amorficzne, wykazują silne własności kwaśne. Charakter centrów kwaśnych zeolitów nie jest dotychczas w pełni wyjaśniony. Prawdopodobnie na powierzchni zeolitu powstają centra kwaśne typu Brönsteda wskutek chemisorpcji cząsteczki wody



Aktywność katalityczna zeolitów jest uzależniona przede wszystkim od trzech czynników:

- parametrów strukturalnych elementarnej komórki,
- stosunku liczby atomów krzemu do liczby atomów glinu,
- rodzaju i liczby kationów wymiennych (kompensujących).

¹⁾ W zeolitech X wartość $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosi 2 do 3, a w zeolitech Y — 4 do 5.

Istotnym parametrem strukturalnym komórki krystalicznej zeolitu jest wielkość średnicy otworów w strukturze szkieletowej. Zależy od niej możliwość dostępu cząsteczek reagentów do wnętrza struktury krystalicznej. Zeolity o małych średnicach otworów (np. typu A) są nieprzydatne jako katalizatory lub nośniki katalityczne, gdyż mała średnica otworu ($\sim 0,4$ nm) uniemożliwia dostęp cząsteczek węglowodorów do wnętrza struktury a tym samym do centrów aktywnych katalitycznie. Parametry strukturalne zeolitu uwzględnia podana w tabl. II.1 klasyfi-

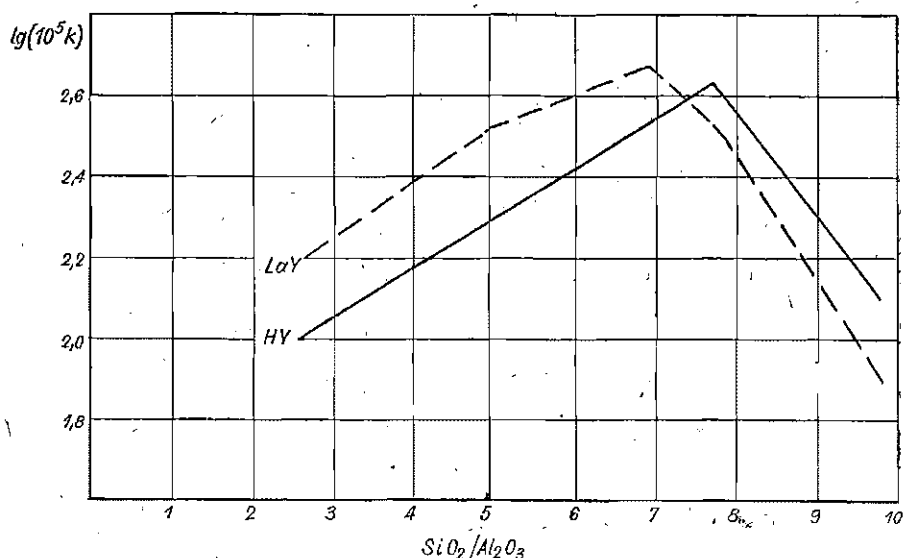
Tablica II.1. Klasyfikacja zeolitów wg Barrera

Grupa	Typ	Przybliżona średnica otworu	Adsorbowane cząsteczki
V	mordenity	0,38	He, Ne, Ar, H ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ O
IV	zeolity A	0,4	Kr, Xe, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , CO ₂
III	„ A	0,5	n-parafiny, C ₃ —C ₁₄ , C ₂ H ₅ OH
II	„ X	0,9	izoparafiny, C ₄ —C ₆ , tiofen, naftalen
I	„ Y	1,0	alkiloarmaty, pochodne skondensowanych węglowodorów aromatycznych

kacja Borrera. Według tej klasyfikacji zeolity dzieli się na 5 grup różniących się zdolnością adsorpcyjną, która zależy od średnicy otworów w szkielecie struktury zeolitu. Jako katalizatory w procesie przeróbki surowców węglowodorowych pochodzenia naftowego mogą mieć zastosowanie jedynie zeolity o dużej średnicy otworów (np. X lub Y).

Aktywność katalityczna zależy istotnie od wartości stosunku SiO₂/Al₂O₃. Wraz ze wzrostem wartości tego stosunku aktywność katalityczna zeolitów rośnie. Na rys. II.5 przedstawiona jest zależność stałej szybkości reakcji odwodnienia alkoholu izopropylowego na zeolitach HY, LaY charakteryzujących się różnym stosunkiem SiO₂/Al₂O₃. W przypadku obu tych zeolitów szybkość reakcji rośnie wraz ze wzrostem wartości stosunku SiO₂/Al₂O₃ do 7—8; a następnie maleje. Zeolity o największej aktywności katalitycznej powinny zawierać 6—8 atomów krzemu na jeden atom glinu. Niestety zeolitów charakteryzujących się tą optymalną wartością stosunku SiO₂/Al₂O₃ nie można otrzymać w warunkach syntezy. Wysokokrzemowe zeolity typu X lub Y można jednak otrzymać przez usunięcie części atomów glinu już obecnych w strukturze zeolitu. Można to osiągnąć przez łagodną hydrolizę zeolitu kwasami organicznymi.

Istotny wpływ na aktywność katalityczną zeolitu ma również liczba i rodzaj kationów wymiennych w jego strukturze. W procesie syntezy zeolitów surowcami są krzemiany i gliniany sodowe, stąd właśnie otrzymane zeolity zawierają kationy sodowe i nie mają z tego względu aktywności katalitycznej. Dopiero wymiana kationów sodowych na pro-



Rys. 11.5. Zależność stałej szybkości reakcji odwodnienia alkoholu izopropylowego od stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w zeolitach LaY i HY (wg W.K. Topczijewa i in.: *Kinetika i Kataliz*, 14, 398, 1973)

tony wodorowe lub na kationy o większej wartościowości prowadzi do otrzymania aktywnych katalitycznie form zeolitu.

Wpływ rodzaju kationu na aktywność katalityczną zeolitu nie jest całkowicie wyjaśniony. Trudno zatem na podstawie rozważań teoretycznych przewidzieć aktywność katalityczną danej formy kationowej zeolitu. Z bogatego materiału doświadczalnego wiadomym jest jednak, że najbardziej aktywne w reakcji wiązania C—C są wysokokrzemowe zeolity typu X i Y w formie wapniowej lub lantanowej. Zeolity w tych formach kationowych nie tylko charakteryzują się wysoką aktywnością ale również dużą stabilnością i są szczególnie przydatne jako katalizatory lub nośniki katalizatorów.

Aktywność katalityczna zeolitów zależy również od ilości wprowadzanego kationu. Przy małych stopniach wymiany aktywność katalizatora jest mała, a rodzaj wprowadzonego kationu nie ma istotnego znaczenia. Wraz ze wzrostem stopnia wymiany kationu sodowego powyżej wartości 50% i w miarę dalszej wymiany aktywność katalityczna zeolitu szybko rośnie.

Aktywne katalitycznie w reakcjach wiązań C—C są zeolity typu Y lub X, których parametry sieci krystalicznej umożliwiają dyfuzję dość dużych cząsteczek węglowodorów do wnętrza struktury. Zeolity te powinny mieć wartość stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ większą od pięciu oraz charakteryzować się wysokim stopniem wymiany kationów sodowych. Zeolity tego typu są przydatne jako katalizatory w procesach przeróbki

ropy naftowej, w tym również jako katalizatory niektórych procesów wodorowych.

Aktywność zeolitów w reakcjach procesów krakingu i izomeryzacji wiązań C—C jest znacznie większa od aktywności glinokrzemianów amorficznych. Przyjmując aktywność katalityczną glinokrzemianów amorficznych za 1, można określić względną aktywność zeolitów w reakcji krakowania za równą 1000—10 000.

W przypadku większości przemysłowych reakcji katalitycznych aktywność zeolitów jest zbyt duża. Na przykład prowadząc krakowanie ciężkich destylatów naftowych w obecności katalizatora zawierającego 100% zeolitu, otrzymuje się produkty reakcji zawierające duże ilości węglowodorów gazowych. Na powierzchni katalizatora osadza się przy tym duża ilość koksu. Z uwagi na nadmierną aktywność katalityczną przemysłowe katalizatory zeolitowe zawierają jedynie 10—20% zeolitu. Pozostałą część masy katalizatora stanowi glinokrzemian amorficzny lub tlenek glinu. Stanowią one tzw. matrycę katalizatora zeolitowego. Matryca obniża stężenie zeolitu w masie katalizatora. Dzięki temu otrzymuje się katalizatory przemysłowe o optymalnej aktywności i dobrych własnościach mechanicznych. Z samego tylko zeolitu trudno jest uzyskać katalizator o dobrej wytrzymałości mechanicznej i małej ścieralności.

Katalizatory zeolitowe znalazły większe zastosowanie w procesie krakingu produktów naftowych, gdyż w ich obecności proces ten biegnie z większą selektywnością niż w przypadku zastosowania amorficznych glinokrzemianów. Umożliwia to uzyskanie większej wydajności pożądanych produktów, przy jednoczesnym zmniejszeniu wydajności węglowodorów gazowych oraz koksu.

Zużycie katalizatorów zeolitowych w procesie krakingu katalitycznego jest znacznie mniejsze od zużycia katalizatorów opartych na glinokrzemianach amorficznych. Przedstawione zalety sprawiły, że począwszy od lat 60-tych katalizatory zeolitowe są powszechnie stosowane w procesach krakingu katalitycznego i hydrokrakingu. Zastosowanie katalizatorów zeolitowych ugruntowało do tego stopnia pozycję technologii krakingu katalitycznego w nowoczesnych rafineriach, że praktycznie nie rozważa się już technologii hydrokrakingu jako potencjalnej alternatywy krakowania katalitycznego. Proces hydrokrakingu odgrywa i odgrywać będzie w schemacie rafinerii odrębną rolę (rozdz. V i VI).

4. KATALIZATORY DWUFUNKCYJNE

Klasyfikacja katalizatorów zaproponowana przez Rogińskiego pozwala różnicować mechanizmy reakcji katalitycznych prowadzonych w obecności różnych katalizatorów. W praktyce przemysłowej stosuje się bardzo często katalizatory, które mają centra aktywne o aktywności utle-

niająco-redukcyjnej oraz kwaśnej. Na centrach utleniająco-redukcyjnych reakcja przebiega według mechanizmu rodnikowego. Natomiast centra kwaśne katalizują reakcje przebiegające według mechanizmu jonowego. Takie katalizatory nazywane są dwufunkcyjnymi. Odgrywają one dużą rolę w przemyśle rafineryjnym, gdyż w ich obecności prowadzone są tak ważne procesy, jak hydrokraking, hydrodealkilowanie oraz głęboka hydrotorafinacja produktów naftowych.

W procesach wodorowych katalizatory dwufunkcyjne przyspieszają jednocześnie reakcje uwodornienia, krakowania oraz izomeryzacji węglowodorów. Reakcje te bieżą równolegle lub następczo na powierzchni katalizatora dwufunkcyjnego.

Katalizatory dwufunkcyjne można podzielić na jednoskładnikowe i wieloskładnikowe. Jednoskładnikowe katalizatory dwufunkcyjne są substancjami chemicznymi, które mają centra aktywne obu typów. Przykładem takich katalizatorów są omówione wyżej tlenki i siarczki metali przejściowych. Katalizatory te mają centra aktywne rodnikotwórcze oraz kwaśne centra jonotwórcze typu Lewisa lub Brønsteda. Liczba i aktywność obu rodzajów centrów aktywnych może być różna co powoduje, że katalizatory te mogą mieć różną aktywność w stosunku do reakcji biegnących na danych centrach.

Jednoskładnikowe katalizatory dwufunkcyjne nie są obecnie stosowane w praktyce z uwagi na to, że ich aktywność jest mniejsza od aktywności katalizatorów wieloskładnikowych.

Wieloskładnikowe katalizatory dwufunkcyjne stanowią układ dwóch (lub więcej) substancji chemicznych, które zawierają różne centra aktywne. Typowym przykładem katalizatorów dwufunkcyjnych są katalizatory uwodorniająco-rozszczepiające. W katalizatorach tych funkcja uwodorniająca wynika z zawartości metali przejściowych lub ich tlenków i siarczków, które są zdyspergowane na powierzchni nośnika mającego centra kwaśne aktywne w reakcji wiązań C—C. W zależności od rodzaju i aktywności katalitycznej poszczególnych składników katalizator dwufunkcyjny będzie wykazywał różną aktywność w stosunku do obu reakcji kierunkowych, tj. uwodornienia i reakcji wiązań C—C. W przypadku katalizatorów dwufunkcyjnych stosowanych w przemyśle rafineryjnym bardzo istotne znaczenie ma możliwość przygotowania tych katalizatorów o zróżnicowanej aktywności w reakcji wiązania C—C. Tę zróżnicowanie uzyskuje się przez dobór nośników o różnej liczbie i sile jonotwórczych centrów kwaśnych.

W tablicy II.2 przedstawiono jakościową charakterystykę aktywności katalizatorów dwufunkcyjnych w procesach wodorowych oraz przykłady katalizatorów stosowanych w tych procesach.

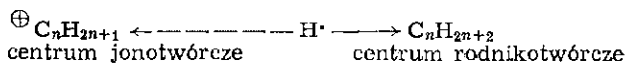
Funkcję uwodorniającą katalizatora dwufunkcyjnego można regulować ilością składnika uwodorniającego. W katalizatorach o własnościach wybitnie uwodorniających składnikiem tym są aktywne metale

Tablica II.2. Charakterystyka aktywności katalizatorów dwufunkcyjnych stosowanych w procesach wodorowych

Proces	aktywność		Katalizator
	uwodorniająca	rozszczepiająca	
Uwodornienie węglowodorów aromatycznych i olefin	silna	brak lub b. słaba	Pt/C---, Pt/Al ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃
Hydrowodoryfikacja	umiarkowana	słaba	Co-Mo/Al ₂ O ₃
Hydrowodoryfikacja ostra	umiarkowana	umiarkowana	Co—Mo/Al ₂ O ₃ (F) Co—Mo/Al ₂ O ₃ (SiO ₂ —Al ₂ O ₃)
Hydrodealkilowanie	umiarkowana	silna	Ni, Cu/zeolit
Hydrokraking	silna	silna	Me/Al ₂ O ₃ —SiO ₂ Me/zeolit
Kraking katalityczny	brak	silna	glinokrzemiany amorficzne, zeolity, X Y (Ca, La)

przejsiowe. W katalizatorach o słabszej aktywności uwodorniającej składnikami aktywnymi są tlenki lub siarczki metali przejściowych. Bardzo ważną zaletą katalizatorów dwufunkcyjnych (z uwagi na ich różnorodne zastosowanie) jest możliwość modyfikacji własności rozszczepiających przez dobór nośnika o odpowiedniej kwasowości powierzchniowej. Nośniki o umiarkowanej kwasowości uzyskuje się zazwyczaj przez stosowanie tlenku glinu, do którego wprowadzono jony chlorowców: fluorkowe lub chlorkowe (spełniają one rolę promotorów centrów kwaśnych). Nośniki o większej kwasowości powierzchniowej stanowią mieszaninę tlenku glinu i glinokrzemianów amorficznych lub zeolitów. W zależności od stosunku ilościowego obu tych składników uzyskuje się katalizatory o większej lub mniejszej kwasowości powierzchniowej, a tym samym odpowiednio większej lub mniejszej aktywności w reakcjach przemian wiązań C—C. Katalizatory o bardzo silnych właściwościach kwaśnych otrzymuje się, stosując jako nośniki glinokrzemiany amorficzne lub zeolity.

Na powierzchni katalizatorów dwufunkcyjnych istnieje wzajemne oddziaływanie centrów aktywnych obu typów. Wpływa ono korzystnie na ogólną aktywność katalizatora. Jeśli dyspersja składnika o aktywności uwodorniającej na powierzchni nośnika mającego centra kwaśne jest odpowiednio duża, to oba typy centrów aktywnych znajdują się w bliskim sąsiedztwie, co umożliwia jednoczesną adsorpcję reagującej cząsteczki na obu centrach. Na przykład w reakcjach hydrokrakingu możliwe jest następujące oddziaływanie:



W tym przypadku bezpośrednie sąsiedztwo centrum jonotwórczego (na którym z chemisorbowanej cząsteczki węglowodoru powstaje jon karbo-

niowy) z centrum rodnikotwórczym (na którym znajdują się rodniki wodorowe) umożliwią natychmiastową reakcję jonu karboniowego z kationem wodorowym.

5. DEZAKTYWACJA KATALIZATORÓW

a. Istota dezaktywacji katalizatorów

W idealnym modelu katalizatora liczba centrów aktywnych znajdujących się na jego powierzchni nie ulega zmianie podczas trwania reakcji. Liczba aktów reakcji zachodzących na danym centrum aktywnym jest przy tym nieograniczona, a więc aktywność takiego idealnego katalizatora nie ulega zmianie w czasie. Wszystkie katalizatory rzeczywiste zmieniają jednak swoją aktywność wraz z czasem trwania reakcji. Zmiana aktywności katalizatora w kierunku zmniejszenia tej aktywności jest określona jako dezaktywacja katalizatora. Charakter dezaktywacji katalizatora oraz szybkość tej dezaktywacji są różne, zależne od określonych przyczyn powodujących to zjawisko. Bezpośrednią przyczyną dezaktywacji katalizatora jest zmniejszenie się liczby centrów aktywnych na jego powierzchni. Liczba aktów reakcji zachodzącej na danym centrum aktywnym w rzeczywistych warunkach reakcji jest wartością skończoną. W wyniku dezaktywacji maleje szybkość reakcji.

Dezaktywacja katalizatora ma charakter odwracalny lub nieodwracalny. W przypadku dezaktywacji odwracalnej regeneracja katalizatora przywraca całkowicie lub częściowo jego początkową aktywność. Dezaktywacja nieodwracalna jest trwała, przywrócenie aktywności katalizatora nie jest w tym przypadku możliwe prostymi metodami regeneracji.

Przykładem odwracalnej dezaktywacji katalizatora jest utrata aktywności katalitycznej wywołana osadzeniem się na powierzchni katalizatora koksu, który stanowi zwykle produkt uboczny reakcji krakowania węglowodorów. Proces regeneracji katalizatora polega w tym przypadku na spalaniu koksu na powierzchni katalizatora. Jeżeli osady koksowe były jedyną przyczyną dezaktywacji katalizatora, to po regeneracji odzyskuje on swą pierwotną aktywność.

Dezaktywacja nieodwracalna ma miejsce w procesie przeróbki produktów naftowych zawierających związki metaloorganiczne i jest wynikiem trwałej adsorpcji metali na powierzchni katalizatora. Ich usunięcie nie jest możliwe w procesie regeneracji utleniającej. Dezaktywacja ma charakter trwałą.

Działanie substancji powodujących dezaktywację katalizatora ma często charakter selektywny. Katalizator zatruty obniża lub traci swoją aktywność w stosunku do określonej reakcji chemicznej, zachowując

jednak nadal aktywność katalityczną w stosunku do innych reakcji. Na przykład katalizator nikłowy zatruty tiofenem traci swą aktywność w stosunku do reakcji uwodornienia monoolefin, jest jednak nadal aktywny w stosunku do reakcji uwodornienia dienów do monoolefin. Natomiast zatrucie katalizatora nikłowego dwusiarczkiem węgla powoduje jego całkowitą dezaktywację. Zjawisko selektywnej dezaktywacji związane jest z różnym charakterem centrów aktywnych na powierzchni katalizatora i niekiedy może być wykorzystane w celu zwiększania selektywności działania katalizatora.

b. Czynniki powodujące dezaktywację katalizatorów

Mechanizm dezaktywacji zależy od rodzaju katalizatora i czynników powodujących dezaktywację. Można wyróżnić trzy podstawowe zjawiska, które powodują zmniejszenie liczby centrów aktywnych na powierzchni katalizatora, a tym samym stają się przyczyną obniżenia jego aktywności.

1) Dezaktywacja katalizatorów może nastąpić wskutek zablokowania ich zewnętrznej powierzchni przez substancje trwale zaadsorbowane lub osadzone na powierzchni zewnętrznej ziarn katalizatora. W tym przypadku centra aktywne znajdujące się wewnątrz struktury porowatej katalizatora nie tracą swej aktywności, lecz są niedostępne dla reagujących cząsteczek. Typowym przykładem tego rodzaju dezaktywacji jest osadzanie się koksu na powierzchni katalizatora. Skupiska osadów koksu, których rozmiary są znacznie większe od średnicy porów katalizatora, blokują dostęp do wnętrza struktury porowatej. Większość katalizatorów stosowanych w procesach przeróbki ciężkich surowców naftowych jest narażona na ten rodzaj dezaktywacji.

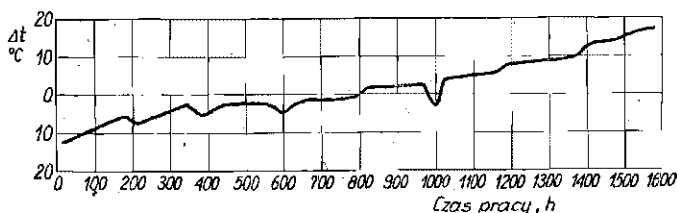
2) Katalizator może również ulec dezaktywacji bez udziału substancji trujących, jedynie w wyniku zmian strukturalnych zachodzących w substancji katalizatora lub nośnika. Ten rodzaj dezaktywacji określa się często jako starzenie się katalizatora. Czynnikiem przyspieszającym proces starzenia katalizatorów jest zwykle temperatura. W wyższej temperaturze może nastąpić zmiana struktury krystalicznej katalizatora oraz spiekanie fragmentów mikrostruktury jego ziarn. Zjawiska te prowadzą zwykle do zmniejszenia liczby centrów aktywnych i aktywności katalizatora. Tego typu dezaktywacja jest szczególnie charakterystyczna w przypadku katalizatorów stosowanych w wysokich temperaturach. Starzenie się katalizatorów jest zjawiskiem, które towarzyszy ich utleniającej regeneracji. Pomimo starannej kontroli temperatury możliwe są bowiem w warunkach regeneracji lokalne przegrzania katalizatora, które powodują przyspieszenie procesu starzenia.

3) Przyczyną dezaktywacji może też być trwała, nieodwracalna adsorpcja cząsteczek na centrach aktywnych katalizatora. Powoduje ona

zmniejszenie się liczby centrów dostępnych dla reagujących cząsteczek. Ten rodzaj dezaktywacji polega na bezpośrednim oddziaływaniu cząsteczki substancji dezaktywującej na centrum aktywne powierzchni katalizatora. Z uwagi na molekularny charakter tego oddziaływania niewielka nawet ilość substancji trującej powoduje niekorzystną zmianę aktywności katalitycznej. Według tego mechanizmu następuje zatrucie metali przejściowych stosowanych jako katalizatory reakcji uwodornienia. W przypadku tych katalizatorów wystarcza, że surowiec zawiera ok. 10⁻⁷% substancji trującej, a dezaktywacja katalizatora jest już zauważalna.

Odporność katalizatorów na dezaktywację określa się często pojęciem *żywności katalizatora*. Ilościowo żywność określa się czasem pracy katalizatora do chwili jego dezaktywacji lub ilością surowca (masą lub objętością w odniesieniu do jednostkowej masy lub objętości katalizatora), jaka może być poddana reakcji do chwili dezaktywacji.

Katalizator w czasie trwania procesu ulega dezaktywacji w sposób ciągły. W celu utrzymania stałej szybkości reakcji trzeba zatem w sposób ciągły zwiększać temperaturę reakcji. Kompensuje się w ten sposób zmianę szybkości reakcji wynikającą z postępującej dezaktywacji katalizatora. Górna wartość temperatury reakcji jest jednak ograniczona wieloma czynnikami (stabilnością termiczną cząsteczek, szybkością reakcji odwrotnych i ubocznych). Zmiana temperatury reakcji wraz z czasem trwania procesu katalitycznego jest często sposobem określania żywności katalizatora. Sposób ten jest szczególnie często stosowany do charakteryzowania katalizatorów przemysłowych, stosowanych w procesach przeróbki ciężkich surowców naftowych. Na rys. II.6 przedstawiono zmianę temperatury reakcji w procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnych.



Rys. II.6. Zmiana temperatury reakcji wraz z czasem pracy katalizatora, jako rezultat postępującej dezaktywacji katalizatora

Żywność katalizatora decyduje o wielkości jego zużycia w danym procesie; stanowi zatem istotny czynnik ekonomiczny. Wartość żywności jest podstawowym kryterium oceny i doboru katalizatorów przemysłowych. Typowe są przypadki doboru katalizatorów o mniejszej aktywności, lecz charakteryzujących się dużą odpornością na zatrucie, a więc większą żywnością. Aktywność katalizatorów metalicznych w

reakcji uwodornienia węglowodorów jest bardzo duża, wielokrotnie większa od aktywności katalizatorów tlenkowych. Z powodu małej odporności na zatrucia i krótkiej żywotności katalizatory te stosuje się jednak tylko w wyjątkowych przypadkach. Jako katalizatory procesów wodorowych są powszechnie stosowane katalizatory tlenkowe i siarczkowe, mające stosunkowo mniejszą aktywność, charakteryzujące się natomiast znacznie większą żywotnością.

Katalizatory metaliczne zaliczane do pierwszej grupy według klasyfikacji Rogińskiego są bardzo podatne na zatrucie. Działanie dezaktywujące w stosunku do tych katalizatorów wykazują związki pierwiastków V i VI grupy układu okresowego. Związki te mają wolną parę elektronową, a więc własności elektronodonorowe, które sprzyjają ich silnej i nieodwracalnej chemisorpcji na centrach aktywnych katalizatorów metalicznych. Silną trucizną dla katalizatorów metalicznych w reakcji uwodornienia są np. siarkowodór oraz jon siarczynowy, które mają własności elektronodonorowe. Natomiast jon siarczanowy, który nie ma wolnej pary elektronowej, nie powoduje zatrucia tych katalizatorów. Zatrucie katalizatorów metalicznych związkami o silnych własnościach elektronodonorowych następuje wskutek utworzenia silnych wiązań koordynacyjnych przez dołączenie elektronu wolnej pary elektronowej substancji trującej do elektronów w atomach przejściowych. Utworzony kompleks chemisorpcyjny ma charakter trwały i blokuje centra aktywne katalizatora. Charakterystyczną cechą katalizatorów tej grupy jest fakt, że już bardzo małe stężenie trucizny w stosunku do pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej powoduje obniżenie aktywności katalizatora. W reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych dezaktywacja katalizatora niklowego następuje np. już wtedy, gdy surowiec zawiera 10⁻⁴⁰% związków siarki lub arsenu. Ta szczególna podatność na zatrucie ogranicza zastosowanie tych katalizatorów w procesie przeróbki surowców naftowych, które zwykle zawierają związki wymienionych pierwiastków (As, S).

Zastosowanie katalizatorów metalicznych (np. w procesie reformingu) narzuca konieczność uprzedniego starannego oczyszczenia surowca, polegającego na usunięciu związków powodujących dezaktywację. W tym celu np. prowadzi się proces wstępnej hydorafinacji surowców reformingu.

Katalizatory tlenkowe i siarczkowe są znacznie odporniejsze na działanie substancji stanowiących trucizny katalizatorów metalicznych. Podstawową przyczyną dezaktywacji tych katalizatorów jest blokada powierzchni wewnętrznej lub zewnętrznej przez takie osady stałe, jak koks, związki nieorganiczne oraz inne zanieczyszczenia zawarte w surowcach poddawanych przeróbce. Katalizatory tlenkowe i siarczkowe są odporne na zatrucie substancjami o silnych własnościach elektronodonorowych. Z tego względu są one powszechnie stosowane jako katalizatory procesów

wodorowych, pomimo że ich aktywność jest znacznie mniejsza od aktywności katalizatorów metalicznych. Dezaktywacji tych katalizatorów powodowanej przez osadzenie się osadów koksowych można przeciwdziałać, prowadząc reakcję w warunkach, w których znikoma jest szybkość reakcji ubocznych prowadzących do powstawania osadów koksowych, (tj. w możliwie niskiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem wodoru).

Przyczyną nieodwracalnej dezaktywacji katalizatorów stosowanych w procesie przeróbki surowców naftowych są również związki nieorganiczne i związki organiczne zawierające metale występujące w ropie naftowej oraz w produktach jej przeróbki. Dezaktywacji powodowanej przez związki nieorganiczne zawarte w surowcach ulegają wszystkie katalizatory, przy czym szczególnie narażone na ten rodzaj zatrucia są katalizatory stosowane w procesach przeróbki ciężkich destylatów i pozostałości ropnych.

W ropach naftowych występuje wiele związków nieorganicznych i związków organicznych zawierających metale (metaloorganicznych). Ich rodzaj oraz zawartość (zwykle $< 0,1^0\%$) zależą od rodzaju i pochodzenia ropy naftowej. Związki nieorganiczne zawarte w ropach naftowych to najczęściej sole metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych. Związki metalloorganiczne stanowią kompleksowe połączenie metali ciężkich. Zarówno sole nieorganiczne jak i związki metalloorganiczne zawarte w surowcach poddawanych przeróbce katalitycznej powodują dezaktywację stosowanych katalizatorów.

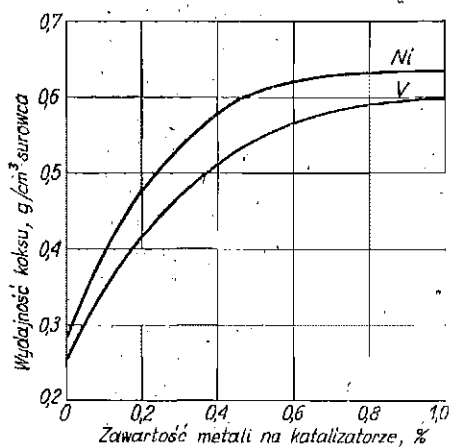
Metale alkaliczne oraz metale ziem alkalicznych są przyczyną dezaktywacji katalizatorów mających centra kwaśne. Metale te podstawiają protony wodorowe w centrach kwaśnych, powodując obniżenie kwasowości powierzchniowej, a tym samym zmniejszając aktywność katalityczną katalizatorów tego typu. Można skutecznie zapobiegać dezaktywacji katalizatorów dokonywanej przez metale alkaliczne jeśli uprzednio starannie oczyści się i odwodzi surowce do przeróbki katalitycznej. Znaczna część soli nieorganicznych zostaje usunięta w procesie przygotowania ropy naftowej do przeróbki — w operacjach odsalania i odwadniania (węzeł elektrodhydratorów instalacji DRW).

Znacznie poważniejszym problemem jest dezaktywacja katalizatorów wywoływana obecnością metali ciężkich w postaci kompleksów metalloorganicznych. Wśród wielu metali ciężkich występujących w ropach naftowych stosunkowo najwięcej jest związków wanadu, niklu, żelaza, miedzi i manganu. Łączna zawartość tych metali nie przekracza zwykle $0,05^0\%$. Zawartość metali ciężkich zależy istotnie od charakteru chemicznego ropy naftowej i jej pochodzenia. Regułą jest, że ropy asfaltowe i wysokosiarkowe zawierają znaczne ilości metali ciężkich (patrz p. I.4). Metale te występują w postaci związków kompleksowych. Atom metalu jest centralnym atomem kompleksu i jest związany z cząsteczkami związków organicznych wiązaniami kompleksowymi (najczęściej

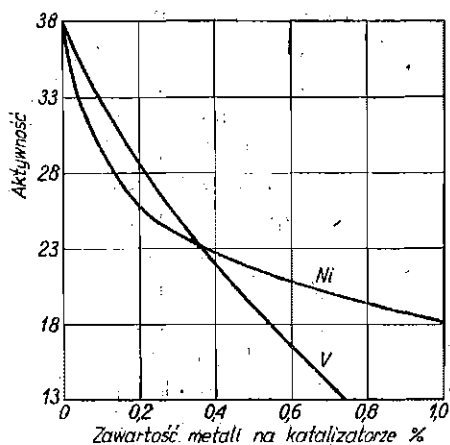
za pośrednictwem atomów azotu). Typowym przykładem są porfiryne wanadowe występujące w ropach naftowych. W procesie przeróbki większości rop naftowych ponad 90% związków metaloorganicznych skupia się w pozostałościach podestylacyjnych. Destylaty naftowe zawierają znacznie mniej tych związków. Niemniej jednak w procesach przeróbki destylatów naftowych problem zatrucia katalizatorów metalami jest również istotny. Wśród metali ciężkich, które są zawarte w ropach naftowych, w zdecydowanie największych ilościach występują wanad i nikiel. Z tego względu łączną zawartość tych dwu metali przyjmuje się jako wskaźnik charakterystyczny w jakościowej ocenie rop naftowych lub produktów ich przeróbki. Zawartość metali ciężkich jest szczególnie istotnym elementem charakterystyki jakości surowca dla procesów katalitycznych. W zależności od tej zawartości przyjęto następujący podział surowców dla tych procesów:

1. Surowce zawierające do 0,005% metali, które nie stwarzają poważniejszych problemów związanych z dezaktywacją katalizatora.
2. Surowce zawierające 0,005%—0,015% metali, których przeróbka katalityczna nastęrcza istotne problemy techniczne i ekonomiczne.
3. Surowce zawierające > 0,015% metali, których przeróbka powoduje w większości przypadków tak szybką dezaktywację katalizatora, że praktycznie uniemożliwia to realizację procesów katalitycznych. Z tego względu surowce takie wymagają wstępnej obróbki w celu zmniejszenia zawartości metali ciężkich. Zagadnienia te omówiono szerzej w rozdz. VI.

Metale ciężkie w specyficzny sposób oddziałują na aktywność katalizatora; zatrucie katalizatorów metalami ma charakter kumulatywny. W warunkach reakcji związki metaloorganiczne ulegają rozkładowi, a uwolnione metale osadzają się na powierzchni katalizatora. Atomy metali ciężkich (metale przejściowe) są katalizatorami reakcji wiązań C—H. W stosunkowo wysokiej temperaturze procesu katalitycznego, szczególnie w obecności katalizatorów tlenkowych, osadzone na powierzchni katalizatora metale powodują wzrost szybkości reakcji odwodornienia węglowodorów. Reakcja odwodornienia ciężkich składników destylatów lub pozostałości ropnych prowadzi do powstawania rodników wielkocząsteczkowych, które ulegają wzajemnej polimeryzacji i tworzą na powierzchni katalizatora osady koksu. Zjawisko to prowadzi do obniżenia aktywności katalizatora. Na rysunkach II.7 i II.8 pokazano zależności wydajności koksu i aktywności katalizatora w reakcji krakowania katalitycznego destylatów naftowych od zawartości wanadu i niklu w katalizatorze. Jak widać, ilość koksu powstająca na powierzchni katalizatora zawierającego metale (wanad i nikiel) jest dwukrotnie większa od ilości koksu powstającego na katalizatorze pozbawionym tych metali. Ten rodzaj oddziaływania metalu na aktywność katalizatora określa się niekiedy jako efekt *nadaktywności katalitycznej* metalu.



Rys. II.7. Wpływ zawartości wanaadu i niklu na katalizatorze na wydajność koksową w procesie krakingu katalitycznego destylatów naftowych (wg N.D. Smalla i A.W. Newtona, Materiały z IV Światowego Kongresu Naftowego)



Rys. II.8. Wpływ zawartości wanaadu i niklu na katalizatorze na jego aktywność w procesie krakingu katalitycznego destylatów naftowych (wg N.S. Smalla i A.W. Newtona, Materiały z IV Światowego Kongresu Naftowego)

W operacji regeneracji katalizatora koks osadzony na jego powierzchni zostaje spalony, natomiast metale ciężkie w postaci tlenków pozostają na powierzchni, blokując w sposób trwały powierzchnię katalizatora i zamykając dostęp do wewnętrznej struktury porowatej. Ponadto tlenki metali ciężkich (szczególnie tlenki wanaadu o niskiej temperaturze topnienia) reagują w fazie stałej ze składnikami katalizatora lub z substancją nośnika. Powstają przy tym powierzchniowe spieki, które powodują zniszczenie struktury powierzchniowej katalizatora. Ten rodzaj oddziaływania metali na aktywność katalizatora nosi nazwę *dezaktywacji pasywnej*.

W procesach przeróbki surowców zawierających znaczne ilości metali wskazane jest stosowanie katalizatorów szerokoporowatych o średnicy porów rzędu 100 nm. Na takich katalizatorach atomy metali osadzają się na wewnętrznych ścianach porów, a więc na całej powierzchni wewnętrznej katalizatora. Z tego względu żywotność tych katalizatorów w procesie przeróbki surowców zawierających związki metaloorganiczne jest znacznie większa. Szczególnie wskazane jest stosowanie katalizatorów szerokoporowatych w procesie katalitycznej przeróbki pozostałości ropnych.

W przypadku przeróbki surowców o dużej zawartości metali dla zachowania żywotności katalizatora konieczne jest uprzednie usunięcie przynajmniej części związków metaloorganicznych z surowca, który ma być poddany katalitycznej przeróbce. Częściowe odmetalizowanie surowca można osiągnąć w procesie rozpuszczalnikowego odasfaltowania lub odmetalizowania termicznego.

Regeneracja katalizatorów zatrutych metalami praktycznie nie jest możliwa w przypadku katalizatorów uwodorniających. Katalizatory te zawierają bowiem jako składniki aktywne tlenki lub siarczki metali przejściowych. Selektywne usunięcie wanadu i niklu nie jest możliwe bez naruszenia struktury katalizatora. Regeneracja katalizatorów zatrutych metalami jest natomiast niekiedy stosowana w przypadku katalizatorów krakingu katalitycznego. Metale usuwa się z powierzchni tych katalizatorów metodą wymiany jonowej, stosując jako wymiennicze żywice permutytowe.

Katalizatory posiadające centra kwaśne ulegają dezaktywacji w obecności związków zasadowych. Związki które adsorbują się trwale na centrach kwaśnych, powodują ich neutralizację. Przyczyną dezaktywacji centrów kwaśnych katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym są zasadowe związki azotu zawarte w surowcach poddawanych przeróbce. Zawartość azotu w ropach naftowych wynosi 0,01—0,5%, przy czym ok. 30% atomów azotu jest związanych w związkach o charakterze zasadowym jak pochodne pirydyny i chinoliny oraz aminy aromatyczne i alifatyczne. Obojętne związki zawierające azot (pochodne indolu lub karbozolu nie stanowi trucizn katalizatorów kwaśnych. Zatrucie katalizatorów kwaśnych prowadzi do znacznego zmniejszenia ich aktywności i selektywności w stosunku do reakcji krakowania węglowodorów. Zatrucie katalizatorów kwaśnych zasadowymi związkami azotu jest odwracalne, tzn. w procesie utleniającej regeneracji katalizator odzyskuje swą aktywność. Z tego względu w procesie krakingu katalitycznego z katalizatorem w warstwie fluidalnej i z układem jego ciągłej regeneracji zawartość zasadowych związków azotowych w surowcu nie ma decydującego wpływu na ogólną aktywność katalizatora. W przypadku katalizatorów w warstwie nieruchomej zatrucie zasadowymi związkami azotu ma decydujące znaczenie dla żywotności katalizatora. Z tego względu trzeba np. wstępnie hydrrorafinować większość destylatów naftowych mających stanowić surowiec procesu hydrokrakingu. Ta wstępna hydrrorafinacja ma na celu zmniejszenie zawartości azotu do wartości ok. 0,001%, która nie stanowi zagrożenia dla żywotności katalizatora.

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

- Advances in Catalysis (t. I—IX). New York. Academic Press. 1948—56.
Aris R.: The optimal design of chemical reactors. New York. Academic Press. 1961.
Benson S. W.: Foundations of chemical kinetics. New York. Mc Graw Hill 1960.
Brian R. J.: Homogeneous hydrogenation. A Wiley Interscience Publication. London. John Wiley and Sons 1973.
Brötz W.: Podstawy inżynierii reakcji chemicznych. Warszawa. WNT 1964.
Delmond B.: Introduction a la Cinétique hétérogène. Paris. Editions Technip. 1969.
Denbigh K. G.: Chemical reactors theory. London — Cambridge. Univ. Press. 1965.
Dołgów B. N.: Kataliza w chemii organicznej. Warszawa. PWT 1962.

- Эйдус Я. Т.: Астехиометрические компоненты каталитических реакций. Москва. Наука 1975.
- Germain J.E.: Kataliza w układach niejednorodnych. Warszawa. PWN 1962.
- Germain J.E.: Catalytic conversion of hydrocarbons. New York. Academic Press. 1959.
- Иоффе И. И., Письмен Л. М.: Инженерная химия гетерогенного катализа. Ленинград. Химия 1972.
- Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А.: Комплексные металлоорганические катализаторы. Ленинград. Химия 1969.
- Крылов О. В.: Катализ неметаллами. Ленинград. Химия 1967.
- Масагутов Р. М.: Алумосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. Ленинград. Химия 1975.
- Panczenkow G.M., Leblediew W.P.: Kinetyka chemiczna i kataliza. Warszawa. WNT 1964.
- Półtorak O.M.: Zarys teorii katalizy w układach niejednorodnych. Warszawa. PWN 1971.
- Rideal E.K.: Concepts in catalysis. London. Academic Press. 1968. Thomas J.M., Thomas W.J.: Introduction to the principles of heterogenous catalysis. London. Academic Press. 1967.
- Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг: Активность и физикохимические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитосодержащих катализаторов. Москва. Изд. Московского Университета 1967.
- Walas S.M.: Reaction kinetics for chemical engineers. New York. Mc Graw Hill 1959.
- Walkensztejn F.F.: Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach. Warszawa. PWN 1962.
- Weisser O., Landa S.: Sulphide catalysts, their properties and applications. Prague. Ac. Publ. House of the Czechoslovak Academy of Sciences 1972.

III. Reakcje chemiczne procesów wodorowych

1. REAKCJE GŁÓWNE I UBOCZNE

W technologicznych procesach wodorowych realizowanych w przemyśle rafineryjnym wskazać można główne reakcje chemiczne, którymi w przypadku większości tych procesów są reakcje uwodornienia węglowodorów, a mianowicie:

- a) reakcje polegające na utworzeniu wiązań C—H w obojętnych energetycznie cząsteczkach węglowodorowych,
- b) reakcje tworzenia wiązań C—H w produktach rozkładu węglowodorów, a więc reakcje przyłączenia wodoru do jonów lub rodników.

Pierwsza grupa obejmuje reakcje uwodornienia węglowodorów nienasyconych i aromatycznych. Produkty tych reakcji mogą stanowić produkt końcowy w danym procesie technologicznym lub produkt pośredni poddawany dalszej przeróbce.

Druga grupa reakcji obejmuje reakcje uwodornienia produktów powstałych w wyniku zerwania wiązań C—C lub węgiel — heteroatom. Do tej grupy należą reakcje hydrokrakowania, hydrodealkilowania, destruktywnego uwodornienia i izomeryzacji. Są to reakcje przyłączenia do produktów krakowania cząsteczek, a więc reakcje uwodornienia jonów karboniowych lub rodników.

Odrębną grupę stanowią reakcje uboczne, które zwykle towarzyszą reakcjom głównym danego procesu wodorowego, a mianowicie: reakcje odwodornienia węglowodorów oraz reakcje polimeryzacji, które polegają na niekontrolowanym tworzeniu wiązań C—C.

Reakcja odwodornienia jest reakcją odwrotną w stosunku do głównej reakcji uwodornienia. Wydajność produktów tej reakcji zależy w danych warunkach od stałej równowagi reakcji uwodornienia. Reakcja polimeryzacji powoduje powstawanie wysoce niepożądanych wielkoczą-

steczkowych produktów o charakterze koksu. Szybkość tej reakcji jest bezpośrednio zależna od szybkości reakcji odwodornienia węglowodorów. Tablica III.1 zawiera przykładowe zestawienie reakcji głównych i ubocznych w kilku procesach wodorowych realizowanych w przemyśle naftowym.

Tablica III.1. Reakcje główne i uboczne procesów wodorowych

Proces	Reakcje główne	Reakcje uboczne
Uwodornienie produktów pirolizy	uwodornienie olefin	uwodornienie węglowodorów aromatycznych, odwodornienie
Dearomatyzacja	uwodornienie węglowodorów aromatycznych	odwodornienie, hydrokrakowanie
Hydrorafinacja	uwodornienie związków siarki, azotu i tlenu	uwodornienie węglowodorów aromatycznych, hydrokrakowanie
Hydrokraking	krakowanie katalityczne, uwodornienie jonów karbonyowych, uwodornienie węglowodorów aromatycznych	odwodornienie, polimeryzacja
Destruktywne uwodornienie	krakowanie termiczne uwodornienie rodników	odwodornienie, polimeryzacja
Hydrodealkilowanie	dealkilowanie	polimeryzacja, uwodornienie węglowodorów aromatycznych

W określonym procesie wodorowym przebiega wiele reakcji chemicznych, których stan równowagi i wzajemna szybkość decydują o efektywności procesu w sensie osiągnięcia jego celu technologicznego. Obraz chemizmu rafineryjnych procesów wodorowych komplikuje fakt, że w większości tych procesów surowce poddawane przeróbce są złożonymi mieszaninami związków organicznych o różnej budowie i własnościach chemicznych. Fakt ten utrudnia dobór parametrów optymalnych dla danego procesu i często nie pozwala uniknąć niepożądanych reakcji ubocznych.

Z uwagi na złożony skład chemiczny większości surowców naftowych omówienie reakcji chemicznych, jakim ulegają składniki surowca, jest możliwe jedynie w odniesieniu do grup związków o podobnej budowie oraz zbliżonych własnościach. Przedstawione niżej omówienie reakcji chemicznych przebiegających w wodorowych procesach przeróbki różnych surowców naftowych należy zatem rozumieć jako omówienie reakcji modelowych ilustrujących przemiany chemiczne charakterystyczne dla danej grupy związków.

2. ENERGIE WIĄZAŃ

Ciepło reakcji chemicznej stanowi różnicę entalpii tworzenia produktów i substratów reakcji

$$\Delta H = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{prod}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{substr}}$$

Entalpia tworzenia związku chemicznego z atomów jest w przybliżeniu równa sumie energii wiązań, jakie zostały utworzone między atomami w powstającej cząsteczce. Ciepło reakcji chemicznej jest zatem w przybliżeniu równe energii wiązań utworzonych lub zerwanych podczas reakcji chemicznej

$$\Delta H = \sum E_{\text{substr}} - \sum E_{\text{prod}}$$

Podczas rafineryjnych procesów wodorowych przebiegają reakcje tworzenia lub rozrywania wiązań C—C i C—H oraz w mniejszym stopniu wiązań węgla i wodoru z heteroatomami (siarka, azot i tlen).

Energia wiązań między atomami węgla w cząsteczkach związków organicznych zależy od stanu orbitali atomów tworzących to wiązanie. W zależności od charakteru wiązania atom węgla może mieć jedną z następujących konfiguracji sp^3 , sp^2 oraz sp . Wzajemne położenie atomów o różnej konfiguracji elektronowej daje osiem możliwości wiązań chemicznych między tymi atomami: sześć wiązań pojedynczych oraz wiązania podwójne i potrójne. Podobnie wyróżnia się trzy rodzaje wiązań

Tablica III. 2. Wartości energii wiązań pomiędzy atomami węgla oraz węgla i wodoru dla atomów węgla o różnej konfiguracji elektronowej

Konfiguracja	Rodzaj wiązania	Energia wiązania, kJ/mol
sp^3-sp^3	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	347,0
sp^3-sp^2	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C= \\ \quad \end{array}$	358,16
sp^2-sp	$-C-C \equiv$	383,05
sp^2-sp^2	$=C-C=$	383,72
sp^2-sp	$\begin{array}{c} \quad \\ =C-C \equiv \\ \end{array}$	404,25
$sp-sp$	$\begin{array}{c} \\ \equiv C-C \equiv \\ -C \equiv C- \end{array}$	434,08 599,59
sp^3-H	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	413,43
sp^2-H	$\begin{array}{c} \\ =C-H \\ \end{array}$	413,51
$sp-H$	$=C-H$	428,97

atomu wodoru z atomem węgla. W tabl. III.2 podano obliczeniowe wartości energii wiązań pomiędzy atomami węgla oraz węgla i wodoru w zależności od konfiguracji elektronowej atomu węgla.

Wpływ stanu elektronowego atomów biorących udział w wiązaniu na energię wiązania nosi nazwę *efektu hybrydyzacji*. Poza tym efek-

tem istotny wpływ na energię wiązania mają również atomy sąsiadujące z atomami biorącymi udział w wiązaniu. Wpływ ten nosi nazwę *efektu stabilizacji* wiązania, a w przypadku wiązań aromatycznych jest określany jako *efekt rezonansu*. W zależności od wzajemnego oddziaływania poszczególnych efektów energie wiązań między atomami w cząsteczkach związków organicznych mają różne wartości (od 40 do ponad 420 kJ/mol). Te różnice są przyczyną różnej reaktywności związków organicznych w reakcjach tworzenia lub rozrywania określonych wiązań.

Energia wiązań między atomami węgla w węglowodorach parafinowych zależy od liczby atomów węgla w łańcuchu oraz od położenia wiązania. Różnice między energiami tych wiązań nie są duże. Wartości energii wiązań wynoszą od 360 kJ/mol dla etanu do 306 kJ/mol dla wewnętrznych wiązań C—C w cząsteczkach węglowodorów parafinowych o dużej liczbie atomów węgla w łańcuchu. W tych węglowodorach wiązanie C—C na końcu łańcucha ma energię o ok. 25 kJ/mol większą od energii wiązań atomów w pobliżu środka łańcucha.

Energie wiązań, w których jeden lub oba atomy węgla są atomami trzecio- lub czwartorzędowymi, mają wartości mniejsze od odpowiednich wartości energii wiązań pomiędzy atomami węgla w węglowodorach *n*-parafinowych. W przypadku wiązań między trzeciorzędowymi atomami węgla energia wiązania jest zbliżona do wartości energii wiązań między atomami węgla w środku łańcucha *n*-parafinowego. Energia wiązań łączących czwartorzędowe atomy węgla jest o ok. 84 kJ/mol mniejsze od energii wiązań C—C w węglowodorach *n*-parafinowych. Te właśnie różnice wartości energii wiązań są przyczyną większej reaktywności chemicznej węglowodorów izoparafinowych.

Wiązania C—H w węglowodorach parafinowych i izoparafinowych mają energię większą od energii wiązań C—C. W węglowodorach parafinowych o większej liczbie atomów węgla energia wiązań C—H dla trzech pierwszych i ostatnich atomów węgla w łańcuchu wynosi 393,86, 372,91 i 364,53 kJ/mol, a w przypadku pozostałych atomów węgla (wewnątrz łańcucha) ma stałą wartość równą ok. 360 kJ/mol.

W węglowodorach izoparafinowych wartość energii wiązania atomu wodoru z trzeciorzędowym atomem węgla jest nieco mniejsza od wartości energii wiązania atomu wodoru z atomem węgla pierwszo- lub drugorzędowym.

Poniżej podano dla przykładów (w kJ/mol) rzeczywiste wartości energii wiązań C—C oraz C—H dla niektórych węglowodorów parafinowych i izoparafinowych:

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_3$	347,77
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	335,20
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$	335,20
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	318,44
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	310,06

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$	314,25
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	263,97
H—H	435,76
CH_3-H	431,57
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	410,62
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$	393,86
$\text{CH}_3(\text{CH}-\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	372,91
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	385,48

Energia wiązań między atomami węgla w węglowodorach cykloparafinowych (naftenowych) o pierścieniu sześciocłonowym jest bliska energii wiązań pomiędzy atomami węgla w środku łańcucha węglowodorów parafinowych o liczbie atomów węgla większej od sześciu. Wartość energii wiązań C—C w węglowodorach naftenowych o pierścieniach pięcio- cztero- i trójczłonowych jest znacznie mniejsza od wartości energii tych wiązań w naftenach o pierścieniu sześciocłonowym. Jest to spowodowane szczególnie małą stabilnością pierścieni cykloparafinowych o małej liczbie atomów węgla. W przypadku długich podstawników w sześciocłonowych alkilonaftenach wiązania C—C są równocenne, z wyjątkiem końcowych trzech atomów węgla w łańcuchu podstawnika. W ich przypadku energie wiązań mają nieco większe wartości. W węglowodorach naftenowych z krótkimi podstawnikami bocznymi energie wiązań C—C w pierścieniu cykloparafinowym są mniejsze niż w podstawniku. Powoduje to większą reaktywność wiązań międzywęglowych w pierścieniu.

Energia wiązań C—H w węglowodorach naftenowych jest równa energii wiązań pomiędzy atomem wodoru a wewnętrznymi atomami węgla w łańcuchu cząsteczki heksanu. Niektóre wartości energii wiązań (w kJ/mol) w cząsteczkach węglowodorów naftenowych podano niżej:

cykloheksan	(C—C)	310,06
	(C—H)	389,67
cyklopentan	(C—C)	293,30
	(C—H)	389,67
cyklobutan	(C—C)	201,12

Wiązania podwójne w węglowodorach nienasyconych mają wartość energii wiązania znacznie większą od energii wiązań w węglowodorach parafinowych lub naftenowych. Pomimo to wiązania te są znacznie bardziej reaktywne. Tę pozorną sprzeczność tłumaczy mała energia wiązania π przy jednoczesnej wysokiej energii wiązania podwójnego.

Energia wiązania π obliczona na podstawie ciepła reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych wynosi 238,83 kJ/mol, a dla układów sprzężonych wiązań podwójnych (jak np. w cząsteczce butadienu) jest jeszcze mniejsza i wynosi 188,55 kJ/mol. Te wartości energii wiązań π są znacznie mniejsze od wartości energii wiązań C—C w węglowodorach parafinowych lub cykloparafinowych, co tłumaczy większą reaktywność wiązań nienasyconych.

Całkowita energia podwójnego wiązania C=C wynosi od 523,75 kJ/mol w przypadku etylenu do ok. 503 kJ/mol w węglowodorach olefinowych o większej liczbie atomów węgla. Obecność wiązania podwójnego w cząsteczce węglowodorów silnie oddziałuje na energię wiązań między atomami węgla w pozycji α i β w stosunku do tego wiązania. Energia wiązań w położeniu α w stosunku do wiązania podwójnego ma wartość znacznie większą od wartości energii wiązań w węglowodorach parafinowych. Natomiast wiązania C—C w pozycji β w stosunku do wiązania podwójnego mają energię mniejszą od energii wiązań odpowiednich węglowodorów parafinowych. Wiązania te są więc bardzo reaktywne w różnego rodzaju reakcjach chemicznych.

Bardzo dużą energię mają wiązania C—H przy atomach węgla tworzących wiązanie podwójne. Energia tych wiązań jest bliska energii wiązań atomów w cząsteczce wodoru. Natomiast w przypadku atomów węgla znajdujących się w pozycji α w stosunku do wiązania podwójnego wiązanie C—H ma energię mniejszą niż w węglowodorach parafinowych. Nijżej przytoczono kilka przykładowych wartości (w kJ/mol) energii różnych wiązań C=C, C—C i C—H w węglowodorach olefinowych:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	523,75
$\text{RCH}=\text{CHR}'$	515,37
$\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3$	393,86
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	259,78
$\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCH}_2$	435,76
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	175,98
$\text{CH}_2\text{CH}-\text{H}$	435,76
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{H}$	322,63

Ze względu na efekt rezonansu energia wiązań pomiędzy atomami węgla w pieścieniu aromatycznym ma wartość znacznie większą od energii wiązań C—C w węglowodorach parafinowych lub cykloparafinowych. Energia wiązań C—C w cząsteczce benzenu wynosi 406,43 kJ/mol. Podobnie wysoką wartość (427,38 kJ/mol) ma energia wiązania wodoru z aromatycznym atomem węgla.

W związkach alkiloaromatycznych pierścien aromatyczny oddziałuje na sąsiednie wiązania pomiędzy atomami podstawnika podobnie jak oddziałują wiązania podwójne w węglowodorach olefinowych. Energia wiązań C—C znajdujących się w pozycji α w stosunku do pierścienia jest większa niż energia wiązań C—C w węglowodorach parafinowych; wartość energii wiązań w pozycji β do pierścienia jest natomiast odpowiednio mniejsza. W związkach alkiloaromatycznych najbardziej reaktywne są zatem wiązania znajdujące się w pozycji β w stosunku do pierścienia aromatycznego. Wiązania te mają szczególnie małą wartość energii (ok. 210 kJ/mol), gdy występują w mostku łączącym pierścienie aromatyczne.

Pierścien aromatyczny oddziałuje również (podobnie jak w przy-

padku wiązania podwójnego) na energię wiązań C—H w sąsiadujących z pierścieniem atomach podstawnika.

Charakterystyczne wartości energii wiązań (w kJ/mol) węglowodorów aromatycznych i alkiloaromatycznych podano poniżej.

Benzen (C—C)	406,43
$C_6H_5-CH_3$	391,29
$C_6H_5-CH_2CH_3$	368,72
$C_6H_5CH_2-CH_3$	263,97
$C_6H_5-C_6H_5$	414,81
$C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$	196,93
$(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$	104,75
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$	46,09
C_6H_5-H	427,38
$C_6H_5CH_2-H$	347,77
$(C_6H_5)_2CH-H$	310,06

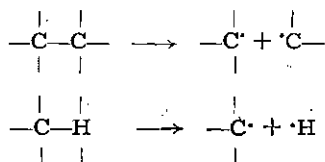
Energie wiązań heteroatomów z atomami węgla mają wartości o 10—30% mniejsze od energii wiązań C—C w danej grupie węglowodorów.

Spośród wiązań węgla z heteroatomami powszechnie występującymi w produktach przeróbki ropy naftowej stosunkowo największą energię mają wiązania węgiel-azot w pierścieniu heterocyklicznym. Mniejszymi wartościami energii charakteryzują się wiązania między atomami węgla i siarki. Dla przykładu podano niżej kilka wartości energii (w kJ/mol) różnych wiązań w związkach organicznych zawierających siarkę:

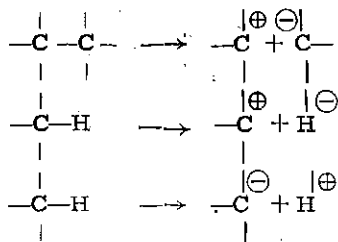
CH_3CH_2-SH	289,11
$CH_3CH_2CH_2-SH$	284,92
CH_3-S-CH_3	305,87
CH_3-S-CH_3	305,87
$C_6H_5S-SCl_2CH_3$	293,30

3. MECHANIZMY REAKCJI PROCESÓW WODOROWYCH

Reakcje utworzenia lub dysocjacji wiązań C—C oraz C—H w cząsteczkach związków organicznych mogą biec według mechanizmu rodnikowego lub jonowego. Rodniki powstają w wyniku homopolarnej dysocjacji wiązań



Powstanie jonów jest rezultatem heteropolarnej dysocjacji wiązań



W przypadku reakcji biegnących bez udziału katalizatora wartość energii niezbędnej do zajścia heteropolarnej dysocjacji wiązań z utworzeniem jonów jest wielokrotnie większa od wartości energii dysocjacji homopolarnej z utworzeniem rodników. Na przykład w temp. 300°C wartości energii dla obu typów dysocjacji wiązania C—C w cząsteczce etanu wynoszą odpowiednio 360,34 i 1206,72 kJ/mol.

Mechanizm rodnikowy reakcji wiązań C—C i C—H w cząsteczkach węglowodorów jest charakterystyczny dla wszystkich tych reakcji przebiegających bez katalizatora. Mechanizm ten jest typowy dla reakcji termicznych, jak reakcje pirolizy, krakowania termicznego lub termicznego odwodornienia węglowodorów. Natomiast w obecności katalizatorów i w wyniku ich oddziaływania na cząsteczki węglowodorów następuje znaczne obniżenie energii aktywacji reakcji heteropolarnej dysocjacji wiązań. Umożliwia to przebieg reakcji według mechanizmu jonowego. Mechanizm ten jest charakterystyczny dla wszystkich reakcji katalitycznych.

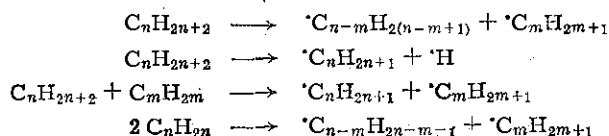
Heteropolarna dysocjacja wiązań C—H może prowadzić do utworzenia dodatniego jonu karboniowego i anionu wodorowego lub ujemnego jonu karboniowego i kationu wodorowego. Dysocjacja wiązań C—H z utworzeniem dodatniego jonu karboniowego ma miejsce w reakcjach biegnących w obecności katalizatorów kwaśnych. Według tego mechanizmu biegą reakcje krakowania katalitycznego, hydrokrakowania, izomeryzacji, alkilowania i inne.

Reakcje chemiczne procesów wodorowych związane z przemianą lub utworzeniem wiązań C—C biegą w zasadzie według mechanizmu jonowego z utworzeniem (w obecności odpowiednich katalizatorów) dodatnich jonów karboniowych jako produktów przejściowych. Istotne znaczenie w większości procesów wodorowych mają również reakcje biegnące według mechanizmu rodnikowego. Udział reakcji biegnących według tego mechanizmu w danym procesie wodorowym zależy od wartości energii niezbędnej do utworzenia rodników. Jeżeli wartość tej energii będzie mała, to reakcja może iść według mechanizmu rodnikowego nawet w obecności katalizatorów. Taki przypadek ma miejsce w procesie hydrokrakingu pozostałości ropnych, w którym reakcja krakowania ciężkich wielkocząsteczkowych składników surowca bierze według mechanizmu rodnikowego.

Reakcje pomiędzy rodnikami mają istotne znaczenie jako reakcje uboczne prowadzące do powstawania koksu, szczególnie w przypadku procesów hydrokrakingu bądź hydroodsiarczania ciężkich surowców naftowych.

4. REAKCJE RODNIKOWE

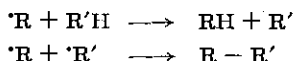
Rodniki powstają z obojętnych cząsteczek w jednocząsteczkowej reakcji dysocjacji homopolarnej wiązań C—C lub C—H oraz w dwucząsteczkowych reakcjach węglowodorów parafinowych i olefinowych



Energia aktywacji reakcji powstawania rodników jest o 17—42 kJ/mol większa od energii wiązania, które ulegają homopolarnej dysocjacji. Tak więc o miejscu dysocjacji cząsteczki i rodzaju utworzonych w ten sposób rodników decyduje najslabsze wiązanie w danej cząsteczce. W przypadku cząsteczek węglowodorów o małej liczbie atomów węgla szybkość dysocjacji z utworzeniem rodników jest większa w reakcji dwucząsteczkowej. Wynika to oczywiście z dużych wartości energii wiązań w cząsteczkach węglowodorów o małej liczbie atomów węgla.

Węglowodory zawierające większą liczbę atomów węgla w cząsteczce lub wiązania o małej energii tworzą rodniki w wyniku jednocząsteczkowej reakcji dysocjacji wiązań. Ten mechanizm tworzenia rodników przeważa w reakcji rodnikowych produktów naftowych.

Ze względu na swój stan energetyczny rodniki bardzo łatwo reagują z cząsteczkami obojętnymi lub z innymi rodnikami



Energie aktywacji reakcji, w których biorą udział wolne rodniki, są bardzo małe i można określić na podstawie reguły Polanyi-Siemionowa. Zależą one od efektu cieplnego danej reakcji. Dla reakcji egzotermicznych i endotermicznych wartość energii aktywnej reakcji rodnikowych określają zależności

$$\begin{aligned} E_{egz} &= 11,5 - 0,25 Q \\ E_{end} &= 11,5 + 0,75 Q \end{aligned}$$

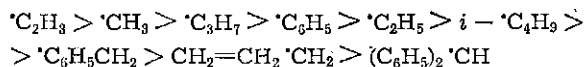
gdzie Q — ciepło reakcji.

Ciepło reakcji rodnika z cząsteczką obojętną jest równe różnicy energii utworzonego i zerwanego wiązania C—H

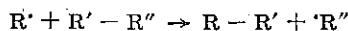
$$Q = E_{R-H} - E_{R'-H}$$

Względna reaktywność rodników w stosunku do cząsteczek obojętnych zależy zatem od energii wiązania R—H, jakie tworzy rodnik z atomem wodoru oderwanym od cząsteczki obojętnej.

Reaktywność rodników organicznych maleje w następującym szeregu:

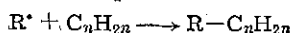
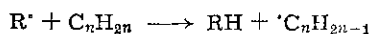


Reakcja rodnika z cząsteczką obojętną może również prowadzić do oderwania fragmentu rodnikowego od tej cząsteczki



W porównaniu z szybkością reakcji oderwania rodnika wodorowego od cząsteczki szybkość powyższej reakcji jest stosunkowo mała. Wartość energii utworzonego w wyniku reakcji wiązania R—H jest bowiem większa od energii wiązania R—R'.

W reakcjach wolnych rodników z cząsteczkami węglowodorów nienasyconych następuje bądź oderwanie wodoru od cząsteczki z utworzeniem rodnika zawierającego wiązania podwójne, bądź przyłączenie rodnika do cząsteczki węglowodoru nienasyconego z jednoczesnym zerwaniem wiązania π



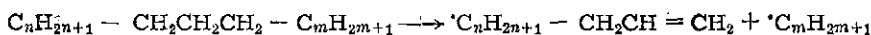
Względna szybkość tych reakcji zależy od wartości energii aktywacji, które zgodnie z regułą Polanyi-Siemionowa są z kolei zależne od wartości ciepła reakcji. Na ciepło reakcji przyłączenia rodnika składa się

- energia wiązania π równa 188—239 kJ/mol (w zależności od budowy cząsteczki),
- energia utworzenia wiązania σ (rodnika z cząsteczką węglowodoru olefinowego) równa 315—335 kJ/mol.

Przyjmując maksymalne wartości z powyższych zakresów, wyliczyć można, że sumaryczny efekt cieplny tej reakcji jest równy 96 kJ/mol. W oparciu o regułę Polanyi-Siemionowa można określić dla tej wartości, że wartość energii aktywacji wyniesie ok. 21 kJ/mol.

Efekt cieplny reakcji oderwania atomów wodoru od cząsteczki węglowodoru nienasyconego jest określany wartościami energii wiązań R—H i C_nH_{2n-1} —H. W zależności od rodzaju rodnika i cząsteczki węglowodoru efekt cieplny takiej reakcji wynosi od -4,2 do +110 kJ/mol. Taki efekt cieplny daje wartość energii aktywacji reakcji równą 20—50 kJ/mol. Są to wartości większe od wartości energii aktywacji reakcji przyłączenia rodnika do cząsteczki węglowodoru nienasyconego. Szybkość tej ostatniej reakcji jest z tego względu z reguły większa od szybkości reakcji oderwania wodoru od cząsteczki węglowodoru olefinowego.

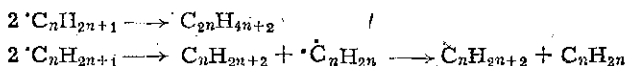
Rodniki ulegają również reakcjom rozpadu



W reakcji tej powstaje węglowodór nienasycony oraz rodnik parafinowy. Rozpad rodników następuje zwykle przez rozerwanie wiązania C—C znajdującego się w położeniu β w stosunku do atomu węgla, który zawiera niesparowany elektron. Jeżeli prawdopodobny jest rozpad rodnika z utworzeniem kilku produktów, to największą szybkość będzie miała reakcja rozpadu, w której powstaje węglowodór olefinowy o możliwie najmniejszej liczbie atomów węgla oraz rodnik parafinowy o możliwie dużej liczbie atomów węgla w łańcuchu. Energie aktywacji reakcji rozpadu rodników mają zwykle większe wartości od energii aktywacji rodników z innymi cząsteczkami lub rodnikami. Dlatego szybkość reakcji rozpadu jest mniejsza od szybkości reakcji rekombinacji rodników, zachodzących wskutek ich oddziaływania na inne rodniki lub cząsteczki. Jedynie w przypadku rodników wielkocząsteczkowych, których reaktywność z innymi cząsteczkami i rodnikami jest mniejsza, reakcja rozpadu może przebiegać ze znaczną szybkością.

Reakcja izomeryzacji rodników polega na wewnątrzcząsteczkowym przemieszczaniu się atomu wodoru. Reakcja ta jest możliwa jedynie przez pośrednie utworzenie połączeń cyklicznych (3-, 4-, 5- lub 6-członowych) jako produktów pośrednich. Najmniejsze wartości energii aktywacji mają te reakcje izomeryzacji rodników, dla których jest możliwe utworzenie pięcio- i sześcioczłonowych cyklicznych produktów pośrednich. Z tego względu reakcji izomeryzacji mogą ulegać rodniki węglowodorów mające 5 i więcej atomów węgla w łańcuchu. W przypadku rodników o mniejszej liczbie atomów węgla wartość energii aktywacji reakcji izomeryzacji jest większa od wartości energii aktywacji innych możliwych reakcji i oczywiście szybkość tej reakcji jest znikoma w porównaniu z szybkością innych reakcji.

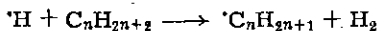
Rodniki ulegają szczególnie łatwo i z dużą szybkością reakcjom rekombinacji i dysproporcjonowania



Energia aktywacji tych reakcji jest bliska lub równa zero, co oznacza, że ich szybkość jest praktycznie równa liczbie wzajemnych zderzeń rodników.

Szczególnie interesujące z punktu widzenia chemizmu reakcji procesów wodorowych są reakcje rodnika wodorowego. Rodnik ten jest bardzo reaktywny ze względu na znaczny udział energii wiązania H—H i C—H w ciepłe reakcji przebiegających z udziałem tego rodnika. Rod-

nik wodorowy reaguje z cząsteczkami węglowodorów parafinowych, przy czym następuje oderwanie atomu wodoru i utworzenie rodnika alkilowego i cząsteczki wodoru

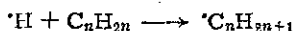
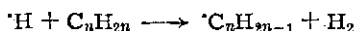


Ciepło tej reakcji jest równe

$$Q = E_{\text{H-H}} - E_{\text{C-H}} = 435,8 - E_{\text{C-H}}$$

Wartość ciepła reakcji jest tym większa, im mniejsza jest wartość energii wiązania C—H w cząsteczce węglowodoru parafinowego. Energia wiązań C—H wynosi od 135,8 kJ/mol w cząsteczce metanu do ok. 310 kJ/mol w przypadku wiązania C—H przy trzeciorzędowym atomie węgla. Stąd wartość energii aktywacji reakcji rodnika wodorowego z cząsteczką węglowodoru parafinowego (obliczona na podstawie reguły Polanyi-Siemionowa) wynosi od 0 do ok. 55 kJ/mol.

Z cząsteczkami węglowodorów olefinowych rodnik wodorowy może reagować z oderwaniem atomu wodoru i utworzeniem rodnika olefinowego lub z przyłączeniem wodoru i utworzeniem rodnika alkilowego



Ciepło tych reakcji jest odpowiednio równe

$$Q = E_{\text{H-H}} - E_{\text{C-H}}$$

$$Q = E_{\text{C-H}} - E_{\text{H}}$$

W przypadku pierwszej reakcji oderwanie atomu wodoru nastąpi przy atomie węgla w położeniu β w stosunku do wiązania podwójnego. Jest to bowiem najslabsze wiązanie C—H w cząsteczce, którego energia wynosi 323 kJ/mol. Wartość ciepła tej reakcji jest zatem równa 113 kJ/mol, a energia aktywacji obliczona na podstawie reguły Polanyi-Siemionowa jest równa 20,5 kJ/mol. Jeżeli węglowodorem nienasyconym jest etylen, wtedy dla zajścia tej reakcji konieczne jest oderwanie atomu wodoru od atomu węgla związanego podwójnym wiązaniem. Energia wiązania C—H przy atomie węgla uczestniczącym w podwójnym wiązaniu jest równa energii dysocjacji wiązania w cząsteczce wodoru. Ciepło reakcji rodnika wodorowego z cząsteczką etylenu będzie zatem równe zero, a energia aktywacji tej reakcji wyniesie 48,2 kJ/mol. Ze względu na tę stosunkowo dużą wartość energii aktywacji reakcja ta będzie biec ze znacznie mniejszą szybkością niż reakcja rodnika wodorowego z węglowodorami nienasyconymi o większej liczbie atomów węgla. Wysoką wartość energii aktywacji ma reakcja rodnika wodorowego z pierścieniem aromatycznym. Energia wiązania C—H w pierścieniu aromatycznym jest równa ok. 427,4 kJ/mol. Ciepło reakcji rodnika wodorowego

z pierścieniem aromatycznym będzie równe 8,4 kJ/mol, co daje wartość energii aktywacji tej reakcji równą 46,1 kJ/mol.

Reakcja przyłączenia rodnika wodorowego do węglowodorów nienasyconych biegnie z efektem cieplnym równym różnicy energii utworzonego wiązania C—H i energii zerwanego wiązania π . Energia utworzonego wiązania C—H w zależności od budowy cząsteczki węglowodoru nienasyconego wynosi 356—411 kJ/mol. Średnia wartość energii wiązania π wynosi 239 kJ/mol. Stąd ciepło reakcji przyłączenia rodnika wodorowego wynosi 92—172 kJ/mol. Stosując regułę Polanyi-Siemionowa, z wartości tej można wyliczyć, że energia aktywacji tej reakcji wynosi 25—5,2 kJ/mol. Większe wartości energii aktywacji są charakterystyczne dla reakcji przyłączenia rodnika wodorowego do cząsteczek węglowodorów nienasyconych o większej liczbie atomów węgla, w których wiązanie podwójne znajduje się bliżej środka łańcucha węglowodorowego. W tym przypadku szybkość reakcji przyłączenia rodnika wodorowego jest porównywalna z szybkością reakcji oderwania atomu wodoru od cząsteczki przez rodnik wodorowy. W przypadku węglowodorów nienasyconych o małej liczbie atomów węgla (np. etylen) wartość energii aktywacji reakcji przyłączenia rodnika wodorowego jest kilkakrotnie mniejsza od energii aktywacji reakcji oderwania wodoru. Szybkość tej pierwszej reakcji jest zatem zdecydowanie większa.

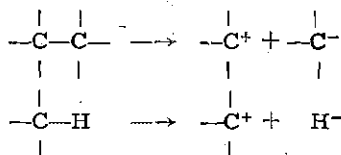
Szybkość reakcji przyłączenia rodnika wodorowego do pierścienia aromatycznego jest również znacznie większa od szybkości omówionej wyżej reakcji oderwania atomu wodoru od pierścienia. Wynika to z wysokiej wartości energii wiązania C—H w pierścieniu aromatycznym oraz ze stosunkowo małej wartości energii wiązania π .

Szybkość reakcji rodników wodorowych z rodnikami węglowodorowymi jest znacznie większa od szybkości ich wzajemnej rekombinacji. Fakt ten ma istotne znaczenie w przypadku reakcji rodnikowych prowadzonych w atmosferze wodoru, umożliwiając wykorzystanie wodoru do „stabilizacji” rodników. Przykładowo można podać, że wskutek znacznej szybkości reakcji rodników węglowodorowych z rodnikami wodorowymi w reakcjach hydrokrakowania lub hydroodsiarczania ciężkich surowców naftowych wydajność koksu jest znacznie mniejsza niż w przypadku reakcji krakowania tych surowców. Koks stanowi bowiem produkt wzajemnej rekombinacji rodników aromatycznych, a obecność wodoru i rodników wodorowych w środowisku reakcji w znacznym stopniu hamuje ten proces, gdyż, jak wyżej uzasadniono, szybkość reakcji rodników wodorowych z rodnikami aromatycznymi jest znacznie większa od szybkości reakcji ich wzajemnej rekombinacji.

Reakcje rekombinacji rodników węglowodorowych z wodorem i rodnikami wodorowymi mają również istotne znaczenie w procesie pirolizy węglowodorów oraz w reakcji hydrodealkilowania węglowodorów alkiloaromatycznych (rozdz. VII).

5. REAKCJE JONÓW KARBONIOWYCH

Jony karboniowe powstają w wyniku heteropolarnej dysocjacji wiązań C—C lub C—H



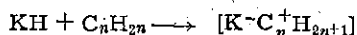
Ciepło tworzenia jonów karboniowych, a tym samym energia aktywacji reakcji heteropolarnej dysocjacji, jest bardzo duże. W tabl. III.3 podano wartości ciepła reakcji tworzenia jonów karboniowych obliczone na podstawie wartości potencjałów jonizacji odpowiednich rodników $R \rightarrow R^+ + e^-$ w fazie gazowej. Duże wartości energii wykluczają możliwość powstawania jonów karboniowych w fazie gazowej bez udziału katalizatorów. Powstanie jonów karboniowych jest możliwe jedynie w obecności katalizatorów kwaśnych, które wskutek oddziaływania solwatyzacyjnego lub adsorpcyjnego obniżają energię aktywacji reakcji prowadzących do utworzenia tych jonów.

Tablica III. 3. Ciepło reakcji tworzenia niektórych jonów karboniowych

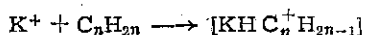
Jon karboniowy	Ciepło reakcji tworzenia kJ/mol	Jon karboniowy	Ciepło reakcji tworzenia, kJ/mol
H ⁺	1537,7	(CH ₃) ₂ CH CH ₃ ⁺	846,4
C ₂ H ₅ ⁺	1202,5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ⁺	844,1
CH ₂ =CH ⁺	1185,8	CH ₃ CH ₂ -CH ⁺ -CH ₃	812,9
CH ₃ ⁺	1097,8	(CH ₃) ₃ CCH ₃ ⁺	812,9
CH ₃ CH ₃ ⁺	955,3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ⁺	800,3
CH ₂ =CH CH ₂ ⁺	930,2	cyklo-C ₆ H ₁₁ ⁺	796,1
C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺	926,0	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CH ⁺ -CH ₃	754,2
[CH ₂ CH ₂ CH ₂] ⁺	917,6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH ⁺ -CH ₂ CH ₂ CH ₃	695,5
CH ₃ CH=CH CH ₃ ⁺	854,3	CH ₃ CH ₂ -C ⁺ -(CH ₃) ₂	683,0
cyklo-C ₆ H ₅ ⁺	854,8		

W reakcjach przemian węglowodorów przebiegających w procesach rafineryjnych bardzo istotne znaczenie mają reakcje jonowe prowadzone w obecności katalizatorów heterogenicznych. Powstanie jonów karboniowych na powierzchni katalizatora może nastąpić w wyniku protonodonorowego lub protonoakceptorowego oddziaływania katalizatorów na cząsteczkę węglowodoru.

Według mechanizmu protonodonorowego jony karboniowe powstają na centrach kwaśnych typu Brönsteda według reakcji



W reakcji tej następuje przyłączenie protonu wodorowego z centrów aktywnych katalizatora do zaadsorbowanej cząsteczki. Na centrach elektronoakceptorowych Lewisa jon karboniowy powstaje wskutek oderwania anionu wodorowego od cząsteczki węglowodoru



Ciepło tworzenia parafinowych jonów karboniowych maleje ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce węglowodoru wyjściowego (tabl. III.3). Szczególnie duże zmiany wartości tego ciepła obserwuje się w przypadku węglowodorów lekkich (C_1 — C_4). W przypadku węglowodorów parafinowych zawierających w łańcuchu więcej niż pięć atomów węgla ciepło tworzenia w mniejszym już stopniu zależy od wielkości jonu. Największe jest ciepło tworzenia pierwszorzędowych jonów karboniowych. Ciepło tworzenia drugorzędowych jonów karboniowych jest mniejsze, zwłaszcza gdy drugorzędowy atom węgla znajduje się w pobliżu środka łańcucha.

Ciepło tworzenia izoparafinowych jonów karboniowych również maleje w szeregu: jony pierwszorzędowe > jony drugorzędowe > jony trzeciorzędowe.

Szczególnie małe wartości ciepła tworzenia mają trzeciorzędowe jony karboniowe.

Ciepła tworzenia olefinowych i izoolefinowych jonów karboniowych są podobne do odpowiednich ciepł tworzenia parafinowych jonów karboniowych. Nieco większe wartości ciepła tworzenia mają jony karboniowe o ładunku zlokalizowanym na atomie węgla uczestniczącym w wiązaniu π .

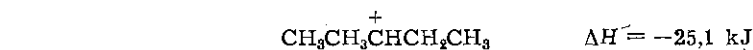
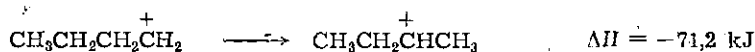
Efekt cieplny powstawania cykloparafinowych jonów karboniowych o liczbie atomów węgla w pierścieniu większej niż 5 jest również zbliżony do ciepła tworzenia odpowiednich jonów parafinowych. Natomiast bardzo duże wartości ciepła tworzenia mają jony cykloparafinowe C_4 i C_3 . Jony te nie powstają nawet w obecności bardzo aktywnych katalizatorów.

Jony karboniowe, w których ładunek zlokalizowany jest na aromatycznym atomie węgla, mają bardzo duże wartości ciepła tworzenia i stąd ich powstawanie jest mało prawdopodobne. Efekt cieplny tworzenia się jonów karboniowych alkiloaromatycznych, w których ładunek jest zlokalizowany w łańcuchu podstawnika, jest zbliżony do wartości ciepła tworzenia jonów parafinowych.

Jony karboniowe (podobnie jak rodniki) ulegają reakcjom izomerizacji i rozpadu oraz reagują z cząsteczkami obojętnymi. Ponieważ praktycznie jony karboniowe węglowodorów mogą istnieć jedynie na powierzchni katalizatora, zatem wszelkie przemiany tych jonów są możliwe tylko na tej powierzchni. Reaktywność jonów karboniowych zależy istotnie od rzędowości jonu i maleje w szeregu:

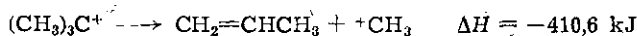
jon pierwszorzędowy > jon drugorzędowy > jon trzeciorzędowy

Najbardziej reaktywne są jony karboniowe pierwszorzędowe. Jony te z dużą szybkością ulegają reakcjom izomeryzacji z utworzeniem trzeciorzędowych jonów karboniowych. Reakcje izomeryzacji pierwszorzędowych jonów karboniowych są reakcjami egzotermicznymi. Poniżej podano przykładowe reakcje izomeryzacji różnych jonów karboniowych:



Najbardziej stabilnym jonem karboniowym jest jon trzeciorzędowy. Reakcja izomeryzacji jonów karboniowych ma bardzo istotne znaczenie w reakcjach katalitycznych przemian węglowodorów. Szybkość reakcji izomeryzacji jonów karboniowych jest znacznie większa od szybkości innych reakcji. Na przykład reakcji katalitycznego krakowania węglowodorów ulegają w zasadzie tylko produkty izomeryzacji jonów karboniowych. Dlatego produkty reakcji katalitycznych są bogate w węglowodory izoparafinowe.

Najmniejszym trzeciorzędowym jonem karboniowym jest jon izobutanu. Rozpad tego jonu jest reakcją silnie egzotermiczną

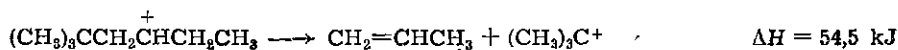
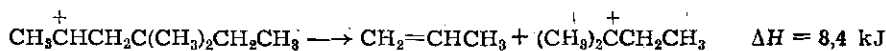


Przebieg tej reakcji w warunkach procesu krakingu jest mało prawdopodobny. Dlatego produkty katalitycznych reakcji węglowodorów zawierają małe ilości węglowodorów C_1 — C_3 , są natomiast bogate w izobutan, który stanowi końcowy produkt przemiany jonów karboniowych.

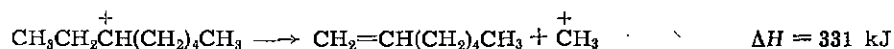
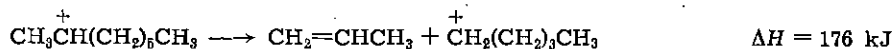
Reakcja rozpadu jonów karboniowych prowadzi do utworzenia węglowodoru olefinowego oraz jonu karboniowego o mniejszej liczbie atomów węgla



Efekt cieplny (zatem i szybkość reakcji rozpadu) zależy od rodzaju jonu karboniowego. Reakcji tej najłatwiej ulegają jony karboniowe węglowodorów izoparafinowych, z których otrzymuje się węglowodory nienasycone oraz trzeciorzędowe jony karboniowe

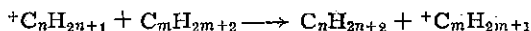


Reakcje rozpadu jonów *n*-parafinowych będą ze znacznie mniejszą wielkim dodatnim lub ujemnym efektem cieplnym. Żdecydowanie endotermiczne są natomiast reakcje rozpadu *n*-parafinowych jonów karboniowych

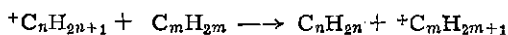


Reakcje rozpadu jonów *n*-parafinowych będą ze znacznie mniejszą szybkością niż reakcje rozpadu izoparafinowych jonów karboniowych. Reakcją konkurencyjną w stosunku do reakcji rozpadu jest reakcja izomeryzacji jonów *n*-parafinowych. Silnie endotermiczne są wszystkie reakcje jonów karboniowych w wyniku których powstają małe jony karboniowe C₁ lub C₂ (patrz np. trzecia z powyższych reakcji).

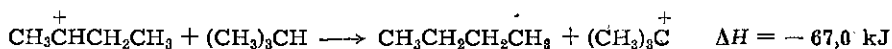
Na powierzchni katalizatorów jony karboniowe ulegają reakcjom z cząsteczkami węglowodorów parafinowych lub olefinowych. Reakcja polega na oderwaniu od cząsteczki anionu wodorowego, przy czym reagujący jon karboniowy ulega rekombinacji, a reagująca cząsteczka staje się jonem



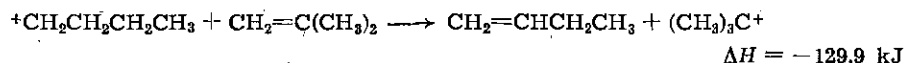
W przypadku węglowodorów olefinowych jest możliwa również reakcja, w której jon karboniowy oddaje proton cząsteczce węglowodoru nienasyconego



Z jonu karboniowego powstaje wówczas węglowódor nienasycony, a cząsteczka węglowodoru olefinowego staje się jonem karboniowym. Przyłączenie anionu wodorowego następuje szczególnie łatwo i z wydzielaniem ciepła w przypadku reakcji małych jonów karboniowych pierwszo- lub drugorzędowych z węglowodorami izoparafinowymi lub olefinowymi o małej masie cząsteczkowej



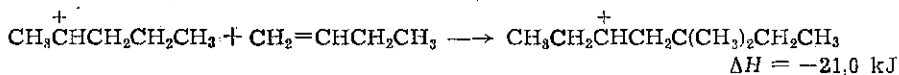
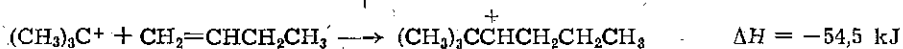
Znacznie łatwiej i z większym efektem cieplnym reagują jony karboniowe z węglowodorami nienasyconymi, oddając przy tym proton



Silnie egzotermiczna jest również reakcja przyłączenia jonów karboniowych do cząsteczek węglowodorów nienasyconych, szczególnie gdy w reakcji tej uczestniczy jon karboniowy o małej liczbie atomów węgla.

Prawdopodobieństwo istnienia w układzie reakcyjnym jonów karboniowych C_1 lub C_2 jest jednak znikome.

Reakcja przyłączenia jonów karboniowych o większej liczbie atomów węgla do węglowodorów olefinowych jest słabo egzotermiczna



Efekt cieplny tej reakcji jest znacznie mniejszy w porównaniu z efektem cieplnym reakcji przekazania protonu przez jon karboniowy. Prawdopodobieństwo reakcji przyłączenia jest z tego względu znacznie mniejsze od prawdopodobieństwa zajścia reakcji przekazania protonu.

Reakcja jonu karboniowego z cząsteczką wodoru jest silnie endotermiczna z powodu wysokiej energii wiązania atomów wodoru w cząsteczce. Z tego względu praktycznie nie obserwuje się oddziaływania wodoru cząsteczkowego na jony karboniowe. Jeżeli jednak katalizator kwaśny, na którym powstają jony karboniowe, ma aktywność uwodorniającą, wtedy jest możliwe wzajemne oddziaływanie chemisorbowanych jonów karboniowych z rodnikami wodorowymi



Szybkość tej reakcji oraz szybkości innych reakcji, jakim mogą ulegać jony karboniowe, zależą od względnej aktywności obu funkcji katalizatora: uwodorniającej i rozszczepiającej. W obecności katalizatorów o silnej aktywności rozszczepiającej a słabej aktywności uwodorniającej reagują z wodorem jedynie małe jony karboniowe lub produkty głębokich przemian jonów karboniowych, a więc cząsteczki węglowodorów nienasyconych. W tym przypadku produkty reakcji przemian węglowodorów są bogate w węglowodory nasycone o małej masie cząsteczkowej. Szybkość reakcji izomeryzacji jonów karboniowych jest bowiem znacznie większa od szybkości uwodornienia powstających pierwotnie dużych jonów karboniowych. Natomiast w obecności katalizatorów o silnej aktywności uwodorniającej a słabej kwasowości szybkość reakcji jonów karboniowych może być mniejsza od szybkości ich uwodornienia. W tym przypadku reakcji uwodornienia mogą ulegać powstałe pierwotnie duże jony karboniowe. Produkty reakcji będą zawierać węglowodory nasycone o większej liczbie atomów węgla. Zwykle jednak w obecności katalizatorów o silnej nawet aktywności uwodorniającej szybkość reakcji izomeryzacji jonów karboniowych jest większa od szybkości reakcji uwodornienia. Szybkość uwodornienia może być natomiast większa od szybkości rozpadu izoparafinowych jonów karboniowych. Ilustruje to przykład reakcji jonu karboniowego *n*-oktanu z wodorem, przebiegającej w

zeru i ich praktyczna realizacja jest z tego względu możliwa tylko w obecności odpowiednich katalizatorów. Znikoma szybkość tych reakcji jest wynikiem wysokich wartości energii aktywacji, które wynikają z faktu, że energia wiązań atomów wodoru w jego cząsteczce jest bardzo duża. Dlatego reakcje wodoru cząsteczkowego z węglowodorów są możliwe tylko w obecności katalizatorów o aktywności uwodorniającej.

Przyłączenie wodoru do cząsteczek węglowodorów nienasyconych jest również możliwe bez udziału katalizatorów, jeżeli w środowisku reakcji jest obecny aktywny wodór atomowy. Źródłem atomów (rodników) wodoru mogą być reakcje termicznego odwodornienia węglowodorów, jak np. reakcje zachodzące w procesie koksowania. Przykładem takiego uwodornienia jest proces autostabilizacji produktów pirolizy, który polega na uwodornieniu węglowodorów olefinowych wodorem atomowym uwolnionym w procesie koksowania wielkocząsteczkowych, niestabilnych składników surowca.

Uwodornienie węglowodorów nienasyconych jest możliwe również bez zewnętrznego źródła wodoru przez przeniesienie wodoru między reagującymi cząsteczkami. Reakcja ta biegnie w obecności katalizatorów uwodorniających. Jako produkt reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów odwodornienia i uwodornienia o cząsteczkach wchodzących w skład surowca.

Uwodornienie cząstek wzbudzonych (jony karboniowe i rodniki) jest możliwe zarówno w reakcji z wodorem cząsteczkowym, jak i innymi donorami wodoru. Z uwagi na małe wartości energii aktywacji reakcje te nie wymagają w zasadzie obecności katalizatorów, jeżeli oczywiście powstanie cząstki w stanie wzbudzonym nie jest reakcją katalityczną. O czasie trwania cząstek w stanie wzbudzonym decyduje stosunek szybkości reakcji uwodornienia oraz reakcji przejścia cząstki ze stanu wzbudzonego w stan podstawowy. Z tego względu w przypadku reakcji uwodornienia jonów lub rodnika, szybkość reakcji jest tym większa, im dłuższy jest czas trwania tych cząstek w stanie wzbudzonym oraz im większe jest stężenie wodoru. Uwodornienie jonów karboniowych, które istnieją tylko na powierzchni katalizatora, jest możliwe jedynie wówczas, gdy na powierzchni katalizatora znajduje się wodór, a więc w przypadku zastosowania katalizatorów dwufunkcyjnych.

Reakcja uwodornienia rodników biegnie z dużą szybkością bez udziału katalizatorów zarówno w obecności wodoru cząsteczkowego, jak i innych donorów wodoru. Na szybkość tej reakcji decydujący wpływ ma stężenie wodoru w środowisku reakcji.

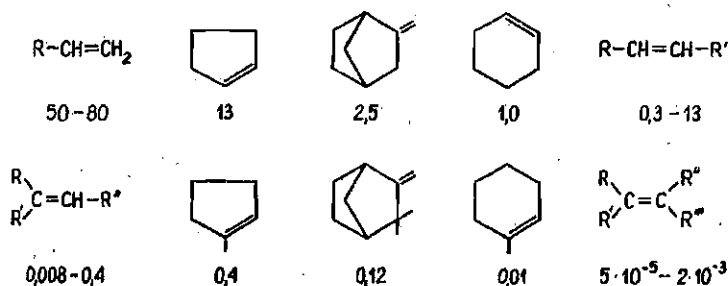
Dobór warunków reakcji uwodornienia węglowodorów jest istotnie uzależniony od rodzaju zastosowanego katalizatora. W obecności aktywnych katalizatorów metalicznych (nikiel, pallad, platyna) reakcja uwodornienia biegnie z zadowalającą szybkością w niskiej temperaturze (nawet ok. -100°C) i pod małym ciśnieniem wodoru. Aktywność uwodornia-

jąca katalizatorów tlenkowych i siarczkowych (tlenki i siarczki niklu, molibdenu, kobaltu i in.) jest znacznie mniejsza od aktywności katalizatorów metalicznych. Aby uzyskać wobec tych katalizatorów praktycznie zadowalającą szybkość reakcji, należy zatem prowadzić ją w wyższej temperaturze (200—400°C). Wraz ze wzrostem temperatury równowaga reakcji przesuwą się jednak w kierunku reakcji odwodornienia. Konieczne jest zatem zastosowanie wyższego ciśnienia wodoru.

b. Uwodornienie węglowodorów olefinowych

Przyłączenie wodoru do podwójnego wiązania w alkenach i cykloalkenach jest reakcją, która biegnie z dużą szybkością w obecności katalizatorów uwodorniających. Stosując katalizatory metaliczne, reakcję tę można prowadzić w fazie ciekłej, w temperaturze otoczenia, w obecności wodoru cząsteczkowego i pod ciśnieniem atmosferycznym. W obecności katalizatorów tlenkowych szybkość uwodornienia węglowodorów olefinowych w tych warunkach jest zwykle mniejsza od potrzebnej w procesach przemysłowych. Dlatego w obecności tych katalizatorów reakcje należy prowadzić w temperaturze wyższej od 200°C, w fazie gazowej i pod ciśnieniem wodoru wynoszącym kilka megapaskali.

Reaktywność podwójnego wiązania w reakcji uwodornienia określa reguła Lebediewa. Zgodnie z nią szybkość reakcji przyłączenia wodoru do podwójnego wiązania jest odwrotnie proporcjonalna do ilości podstawników przy atomach węgla połączonych tym wiązaniem. Reguła ta jest dobrze spełniana w przypadku reakcji uwodornienia alkenów. W przypadku cykloalkenów istotny wpływ na szybkość reakcji uwodornienia mają nie tylko podstawniki przy atomach węgla związanych podwójnym wiązaniem, lecz także wielkość pierścienia oraz charakter chemiczny podstawników w pierścieniu. Według danych Muriela względne szybkości uwodornienia różnych węglowodorów olefinowych (reakcje prowadzone w fazie ciekłej, w obecności katalizatora platynowego i w temp. 20°C) są następujące (szybkość uwodornienia cykloheksenu przyjęto za 1):



W podwyższonej temperaturze i w fazie gazowej szybkość reakcji szybko rośnie ze wzrostem temperatury, przy czym różnice względnej reaktywności węglowodorów olefinowych o różnej budowie są mniejsze. Na przykład według danych Lebediewa stosunek szybkości reakcji uwodornienia cyklopentanu i cykloheksenu w obecności katalizatora platynowego w fazie ciekłej wynosi 13. Przy prowadzeniu tych samych reakcji w fazie parowej w temp. 150°C wartość tego stosunku wynosi tylko 1,1.

Reakcja uwodornienia węglowodorów olefinowych w niskiej temperaturze, w fazie ciekłej jest reakcją rzędu zerowego w stosunku do stężenia węglowodorów oraz pierwszego rzędu w odniesieniu do stężenia wodoru. Reakcja uwodornienia olefin prowadzona w wyższej temperaturze, w fazie gazowej i w obecności katalizatorów tlenkowych lub siarczkowych jest reakcją pierwszego rzędu zarówno w stosunku do stężenia węglowodorów olefinowych, jak i do stężenia wodoru.

Energia aktywacji reakcji uwodornienia węglowodorów olefinowych na katalizatorach metalicznych (nikiel, pallad lub platyna) ma wartość 4,2—8,4 kJ/mol. Reakcje uwodornienia węglowodorów olefinowych towarzyszą reakcje dyslokacji podwójnego wiązania oraz reakcje izomeryzacji *cis*, *trans*. Migracja podwójnego wiązania wewnątrz cząsteczki może być reakcją konkurencyjną w stosunku do reakcji uwodornienia, szczególnie w przypadku reakcji prowadzonych w fazie gazowej pod małym ciśnieniem wodoru. Jeżeli w wyniku reakcji uwodornienia węglowodorów olefinowych mogą powstać izomery *cis* i *trans*, to z reguły preferowane jest powstawanie izomeru *cis*. Od reguły tej istnieje jednak wiele wyjątków.

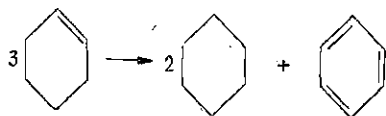
Jeśli prowadzi się reakcję uwodornienia węglowodorów olefinowych w wyższej temperaturze (szczególnie w obecności dwufunkcyjnych katalizatorów siarczkowych), to jest możliwa również reakcja izomeryzacji strukturalnej alkenów lub cykloalkenów. Szybkość izomeryzacji alkenów jest znaczna dopiero w temperaturze ok. 400°C. Cykloalkeny ulegają reakcji izomeryzacji znacznie łatwiej. Na przykład prowadząc reakcję uwodornienia cykloheksenu w obecności siarczków wolframu, molibdenu lub niklu już w temp. 200°C uzyskuje się znaczną zawartość metylocyklopentanu w produktach reakcji.

Uwodornienie węglowodorów dienowych jest reakcją dwustopniową. Najpierw uwodornieniu ulega jedno z wiązań podwójnych i w efekcie jako produkt pośredni tworzą się węglowodory olefinowe, które ulegają następnie uwodornieniu do węglowodorów parafinowych. W przypadku niesprzężonych węglowodorów dienowych, szybkość i kolejność uwodornienia poszczególnych wiązań podwójnych w cząsteczce jest zgodna z regułą Lebediewa. Najpierw ulegają uwodornieniu wiązania podwójne łączące atomy węgla, przy których nie występują podstawniki. Jeżeli w cząsteczce dienu charakter poszczególnych wiązań podwójnych

jest zróżnicowany pod względem liczby i rodzaju podstawników, to selektywność uwodornienia pierwszego wiązania podwójnego jest bardzo duża. W takim przypadku można selektywnie prowadzić reakcje owodornienia dienów, uzyskując jako produkt reakcji węglowodory olefinowe.

Bardzo selektywna jest reakcja uwodornienia pierwszego wiązania podwójnego w węglowodorach o sprzężonych wiązaniach podwójnych. W reakcji tej pierwszy etap polegający na uwodornieniu dienu do węglowodorów olefinowych jest bardzo wyraźny. W obecności katalizatorów uwodorniających możliwa jest np. całkowita przemiana butadienu w buten. Jeżeli sprzężone wiązania podwójne w cząsteczce dienów zawierają podstawniki, szybkość uwodornienia danego wiązania jest zgodna z regułą Lebediewa. Selektwność uwodornienia pierwszego wiązania podwójnego w cząsteczkach dienów, w stosunku do reakcji całkowitego uwodornienia tych węglowodorów, wzrasta wraz ze wzrostem temperatury reakcji, a maleje ze wzrostem ciśnienia cząstkowego wodoru. Szczególnie dużą selektywność uwodornienia dienów do olefin (np. w reakcji uwodornienia butadienu do butenu) uzyskuje się prowadząc reakcję w obecności katalizatorów metalicznych o umiarkowanej aktywności uwodorniającej (kobalt, miedź lub żelazo).

W obecności katalizatorów uwodorniających możliwa jest reakcja dysproporcjonowania cykloalkenów

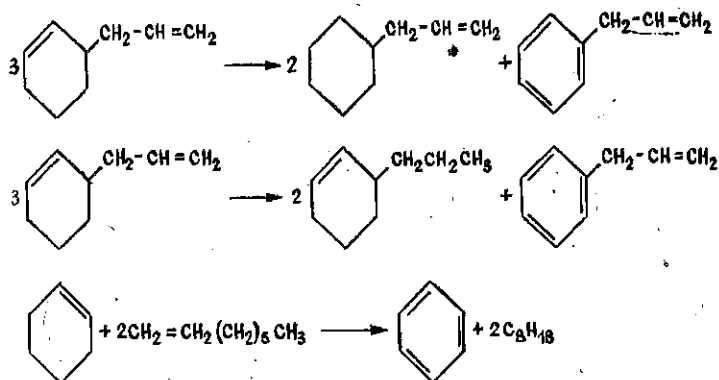


Reakcja ta umożliwia uwodornienie cykloolefin bez udziału zewnętrznego źródła wodoru, tzn. z wykorzystaniem wodoru wewnętrznego, powstającego w wyniku odwodornienia cząsteczek cykloolefin z utworzeniem węglowodorów aromatycznych. Reakcja ta w obecności katalizatorów metalicznych biegnie ze znaczną wydajnością już w temperaturze pokojowej. Mechanizm tej reakcji polega na autokatalitycznym oddziaływaniu podwójnego wiązania na atomy wodoru w cząsteczce węglowodorów cykloolefinowych. Energia aktywacji reakcji dysproporcjonowania cykloheksenu w obecności katalizatora palladowego, w temp. 60–70°C wynosi 42–136 kJ/mol, w zależności od ciśnienia cząstkowego wodoru i stanu aktywności katalizatora.

Reakcji dysproporcjonowania ulegają również podstawione cykloalkeny oraz mieszaniny złożone z cykloalkenów i alkenów łańcuchowych. Reakcji dysproporcjonowania nie ulegają cykloalkeny pięcioczłonowe.

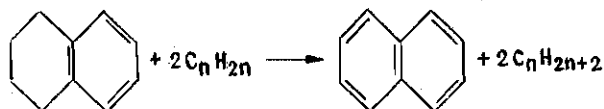
Mechanizm dysproporcjonowania wodoru między cząsteczkami cykloalkenów wyjaśnił A.A. Bałandin. W niskiej temperaturze nie jest oczywiście możliwe odwodornienie cykloheksenów. W cząsteczkach tych

węglowodorów zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora następuje jedynie osłabienie wiązań C—H. Pod wpływem polaryzującego oddziaływania wiązania π możliwe jest jednak przeniesienie wodoru między poszczególnymi cząsteczkami zaadsorbowanymi na powierzchni katalizatora



W stanie równowagi na powierzchni katalizatora istnieją cząsteczki cykloheksanu, cykloheksenu, cykloheksadienu i benzenu. Ze względu na obecność wiązań π cząsteczki cykloheksanu i cykloheksadienu są silnie zaadsorbowane na powierzchni katalizatora. W warunkach reakcji desorpcji ulegają jedynie cząsteczki cykloheksanu i benzenu, uwalniając centra aktywne na powierzchni katalizatora i tym samym umożliwiając dalszy przebieg reakcji.

W obecności węglowodorów cykloparafinowych, a szczególnie hydroaromatycznych, w wyższej temperaturze możliwa jest reakcja donorowodorowego uwodornienia węglowodorów olefinowych



Istota tej reakcji polega na termicznym lub katalitycznym odwodornieniu węglowodorów cykloparafinowych lub hydroaromatycznych. Uwolniony aktywny wodór atomowy jest wykorzystywany w reakcji uwodornienia olefin.

Źródłem wodoru w reakcji uwodornienia węglowodorów olefinowych może być również wodór powstały w wyniku koksowania części surowca w warunkach reakcji. Uwolniony wodór *in statu nascendi* w formie rodnikowej stanowi bardzo aktywny czynnik uwodorniający.

Reakcja uwodornienia węglowodorów olefinowych przez dysproporcjonowanie wodoru ma istotne znaczenie praktyczne w procesie autostabilizacji produktów krakingu termicznego i pirolizy surowców naftowych. Ciepłe produkty pirolizy zawierają 20—40% węglowodorów nienasyconych. Zawartość tych węglowodorów pogarsza jakość produktów,

uniemożliwiając ich wykorzystanie jako komponentów paliw silnikowych. Ponieważ produkty pirolizy zawierają jednocześnie pewne ilości węglowodorów naftenowych i naftenowo-aromatycznych o własnościach donorowodorowych oraz składniki koksotwórcze, można uwodornić węglowodory olefinowe zawarte w tych produktach poprzez reakcję dysproporcjonowania wodoru, bez dopływu wodoru z zewnątrz.

Badania nad procesem autostabilizacji produktów ciekłych pochodzących z procesów termicznej przeróbki surowców naftowych prowadzili m.in. R.G. Ismailow i współpracownicy. Pozwoliły one na opracowanie warunków procesu, w których następuje praktycznie zupełne uwodornienie węglowodorów olefinowych w wyniku reakcji dysproporcjonowania wodoru.

Reakcja katalitycznego uwodornienia węglowodorów olefinowych może być prowadzona w sposób selektywny w obecności węglowodorów aromatycznych. Fakt ten ma istotne znaczenie praktyczne w wielu procesach technologicznych (szczególnie w przemyśle naftowym).

Węglowodory olefinowe ulegają reakcji uwodornienia z szybkością znacznie większą niż węglowodory aromatyczne. Sелеktywne uwodornienie olefin w obecności węglowodorów aromatycznych jest możliwe jedynie w obecności katalizatorów metalicznych i z zastosowaniem niskiej temperatury reakcji. Zastosowanie mniej aktywnych katalizatorów tlenkowych lub siarczkowych wymaga utrzymywania wyższej temperatury reakcji, w której obok węglowodorów olefinowych następuje również uwodornienie węglowodorów aromatycznych. Zmniejsza to selektywność reakcji.

Wyniki reakcji uwodornienia mieszaniny zawierającej węglowodory olefinowe i benzen podano w tabl. III.4. Reakcja uwodornienia węglo-

Tablica III.4. Wyniki selektywnego uwodornienia mieszaniny węglowodorów olefinowych i benzenu (na podstawie danych R. G. Ismailowa)

Składniki, % wag.	Surowiec	Produkt
Benzen	22,4	25,3
Cykloheksen	23,6	—
Styren	29,9	—
Hekseny	24,1	—
Cykloheksan	—	20,1
Etylobenzen	—	30,0
Heksan	—	24,6

wodorów olefinowych w obecności benzenu jest zatem bardzo selektywna. Sелеktywne uwodornienie olefin w obecności węglowodorów aromatycznych jest szeroko wykorzystywane w różnych procesach wodorowych w przemyśle naftowym. Szczególnie istotne znaczenie ma hydrorefinacja produktów pochodzących z procesów termicznej przeróbki su-

rowców naftowych. Podczas tej hydrrafinacji następuje selektywnie uwodornienie niepożądanych składników (węglowodorów olefinowych) bez zmiany zawartości węglowodorów aromatycznych. Uzyskane hydrrafinaty mogą być stosowane jako komponenty paliw silnikowych bądź stanowić surowiec, z którego wydziela się węglowodory aromatyczne: benzen, toluen i ksyleny.

c. Uwodornienie węglowodorów aromatycznych

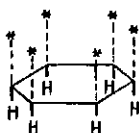
Przyłączenie wodoru do sprzężonych wiązań π w pierścieniu aromatycznym jest znacznie trudniejsze od uwodornienia wiązań podwójnych w węglowodorach olefinowych. Szybkość reakcji uwodornienia benzenu w temp. 20°C, w obecności katalizatora platynowego jest np. ok. $5 \cdot 10^4$ razy mniejsza od szybkości reakcji uwodornienia cykloheksenu w tych samych warunkach. Mniejsza szybkość uwodornienia węglowodorów aromatycznych jest wynikiem rezonansowego stanu wiązań π w cząsteczkach tych węglowodorów, który charakteryzuje się określoną wartością energii. Energia rezonansu stanowi próg energetyczny, który musi być pokonany przez reagujące cząsteczki w pierwszym etapie reakcji, tj. podczas przyłączenia pierwszych dwóch atomów wodoru. Przyłączenie dwóch atomów wodoru powoduje zanik rezonansowej struktury, powstaje stabilna cząsteczka cykloheksadienu. Przyłączenie dalszych atomów wodoru jest już typową reakcją uwodornienia olefin, która biegnie z dużą szybkością w obecności odpowiednich katalizatorów. Tak więc najwolniejszym etapem reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych jest przyłączenie pierwszych dwóch atomów wodoru do cząsteczki, prowadzące do likwidacji rezonansowego charakteru pozostałych wiązań podwójnych. Tym samym następuje zmiana charakteru chemicznego cząsteczki, która traci swój aromatyczny charakter.

Wartości energii rezonansu skondensowanych węglowodorów aromatycznych są niższe od wartości energii rezonansu pierścienia benzenowego (150 kJ/mol) i z tego względu szybkość reakcji uwodornienia pierwszego pierścienia w skondensowanych węglowodorach aromatycznych jest większa od szybkości reakcji uwodornienia benzenu.

Pomimo stosunkowo małej wartości szybkości reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych (w porównaniu z szybkością reakcji uwodornienia olefin) bezwzględne szybkości tych reakcji są na tyle wysokie, że można je prowadzić w obecności odpowiednich katalizatorów nawet w niskiej temperaturze. Szczególnie aktywne w reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych są katalizatory metaliczne — nikiel, pallad, platyna, w obecności których reakcję tę można prowadzić w fazie ciekłej lub w roztworze w temperaturze pokojowej. Zastosowanie tych katalizatorów jest jednak możliwe tylko w przypadku uwodornienia surowców aromatycznych, które nie zawierają zanieczyszczeń sta-

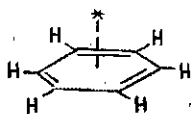
nowiących trucizny tych katalizatorów. Wyczerpujące uwodornienie węglowodorów aromatycznych jest możliwe również w obecności katalizatorów tlenkowych lub siarczkowych. Aktywność tych katalizatorów jest jednak znacznie mniejsza od aktywności katalizatorów metalicznych. Dlatego reakcja uwodornienia węglowodorów aromatycznych musi być prowadzona w wyższej temperaturze (200—450°C) pod ciśnieniem wodoru zwykle powyżej 10 MPa. Zaletą katalizatorów tlenkowych i siarczkowych jest ich odporność na zatrucia związkami siarki i azotu które stanowią trucizny katalizatorów metalicznych.

Pierwszą próbą wyjaśnienia mechanizmu katalitycznej reakcji uwodornienia pierścienia aromatycznego była teoria multipletowa opracowana przez A.A. Bałandina. Teoria ta zakłada sekstetową adsorpcję benzenu na centrach aktywnych katalizatora

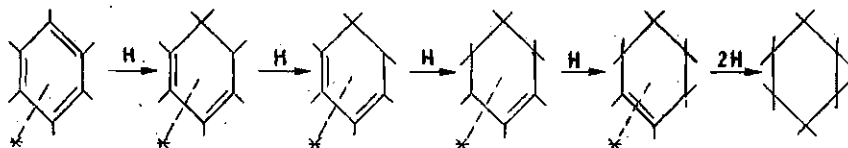


Układ centrów aktywnych na powierzchni większości katalizatorów uwodorniających pozwalał na założenie takiego modelu adsorpcji. Jednak z uwagi na rezonansowy charakter wiązań podwójnych oraz konkurencyjną chemisorpcję wodoru na centrach aktywnych w świetle współczesnych poglądów należy uznać, że adsorpcja sekstetowa pierścienia aromatycznego na powierzchni katalizatora jest mało prawdopodobna. Ponadto reakcja uwodornienia węglowodorów aromatycznych może być prowadzona również w obecności katalizatorów, których budowa krystaliczna i układ geometrycznych centrów aktywnych na powierzchni wykluczają możliwość adsorpcji sekstetowej.

Mechanizm reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych tłumaczy się obecnie w oparciu o teorię związków kompleksowych. Zgodnie z tą teorią zakłada się chemisorpcję pierścienia aromatycznego na powierzchni katalizatora poprzez utworzenie kompleksowego wiązania π z centrum aktywnym



Przyłączenie pierwszych dwóch atomów wodoru powoduje znaczne obniżenie energii rezonansu pierścienia aromatycznego, obniżające w związku z tym energię aktywacji reakcji przyłączenia dalszych atomów wodoru — aż do utworzenia pierścienia cykloparafinowego. Mechanizm reakcji uwodornienia benzenu jest następujący:



Najwolniejszym etapem reakcji jest przyłączenie pierwszego atomu wodoru do chemisorbowanej cząsteczki benzenu. Dalsze etapy reakcji uwodornienia będą ze znacznie większą szybkością. Dlatego w produktach uwodornienia benzenu praktycznie nie ma cykloheksenów, które stanowią produkt pośredni tej reakcji.

Uwodornienie benzenu w obecności katalizatorów tlenkowych lub siarczkowych z uwagi na ich mniejszą aktywność musi być prowadzone w wyższej temperaturze. W temperaturze tej ze znaczną szybkością będzie reakcja odwrotna (odwodornienie). Aby przesunąć równowagę reakcji i w kierunku tworzenia produktów uwodornienia, należy reakcję prowadzić pod dużym ciśnieniem wodoru. Reakcja uwodornienia benzenu może być np. prowadzona w temp. 300°C pod ciśnieniem wodoru nie mniejszym od 20,0 MPa, a w temp. 350°C konieczne jest zastosowanie ciśnienia 30,0 MPa.

Szybkość reakcji uwodornienia alkilobenzenu zależy od liczby podstawników. Wpływ rodzaju podstawników, a szczególnie liczby atomów węgla w łańcuchu podstawnika, jest mniej istotny. W obecności katalizatorów metalicznych szybkość reakcji uwodornienia alkilobenzenu jest mniejsza od szybkości reakcji uwodornienia benzenu i maleje wraz ze wzrostem liczby podstawników w pierścieniu. W reakcji prowadzonej w wyższej temperaturze pod wysokim ciśnieniem wodoru i w obecności katalizatorów tlenkowych i siarczkowych szybkość uwodornienia węglowodorów alkiloaromatycznych jest podobna do szybkości reakcji uwodornienia benzenu. Wyjątek stanowi siarczek wolframu. Na katalizatorze tym szybkość uwodornienia alkilobenzenu jest znacznie wyższa od szybkości uwodornienia benzenu. Względna szybkość reakcji uwodornienia alkilobenzenu w stosunku do benzenu można w przybliżeniu określić na podstawie zależności podanych przez Łozowoja:

$$\begin{aligned} \text{dla katalizatorów metalicznych: } & V_{AB} = V_B^{2-n} \\ \text{dla siarczku wolframu: } & V_{AB} = V_B^{(n-1,3)} \end{aligned}$$

V_{AB} i V_B — szybkość reakcji uwodornienia alkilobenzenu i benzenu,
 n — liczba podstawników alkilowych w pierścieniu.

W tabelicy III.5 podano względne szybkości reakcji uwodornienia kilku węglowodorów alkiloaromatycznych w stosunku do przyjętej za 1 szybkości uwodornienia benzenu.

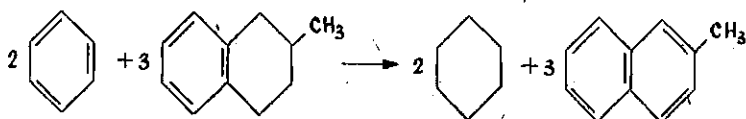
Szybkość reakcji uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych zależy od stopnia i rodzaju kondensacji, oraz głębokości

Tablica III.5. Względne szybkości reakcji uwodornienia węglowodorów alkiloaromatycznych

Surowiec	Produkt	Katalizator			
		Pt	Ni	MoS ₂	WS ₂
Benzen	cykloheksan	1	1	1	1
Toluen	metylocykloheksan	0,62	0,50	0,99	2,3
o-ksylen	1,2-dwumetylocykloheksan	0,32	0,24	—	—
m-ksylen	1,3-dwumetylocykloheksan	0,49	0,23	1,10	3,3
p-ksylen	1,4-dwumetylocykloheksan	0,65	0,31	—	—
Etylobenzen	etylocykloheksan	—	0,43	0,78	1,3
1,3,5-Trójmetylobenzen	1,3,5-trójmetylocykloheksan	0,58	0,1	1,11	4,3
Izopropylobenzen	izopropylocykloheksan	0,33	—	—	—
1,2,3,4-czterometylobenzen	1,2,3,4-czterometylocykloheksan	0,1	—	—	—
Pięciometylobenzen	pięciometylocykloheksan	0,04	0,05	0,92	6,06
Sześciometylobenzen	sześciometylocykloheksan	0,02	0	—	1,5

uwodornienia. Uwodornienie pierwszego pierścienia w cząsteczce skondensowanych węglowodorów aromatycznych z reguły biegnie z szybkością większą od szybkości uwodornienia benzenu. Przyłączenie wodoru do dalszych pierścieni jest reakcją znacznie wolniejszą. Szybkość reakcji wyczerpującego uwodornienia trójpierścieniowych skondensowanych węglowodorów aromatycznych jest znacznie mniejsza od szybkości uwodornienia benzenu. Natomiast wyczerpujące uwodornienie węglowodorów aromatycznych zawierających cztery i więcej skondensowanych pierścieni jest bardzo trudne. Reakcja ta jest możliwa jedynie pod wysokim ciśnieniem cząstkowym wodoru (rzędu 50 MPa) i w temperaturze poniżej 300°C. W procesach przeróbki ropy naftowej reakcja wyczerpującego uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych nie ma praktycznego zastosowania. W procesie hydrokrakingu reakcją kierunkową jest wprawdzie reakcja uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych, ale tylko częściowego z następnym hydrokrakowaniem utworzonych połączeń hydroaromatycznych.

Reakcja uwodornienia węglowodorów aromatycznych może być prowadzona bez zewnętrznego źródła wodoru. Znany jest przykład reakcji uwodornienia benzenu w mieszaninie z metyloctetraliną. Źródłem wodoru jest wodór powstały w wyniku uwodornienia metyloctetraliny. Reakcję prowadzi się w obecności katalizatora platynowego, w temp. 350°C:



Donorowodorowe własności węglowodorów hydroaromatycznych zawartych we frakcjach pochodzących z przeróbki ropy naftowej są wykorzystywane w reakcjach krakowania i hydrokrakowania destylatów i pozostałości ropnych. Reakcje krakowania ciężkich składników pozostałości ropnych biegną według mechanizmu rodnikowego. Obecność w śro-

dowisku reakcji węglowodorów o własnościach donorowodorowych zwiększa szybkość reakcji rekombinacji rodników przez przyłączenie aktywnego wodoru powstającego w wyniku reakcji odwodornienia węglowodorów hydroaromatycznych.

7. HYDROKRADOWANIE WĘGLOWODORÓW

a. Uwagi ogólne

W ogólnym ujęciu na reakcje hydrokradowania składają się dwie następujące reakcje: kradowania węglowodorów i reakcja uwodornienia powstałych produktów kradowania. W przypadku węglowodorów parafinowych reakcję hydrokradowania można zapisać ogólnie następującym równaniem:



W zależności od warunków reakcji a szczególnie od rodzaju stosowanych katalizatorów można wyróżnić trzy rodzaje reakcji hydrokradowania węglowodorów:

1. Hydrokradowanie węglowodorów w obecności katalizatorów metalicznych (ruten, platyna lub nikiel). Na katalizatorach tych reakcja hydrokradowania węglowodorów biegnie według mechanizmu rodnikowego. Produkt kradowania cząsteczek pozostaje w postaci chemisorpcyjnego kompleksu na powierzchni katalizatora. Kompleks ten jest uwodorniany do nasyconych produktów reakcji. Według tego mechanizmu bieżą uboczne reakcje hydrokradowania w warunkach procesu reformingu.

2. Hydrokradowanie węglowodorów w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych charakteryzujących się przewagą aktywności uwodorniającej. W obecności tych katalizatorów reakcja kradowania węglowodorów biegnie według mechanizmu jonowego. Z uwagi na silną aktywność uwodorniającą katalizatora nie jest przy tym możliwa głęboka przemiana jonów karboniowych. Taki mechanizm reakcji ogranicza głębokość procesu hydrokradowania.

3. Hydrokradowanie w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych o silnych własnościach rozszczepiających. Wobec silnej aktywności rozszczepiającej katalizatora utworzone jony karboniowe ulegają głębiej przemianie do produktów o mniejszej masie cząsteczkowej. Te produkty ulegają uwodornieniu tworząc węglowodory nasycone będące produktami hydrokradowania.

Poza nielicznymi przypadkami, reakcji hydrokradowania poddaje się mieszaniny węglowodorów parafinowych, cykloparafinowych i aromatycznych o znacznej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Ponieważ w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych reakcję hydrokradowania pro-

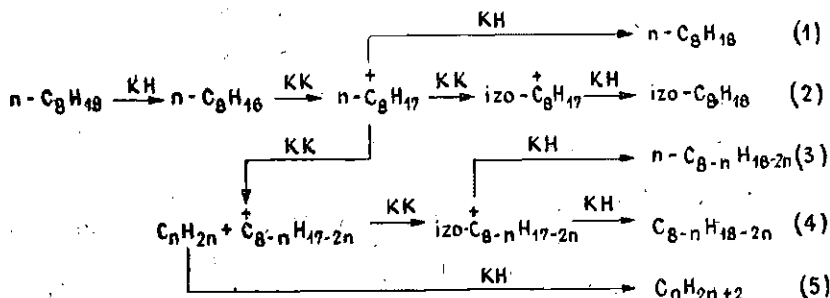
wadzi się zwykle w temperaturze ok. 400°C, zatem tej kierunkowej reakcji towarzyszy zwykle wiele reakcji ubocznych. Sprawia to, że proces hydrokrakingu pod względem chemicznym jest bardzo złożony, szczególnie w realizacji przemysłowej, gdy surowcem są frakcje naftowe będące wieloskładnikowymi mieszaninami różnych węglowodorów.

b. Hydrokrakowanie węglowodorów parafinowych

Reakcja hydrokrakowania węglowodorów parafinowych w obecności katalizatorów metalicznych jest jedną z reakcji ubocznych w procesie reformingu. Wysoką aktywność w reakcji hydrokrakowania węglowodorów parafinowych mają katalizatory niklowe i platynowe. Mechanizm i selektywność tej reakcji w obecności każdego z tych dwóch katalizatorów są jednak odmienne. W obecności katalizatorów niklowych przeważa reakcja wiązań znajdujących się w pobliżu obu końców łańcucha parafinowego. Produkty reakcji są bogate w lekkie węglowodory gazowe C₁—C₃. Na katalizatorach platynowych reakcja hydrokrakowania jest mniej selektywna. W produktach reakcji znajdują się wszystkie węglowodory, jakie mogą powstać w wyniku krakowania cząsteczki.

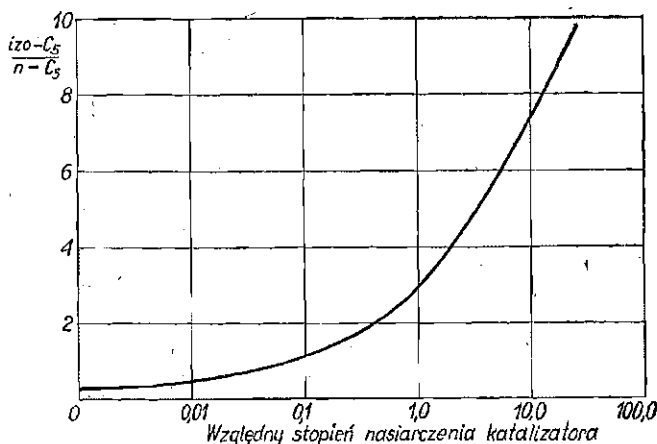
Reaktywność wiązań C—C w reakcji hydrokrakowania na katalizatorach metalicznych jest największa w przypadku pierwszorzędowych atomów węgla, a najmniejsza w przypadku trzeciorzędowych.

W obecności katalizatorów dwufunkcyjnych mechanizm reakcji hydrokrakowania zależy od względnej aktywności funkcji uwodorniającej i rozszczepiającej katalizatora. Ilustruje to schemat reakcji hydrokrakowania oktanu w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych (KH — katalizator o przewadze aktywności uwodorniającej, KK — o przewadze aktywności rozszczepiającej):



Na katalizatorze o przewadze funkcji uwodorniającej stopień przemiany *n*-oktanu na produkty o mniejszej masie cząsteczkowej jest nieznaczny. Podstawową reakcją jest reakcja izomeryzacji jonu karboniowego *n*-oktanu (produkty 1 i 2). W obecności katalizatorów rozszczepiających dominuje reakcja krakowania jonu karboniowego do produktów o mniejszej ma-

się cząsteczkowej, które następnie ulegają reakcji uwodornienia. Tak więc produkty reakcji hydrokrakowania są bogate w węglowodory izoparafinowe (produkty 3, 4 i 5).



Rys. III.1. Zależność stosunku zawartości izo- C₅/n-C₅ w produktach hydrokrakingu n-dekanu od stopnia nasiarczenia katalizatora niklowego (wg R.Z. Magavila)

Istotne znaczenie funkcji rozszczepiającej katalizatora w reakcji hydrokrakowania przedstawiono na rys. III.1, na którym pokazano zależność stosunku izopentanu do n-pentanu w produktach reakcji hydrokrakingu n-dekanu od stopnia nasiarczenia katalizatora niklowego. W miarę nasiarczenia powstaje siarczek niklu, który stanowi katalizator dwufunkcyjny. Jak widać z rysunku, wraz ze wzrostem nasiarczenia katalizatora stosunek izo-C₅/n-C₅ wzrasta wielokrotnie.

W reakcji hydrokrakowania węglowodorów parafinowych szybkość reakcji tworzenia jonów karbonyowych zależy bezpośrednio od funkcji uwodorniającej katalizatora. Powstanie jonu karbonyowego jest szczególnie łatwe w przypadku węglowodorów olefinowych. Węglowodory te powstają na powierzchni katalizatora z węglowodorów parafinowych jako produkt reakcji ich odwodornienia na centrach uwodorniających katalizatora. Reakcja ta umożliwia następnie powstawanie odpowiednich jonów karbonyowych. W obecności katalizatorów o silnej aktywności rozszczepiającej, lecz pozbawionych funkcji uwodorniającej, szybkość reakcji hydrokrakowania węglowodorów parafinowych jest w typowych warunkach znikoma z uwagi na małą szybkość tworzenia się jonów karbonyowych. Jedynie w obecności katalizatora dwufunkcyjnego efektywność reakcji hydrokrakowania jest znaczna.

Reaktywność węglowodorów parafinowych w reakcji hydrokrakowania zależy od długości łańcucha. Węglowodory o małej liczbie atomów węgla w łańcuchu ulegają reakcji hydrokrakowania dość opornie. Szybkość reakcji hydrokrakowania n-butanu jest np. ponad 100-krotnie

mniejsza od szybkości reakcji hydrokrakowania *n*-heksanu. Wyższe węglowodory parafinowe (np. zawarte w destylatach naftowych) ulegają reakcji hydrokrakowania ze znaczną szybkością. Dzięki temu reakcja hydrokrakowania tych węglowodorów może być prowadzona w temperaturze znacznie niższej od temperatury reakcji katalitycznego krakowania surowców parafinowych. Możliwość prowadzenia reakcji w niższej temperaturze stanowi w procesie hydrokrakingu istotną zaletę, gdyż umożliwia bardziej selektywny przebieg reakcji, tj. z małą wydajnością niepożądanych produktów (lekkich węglowodorów gazowych i koksu).

Mechanizm przemiany węglowodorów parafinowych oraz izoparafinowych jest zgodny z mechanizmem przemian odpowiednich jonów karboniowych (p. III.5).

W temperaturze reakcji wyższej od 400°C ciężkie węglowodory parafinowe w warunkach procesu hydrokrakingu mogą ulegać reakcji krakowania termicznego według mechanizmu rodnikowego. Jest ona niepożądana, gdyż powoduje wzrost wydajności węglowodorów gazowych oraz koksu.

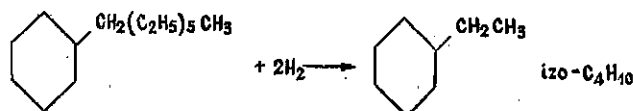
c. Hydrokrakowanie węglowodorów cykloparafinowych

W obecności katalizatorów metalicznych węglowodory cykloparafinowe (naftenowe) ulegają reakcji hydrokrakowania dość opornie. Jedynie hydrokrakowanie węglowodorów naftenowych mających pierścienie trój-, cztero- i pięcioczłonowe przebiega ze znaczną szybkością.

W obecności typowych katalizatorów dwufunkcyjnych i w umiarkowanej temperaturze reakcji pierścień naftenowy nie ulega reakcji hydrokrakowania. Na przykład cykloheksan w typowych warunkach procesu hydrokrakingu nie ulega tej reakcji, możliwa jest jedynie reakcja jego izomeryzacji

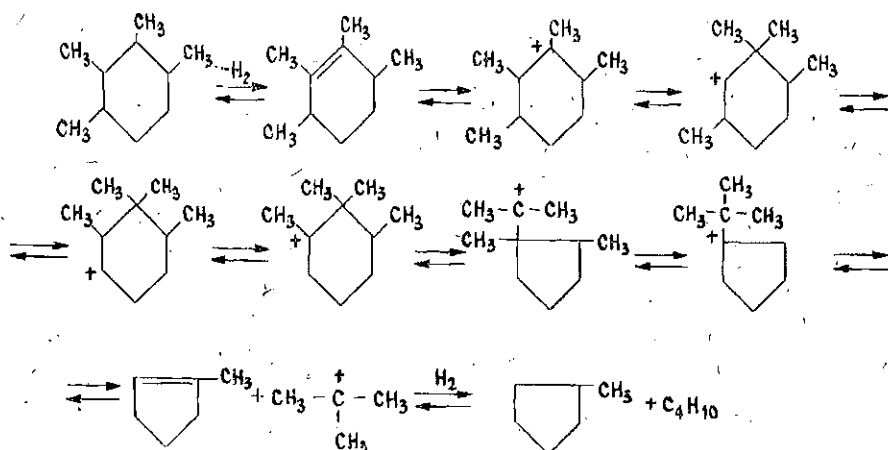


Węglowodory cykloparafinowe z długimi podstawnikami parafinowymi ulegają reakcji hydrokrakowania przez odszczepienie łańcucha. Produktami reakcji są węglowodory parafinowe oraz alkilonafteny z krótkim podstawnikiem alkilowym.



Bardzo charakterystyczna jest reakcja hydrokrakowania alkilocykloheksanów zawierających więcej niż 10 atomów węgla w cząsteczce. W zasadzie niezależnie od struktury tych węglowodorów reakcja hydrokrakowania biegnie w umiarkowanej temperaturze bardzo selektywnie.

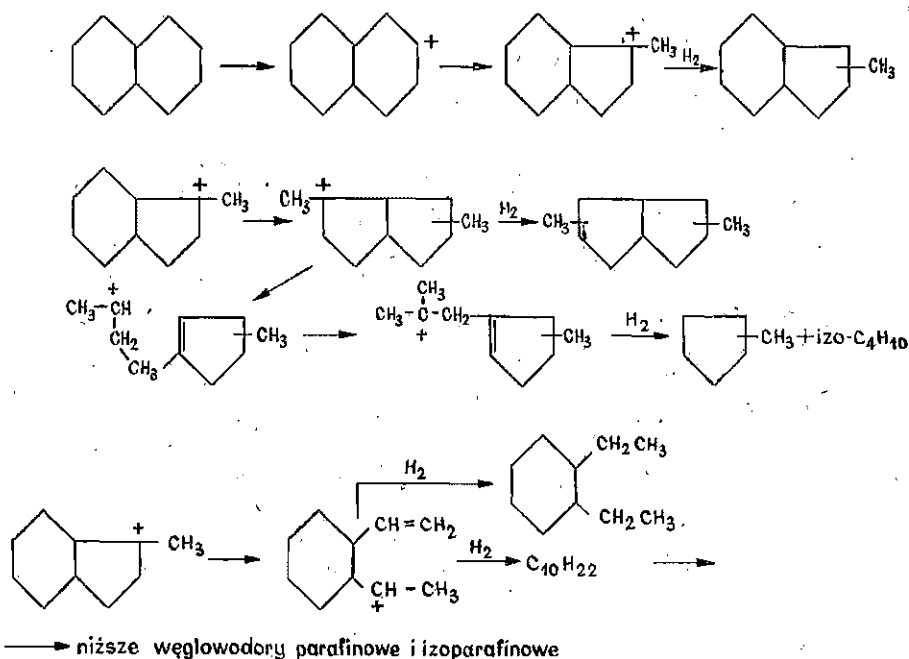
Jako produkty uzyskuje się 30—40% izobutanu oraz 30—40% węglowodorów cykloparafinowych o liczbie atomów węgla C_{n-4} . Wśród węglowodorów tych przeważają alkilowe pochodne cyklopentanu. Taki skład produktów reakcji świadczy o istotnej roli reakcji izomeryzacji jako etapu pośredniego reakcji hydrokrakowania węglowodorów cykloparafinowych. Ten szczególny mechanizm reakcji hydrokrakowania ilustruje na przykładzie alkilonaftenów C_{10} poniższy schemat reakcji hydrokrakowania 1,2,5,6-czterometrylcykloheksanu:



W mechanizmie tym reakcją kierunkową jest reakcja izomeryzacji jonu karboniowego, która polega na dyslokacji podstawników metylowych w pierścieniu. Końcowym jej efektem jest utworzenie czwartorzędowego jonu karboniowego, który następnie ulega hydrokrakowaniu, dając cząsteczki metylocyklopentanu i izobutanu. Mechanizm ten ma istotne znaczenie w reakcjach alkilonaftenów zawartych w produktach naftowych poddawanych reakcji hydrokrakowania.

Dwupierscieniowe węglowodory cykloparafinowe (pochodne dekaliny) w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych ulegają reakcji hydrokrakowania przebiegającej ze znaczną szybkością, większą od szybkości hydrokrakowania węglowodorów parafinowych. Podstawowymi produktami reakcji są izobutan oraz jednopierscieniowe węglowodory cykloparafinowe z przewagą pochodnych cyklopentanu. Hydrokrakowanie dekaliny polega na izomeryzacji pierścienia sześcioczłonowego do pierścienia pięcioczłonowego, a ten dopiero ulega właściwej reakcji hydrokrakowania.

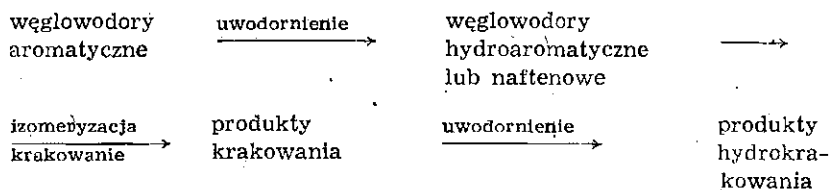
Jak widać ze schematu na str. 107, reakcja hydrokrakowania węglowodorów cykloparafinowych o większej liczbie atomów węgla ma złożony, wielokierunkowy mechanizm. W niskiej temperaturze reakcja biegnie dość selektywnie z utworzeniem izobutanu i węglowodorów cykloparafinowych o mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce. W wyższej temperaturze reakcji skład produktów jest bardziej złożony i trud-



ny do przewidzenia. Kierunek reakcji zależy istotnie od rodzaju katalizatora i warunków reakcji, a w szczególności od czasu zetknięcia reagentów oraz ciśnienia cząstkowego wodoru.

d. Hydrokrakowanie węglowodorów aromatycznych

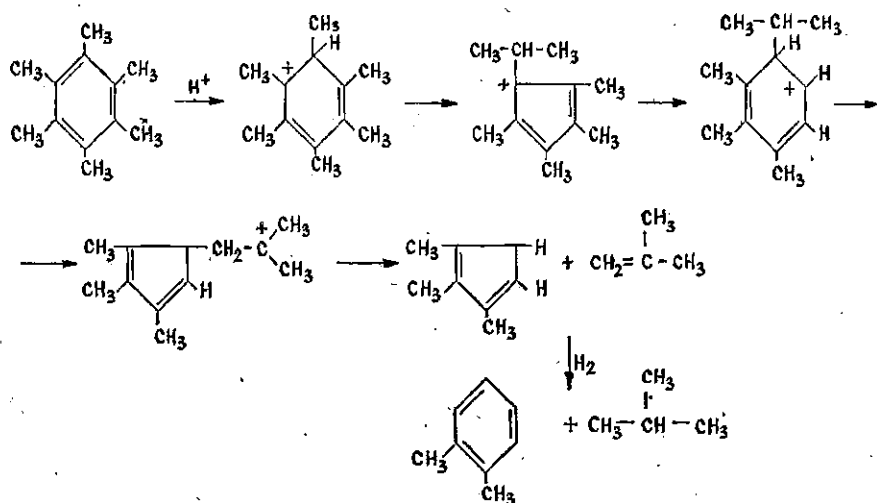
Kierunek przemiany węglowodorów aromatycznych w reakcji hydrokrakowania zależy istotnie od ich charakteru chemicznego. Reakcja hydrokrakowania węglowodorów aromatycznych (przy założeniu, że miało miejsce krakowanie wiązań pomiędzy atomami węgla w pierścieniu) jest możliwa tylko w obecności katalizatorów o znacznej aktywności uwodorniającej. W tym przypadku pierwotne jest uwodornienie pierścienia aromatycznego, a następnymi są reakcje krakowania utworzonych pierścieni cykloparafinowych oraz uwodornienie produktów krakowania. Reakcja hydrokrakowania węglowodorów aromatycznych przebiega w następujących etapach:



W typowych warunkach benzen nie ulega reakcji hydrokrakowania ze względu na to, że pierścień tworzącego się w etapie pośrednim

cykloheksanu trudno ulega reakcji krakowania. Hydrokrakowanie toluenu i ksylenów stanowi szczególny przypadek reakcji hydrokrakowania, określane jako reakcja hydrodealkilowania (p.e).

Podobnie jak w przypadku węglowodorów alkilonaftenowych również i jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne mające cztery lub więcej krótkich podstawników alkilowych ulegają reakcji hydrokrakowania według szczególnego mechanizmu. W reakcji tej pierwszym etapem jest reakcja izomeryzacji, polegająca na przegrupowaniu podstawników alkilowych z utworzeniem jonu izobutylobenzenu, który ulega reakcji krakowania. Produktami końcowymi reakcji krakowania są izobutan oraz węglowodory alkiloaromatyczne C_{n-4} , gdzie C_n — liczba atomów węgla w cząsteczce węglowodoru wyjściowego. W warunkach reakcji hydrokrakowania węglowodorów alkiloaromatycznych uwodornienie pierścienia benzenowego jest znikome. Dla przykładu podano schemat ilustrujący mechanizm reakcji hydrokrakowania sześciometrylobenzenu

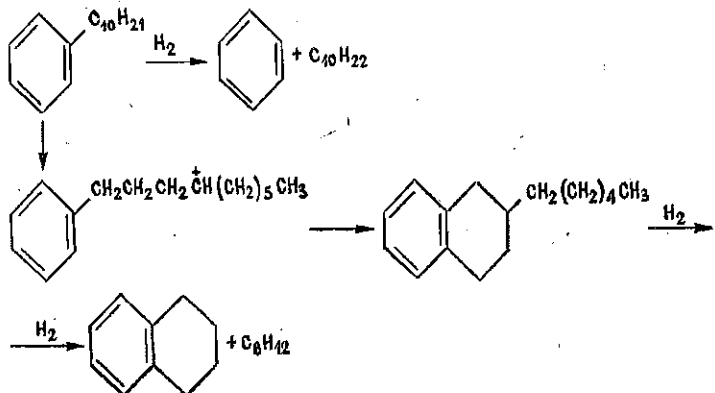


Węglowodory alkiloaromatyczne zawierające jeden dłuższy podstawnik w pierścieniu aromatycznym mogą ulegać reakcji w dwojaki sposób: przez hydrokrakowanie łańcucha parafinowego podstawnika lub przez cyklizację łańcucha parafinowego z utworzeniem węglowodorów hydroaromatycznych, które ulegają dalszym przemianom.

Tablica III.6. Produkty reakcji hydrokrakowania n-decylobenzenu (na podstawie danych R. S. Sulivana)

Produkty, % wag.	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
Węglowodory parafinowe	4,4	7,1	5,5	7,1	5,5	1,8	2,7	16,0	—	—
Węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe	—	—	—	17,8	3,4	3,4	2,8	1,8	—	—
Węglowodory aromatyczne dwupierścieniowe	—	—	—	—	—	—	5,4	10,7	1,8	2,8

W tabelicy III.6 podano skład produktów reakcji hydrokrakowania *n*-decylobenzenu. Reakcję prowadzono w temp. 280°C pod ciśnieniem 8,0 MPa. Wśród produktów reakcji przeważa zawartość dekanów, benzeno i tetraliny. Główne kierunki przemiany *n*-decylobenzenu w reakcji hydrokrakowania można przedstawić następująco:



Reakcja hydrokrakowania pierścienia aromatycznego jest możliwa po uprzednim uwodornieniu pierścienia aromatycznego do cykloparafinowego. Z tego względu podatność skondensowanych węglowodorów aromatycznych na reakcję hydrokrakowania jest podobna do ich podatności na uwodornienie. W tabl. III.7 podano względne wartości szybkości reakcji hydrokrakowania kilku węglowodorów aromatycznych i hydroaromatycznych. Reakcję prowadzono w obecności katalizatora molibdenowego, pod ciśnieniem wodoru 20 MPa.

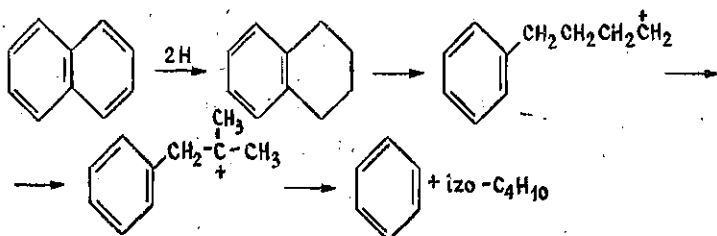
Tabela III.7. Względne szybkości reakcji hydrokrakowania węglowodorów aromatycznych i hydroaromatycznych (wg danych A. W. Kozowaja)

Węglowódor	Względna szybkość reakcji
Tetralina	1
Naftalen	0,27
Antraceni	2,18
9,10-Dwuwodorooantraceni	2,52
Ośmiwodorooantraceni	4,05
Perhydroantraceni	36,43
Fenantren	3,11
<i>n</i> -Dekani	56,77
Dekalina	2,27

Szybkość reakcji hydrokrakowania pierścieni aromatycznych jest wielokrotnie mniejsza od szybkości reakcji hydrokrakowania węglowodorów parafinowych. Szybkość reakcji hydrokrakowania węglowodorów hydroaromatycznych wzrasta wraz ze stopniem ich uwodornienia.

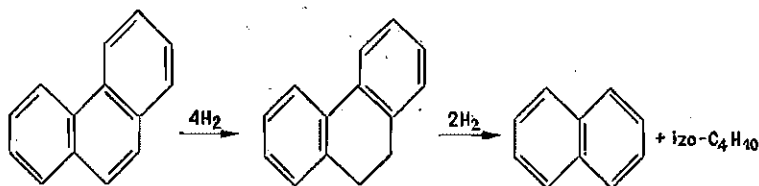
Reakcja hydrokrakowania naftalenu polega w typowych warun-

kach procesu hydrokrakingu na uwodornieniu naftalenu do tetraliny, która stanowi produkt pośredni. W obecności katalizatorów rozszczepiających następuje krakowanie pierścienia cykloparafinowego tetraliny z utworzeniem jonu *n*-butylobenzenu. Jon ten ulega dalszym przemianom, w wyniku czego otrzymuje się benzen oraz izobutan.

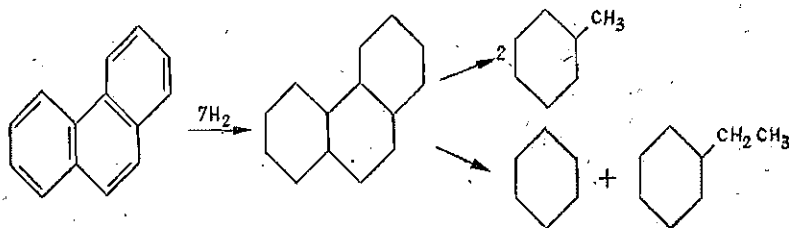


Metylowe pochodne naftalenu ulegają reakcji hydrokrakowania z większą szybkością niż naftalen, jeżeli podstawnik znajduje się w pozycji β . Obecność podstawnika w pozycji α nie ma większego wpływu na szybkość reakcji hydrokrakowania.

Antracen i fenantren ulegają reakcji hydrokrakowania z większą szybkością niż naftalen. Produkty reakcji hydrokrakowania tych węglowodorów stanowią złożoną mieszaninę węglowodorów alkiloaromatycznych, hydroaromatycznych i parafinowych. W warunkach ograniczonej aktywności uwodorniającej katalizatora w procesie hydrokrakowania fenantrenu dominuje reakcja, której produktami są tetralina oraz izobutan:



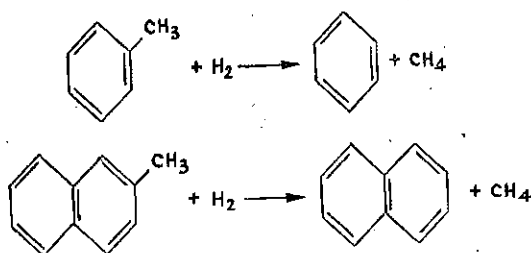
W obecności katalizatorów o dużej aktywności uwodorniającej, możliwa jest reakcja wyczerpującego uwodornienia fenantrenu. Przebieg reakcji hydrokrakowania jest wtedy bardziej złożony



Hydrokrakowanie węglowodorów aromatycznych o większej od czterech liczbie pierścieni biegnie dość opornie. Węglowodory te zostają trwale zaadsorbowane na powierzchni katalizatora, gdzie ulegają reakcjom odwodornienia i kondensacji, które prowadzą w efekcie do powstania koksu na powierzchni katalizatora.

e. Hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych

Reakcja hydrodealkilowania węglowodorów metylo- i etyloaromatycznych stanowi szczególny przypadek reakcji hydrokrakowania. Reakcja ta ma istotne znaczenie w przemysłowych procesach hydrodealkilowania jako sposób otrzymywania węglowodorów aromatycznych: benzenu i naphthalenu z ich pochodnych metylowych lub etylowych, np.



Szybkość reakcji hydrodealkilowania węglowodorów aromatycznych w typowych warunkach reakcji hydrokrakowania węglowodorów jest znikoma. Przyczyną tego jest wysoka wartość energii aktywacji tej reakcji, która nawet w obecności aktywnych katalizatorów wynosi 147–167 kJ/mol. Tak wysoka wartość energii aktywacji wynika z dużych wartości energii wiązania podstawnika alkilowego z pierścieniem aromatycznym. Efektywny przebieg reakcji hydrodealkilowania węglowodorów metyloaromatycznych jest możliwy w temperaturze ok. 550°C, a więc znacznie wyższej od temperatury reakcji hydrokrakowania innych węglowodorów.

Selektywny przebieg reakcji hydrodealkilowania zapewnia się dzięki starannemu doborowi katalizatorów. Do tego celu przydatne są katalizatory dwufunkcyjne o przewodze aktywności uwodorniającej nad rozszczepiającą. Zastosowanie katalizatorów dwufunkcyjnych o znacznej aktywności rozszczepiającej nie jest wskazane, gdyż reakcja hydrodealkilowania w obecności tych katalizatorów nie jest selektywna. Na powierzchni kwaśnych katalizatorów powstają bardzo reaktywne metylowe jony karbonyowe, które przyłączają się do pierścienia. W przypadku hydrodealkilowania toluenu w obecności katalizatorów o silnej aktywności rozszczepiającej uzyskuje się mieszaninę benzenu i metylobenzenów.

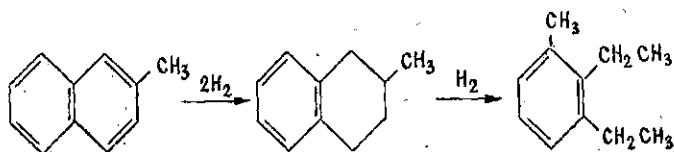
Pierwszym etapem reakcji hydrodealkilowania jest reakcja krakowania wiązania łączącego grupę alkilową z pierścieniem aromatycz-

nym. W wysokiej temperaturze i w obecności katalizatorów uwodorniających reakcja ta biegnie według mechanizmu rodnikowego. Na powierzchni katalizatora powstają rodniki aromatyczne i alkilowe, których uwodornienie prowadzi do powstania produktów reakcji. Na powierzchni katalizatora rodniki aromatyczne ulegają szczególnie łatwo reakcji wzajemnej rekombinacji. Tworzą się osady koksowe, które powodują dezaktywację katalizatora. Z tego względu konieczne jest dobranie takich warunków procesu hydrodealkilowania, aby szybkość reakcji uwodornienia rodników aromatycznych była znacznie większa od szybkości reakcji ich wzajemnej rekombinacji. Zapewnia to prowadzenie procesu hydrodealkilowania w obecności katalizatorów uwodorniających, pod ciśnieniem wodoru 7—10 MPa. Należy jednak pamiętać, że zbyt korzystne warunki dla reakcji uwodornienia (szczególnie zbyt niska temperatura) mogą sprzyjać reakcji uwodornienia pierścienia aromatycznego, co powoduje pogorszenie selektywności reakcji hydrodealkilowania.

Hydrodealkilowanie toluenu w obecności katalizatorów uwodorniających jest reakcją bardzo selektywną, w warunkach reakcji zawarte w surowcu inne węglowodory ulegają reakcji krakowania do węglowodorów gazowych C_1 — C_2 , co wpływa korzystnie na czystość uzyskanego benzenu.

Ksyleny oraz metylobenzeny o większej liczbie podstawników metylowych ulegają reakcji hydrodealkilowania z szybkością 2—3 razy większą od szybkości reakcji hydrodealkilowania toluenu. Szczególnie łatwo ulegają reakcji hydrodealkilowania grupy metylowe znajdujące się w pozycji *orto* w pierścieniu benzenowym. Jednak reakcja hydrodealkilowania metylobenzenów o większej liczbie podstawników metylowych jest znacznie mniej selektywna od reakcji hydrodealkilowania toluenu. Na przykład w procesie hydrodealkilowania 1,2,4-trójmetylobenzenu podstawowymi produktami reakcji są ksyleny i toluen a zawartość benzenu w produktach jest mała.

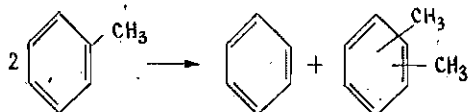
Szybkość reakcji hydrodealkilowania metyloaftalenów jest około dwa razy większa w porównaniu z toluenem, przy czym hydrodealkilowaniu łatwiej ulegają podstawniki alkilowe w pozycji *a*. Z uwagi na większą podatność skondensowanych węglowodorów aromatycznych na uwodornienie pierścienia proces hydrodealkilowania metyloaftalenów prowadzi się pod niższym ciśnieniem wodoru (5—7 MPa). Pod większym ciśnieniem wodoru znaczna część surowca ulega reakcji uwodornienia i hydrokrakowania, przez co zmniejsza się wydajność naftalenu



Pomimo znacznej szybkości reakcji hydrodealkilowania metylo-naftalenów jest mało selektywna. Produkty reakcji zawierają nie tylko naf-talen, lecz także znaczne ilości alkilobenzenów oraz polimetylo-naftale-nów, a zużycie wodoru jest znacznie większe od zużycia stechiometrycz-nego. Ponieważ reakcję hydrodealkilowania metylo-naftalenów prowadzi się pod niższym ciśnieniem wodoru (z uwagi na możliwość reakcji uwo-dornienia pierścieni aromatycznych), zatem na powierzchni katalizatorów powstają ze znaczną szybkością osady koksowe. Sprzyja temu szczegól-na skłonność skondensowanych rodników aromatycznych do reakcji wza-jemnej rekombinacji. Z tego względu zużycie katalizatorów w procesie hydrodealkilowania metylo-naftalenów jest znacznie większe niż w przypadku reakcji hydrodealkilowania toluenu.

f. Dysproporcjonowanie toluenu

Reakcja dysproporcjonowania grup metylowych w cząsteczkach węglo-wodorów metyloaromatycznych pozwala na otrzymanie benzenu oraz węglowodorów metyloaromatycznych o większej liczbie podstawników metylowych w cząsteczce. Reakcja ta znalazła zastosowanie w procesie otrzymywania benzenu i ksyleny z toluenu



Powyższą reakcję można prowadzić w fazie ciekłej, w temp. 80°C i w obecności znacznych ilości katalizatorów kwaśnych o własnościach protonodonorowych (AlCl₃—HCl, AlBr₃—HBr lub BF₃—HF).

Znaczny koszt i duże zużycie tych katalizatorów oraz trudności ope-racyjne przy ich zastosowaniu stanowiły poważną przeszkodę nie pozwa-lającą na wykorzystanie tej reakcji na skalę przemysłową. Umożliwiło to dopiero opracowanie katalizatorów heterogenicznych uzyskiwanych w oparciu o syntetyczne zeolity.

W reakcji dysproporcjonowania toluenu prowadzonej w warunkach optymalnych możliwe jest osiągnięcie ponad 50% przemiany toluenu w benzen i ksyleny. We frakcji ksylenowej wydzielonej z produktu reak-cji stosunek izomerów *orto*: *meta*: *para* jest równy 1:2:1.

Reakcję dysproporcjonowania toluenu prowadzi się w fazie gazo-wej, w temp. 400 — 500°C. Wyższa temperatura powoduje wzrost szyb-kości reakcji, umożliwiając uzyskanie większego stopnia przemiany to-luenu wzrasta jednak również szybkość niepożądanych reakcji ubocznych oraz szybkość tworzenia się osadów koksowych na powierzchni katali-zatora. Kierunkowej reakcji dysproporcjonowania toluenu towarzyszą uboczne reakcje wtórnego dysproporcjonowania ksylenów, prowadzące do powstawania polimetylobenzenów. Obniża to selektywność procesu.

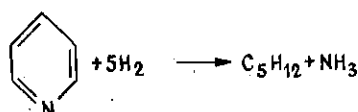
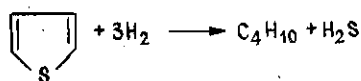
Szybkość reakcji dysproporcjonowania toluenu prowadzonej w fazie gazowej w obecności katalizatorów zeolitowych można zwiększyć wprowadzając do środowiska reakcji tak zwane czynniki astechiometryczne. Zalicza się do nich wodę, chlorowódz oraz chlorek benzoilu. Czynniki te powodują zwiększenie własności protonodonorowych katalizatorów i w efekcie wzrost jego aktywności.

8. UWODORNIE NIE ZWIĄZKÓW SIARKI I AZOTU

a. Uwagi ogólne

Reakcje uwodornienia występujących w produktach naftowych związków zawierających heteroatomy stanowią istotę wielu procesów wodorowych, w tym wszystkich powszechnie stosowanych w przemyśle rafineryjnym procesów hydrotorafinacji. W technologii rafineryjnej szczególne znaczenie mają reakcje uwodornienia związków siarki, które występują w ropach naftowych w stosunkowo znacznych ilościach. Obecność tych związków w surowcach, półproduktach i produktach naftowych jest przyczyną wielu trudności technologicznych oraz zdecydowanie obniża jakość produktów finalnych.

Reakcja uwodornienia związków heteroorganicznych jest w swej istocie reakcją hydrokrakowania wiązań heteroatom — węgiel. W odróżnieniu od typowych reakcji hydrokrakowania węglowodorów reakcja ta jest często określana jako reakcja hydrogenolizy. Podobnie jak w przypadku reakcji hydrokrakowania węglowodorów reakcja uwodornienia związków heteroorganicznych składa się z dwóch reakcji następujących: reakcji krakowania wiązań heteroatom — węgiel oraz reakcji uwodornienia produktów krakowania. Produktami reakcji są cząsteczki węglowodorów nasyconych oraz produkty uwodornienia heteroatomów (siarkowódz lub amoniak)



Jeżeli związek zawierający heteroatom ma charakter nienasycony lub aromatyczny, to reakcji hydrokrakowania towarzyszy zwykle reakcja przyłączenia wodoru do wiązań nienasyconych.

Reakcja uwodornienia związków zawierających heteroatomy może być prowadzona praktycznie tylko w obecności katalizatorów tlenkowych lub siarczkowych. W wyniku trwałej chemisorpcji związków za-

wierających heteroatomy katalizatory metaliczne ulegają bowiem dezaktywacji i dlatego nie znajdują one zastosowania w procesach, w których przerabia się surowce zawierające związki heteroorganiczne.

W reakcji uwodornienia związków heteroorganicznych aktywne są tlenki i siarczki metali przejściowych: kobaltu, molibdenu, niklu lub wolframu. Aktywność katalizatorów siarczkowych jest większa od aktywności katalizatorów tlenkowych. Dotyczy to szczególnie aktywności katalitycznej w stosunku do reakcji uwodornienia związków siarki. Szczególną aktywność w tej reakcji wykazują katalizatory dwuskładnikowe, w których składnikiem podstawowym jest tlenek lub siarczki kobaltu albo niklu. Aktywność innych katalizatorów dwuskładnikowych jest znacznie mniejsza (tabl. III.8). Katalizatory te są osadzone zwykle na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, którego słabe własności kwaśne wpływają korzystnie na obniżenie energii aktywacji reakcji krakowania wiązań heteroatom — węgiel.

Tablica III.8. Względna aktywność katalizatorów dwuskładnikowych w reakcji uwodornienia związków siarki (wg danych B. Mc. Kinleya)

Katalizator	Względna aktywność
Co — Mo	100
Ni — Mo	96
Zn — Mo	36
Fe — Mo	34
Cu — Mo	21
Al — Mo	6

W reakcji uwodornienia heteroatomów stosuje się również katalizatory wolframowe lub wolframowo-niklowe. W porównaniu z katalizatorami molibdenowymi mają one większą aktywność uwodorniającą. Jednak w przypadku reakcji uwodornienia heteroatomów, w surowcach naftowych katalizatory te są mało selektywne. Reakjom uwodornienia związków siarki i azotu w obecności tych katalizatorów towarzyszy reakcja uwodornienia węglowodorów aromatycznych. W większości procesów hydrowodowania frakcji naftowych jest to niepożądana reakcja uboczna, która powoduje zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych w produktach przy jednoczesnym zwiększeniu zużycia wodoru.

W reakcji uwodornienia związków siarki i azotu przebiegających w procesach hydrowodowania surowców naftowych najbardziej przydatne są katalizatory kobaltowo-molibdenowe lub niklowo-molibdenowe, osadzone na aktywnym $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Katalizatory te (szczególnie w przypadku reakcji hydrodsiarczania) stosuje się w postaci siarczków, które uzyskuje się przez nasiarczanie katalizatora w układzie reakcyjnym w strumieniu mieszaniny wodoru i siarkowodoru lub w obecności par dwusiarczku węgla. Jeżeli surowiec poddawany reakcji zawiera znaczną ilość siarki, przejście katalizatora z postaci tlenkowej lub metalicznej w postać siarcz-

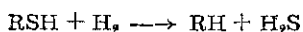
kową może być samorzutne — w pierwszym okresie zetknięcia się katalizatora z surowcem. W tym przypadku aktywność katalizatora w początkowym okresie pracy jest mała i następnie stopniowo wzrasta w miarę przechodzenia składników aktywnych katalizatora w postać siarczkową. Okres ten zwany jest okresem indukcyjnym lub okresem nasiarczania katalizatora. Po jego upływie aktywność katalizatora osiąga określoną wartość, większą od aktywności początkowej.

b. Uwodornienie związków siarki

Szybkość reakcji uwodornienia związków siarki zależy w danych warunkach od charakteru chemicznego reagujących cząsteczek. W produktach naftowych siarka występuje zarówno, w postaci merkaptanów, siarczków oraz wielosiarczków alifatycznych i aromatycznych, jak i w postaci związków heterocyklicznych (np. pochodne tiofanów i tiofenów). Z powodu znacznie mniejszej szybkości reakcji uwodornienia heterocyklicznych związków siarki¹⁾, szybkość ta decyduje o ogólnej szybkości reakcji hydroodsiarczania produktów naftowych.

Reakcja uwodornienia merkaptanów biegnie ze znaczną szybkością w obecności katalizatorów siarczkowych, w temperaturze powyżej 200°C. Szczególnie łatwo ulegają reakcji uwodornienia merkaptany aromatyczne (np. fenylmerkaptany) oraz merkaptany benzylowe. Szybkość reakcji uwodornienia merkaptanów cykloparafinowych jest znacznie mniejsza od szybkości reakcji uwodornienia merkaptanów aromatycznych, lecz większa od szybkości uwodornienia merkaptanów alkilowych. Podatność merkaptanów alkilowych na uwodornienie wzrasta wraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej. Szybkość reakcji uwodornienia merkaptanów izoparafinowych jest znacznie większa od szybkości reakcji uwodornienia merkaptanów *n*-parafinowych i zależy od rzędowości atomu węgla, z którym jest związany atom siarki. Przyjmując najwyższe wartości tej szybkości dla przypadku merkaptanów, w których atom siarki znajduje się przy trzeciorzędowym atomie węgla w tabl. III.9. podano względne wartości szybkości reakcji odsiarczania kilku merkaptanów. Dane te stanowią wyniki doświadczeń wykonanych przez S. Landę. Uwodornienie prowadzono w obecności siarczku molibdenu, w temp. 200°C i pod ciśnieniem wodoru 20 MPa.

Reakcja uwodornienia merkaptanów jest bardziej złożona, niż to wynika z sumarycznego równania reakcji



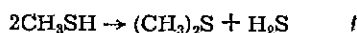
W reakcji uwodornienia merkaptanu metylowego prowadzonej w temperaturze ok. 200°C w produktach reakcji znajdują się znaczne ilości

¹⁾ W wysokowrzących destylatach i pozostałościach naftowych ich zawartość jest znaczna.

Tablica III.9. Względne wartości reakcji uwodornienia merkaptanów (wg danych S. Landy)

Merkaptan	Względna szybkość reakcji
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SH}$	2,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	3,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	9,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CSH}$	30,0
$n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$	6,2
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	10,9
cyklo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SH}$	17,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	65,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	96,5

siarczków metylowych. Pierwszym etapem reakcji uwodornienia merkaptanu jest bowiem utworzenie siarczku



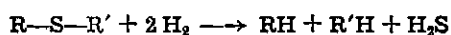
Reakcja ta biegnie bez udziału wodoru, uwodornienie atomu siarki następuje w wyniku wykorzystania wodoru wewnętrznego. Szybkość tej reakcji jest znaczna nawet w temperaturze ok. 100°C (niska wartość energii aktywacji — 67 kJ/mol). Właściwa reakcja uwodornienia merkaptanu metylowego do metanu i siarkowodoru ma energię aktywacji równą 117 kJ/mol , a jej szybkość zależy istotnie od ciśnienia cząstkowego wodoru. Z tego względu reakcję uwodornienia merkaptanu metylowego trzeba prowadzić w temperaturze powyżej 300°C i pod znacznym ciśnieniem wodoru, aby dominującą reakcją była całkowita hydrogenoliza siarczku metylowego.

W reakcji uwodornienia merkaptanu etylowego możliwe są następujące reakcje:



W niskiej temperaturze i pod małym ciśnieniem wodoru przeważają reakcje 1, 2, 4 i 5, w których następuje uwodornienie z wykorzystaniem wodoru wewnętrznego i z utworzeniem siarczku etylowego jako produktu pośredniego. W wyższej temperaturze (ok. 300°C) i pod ciśnieniem wodoru będą właściwe reakcje hydrogenolizy merkaptanu etylowego z wykorzystaniem wodoru zewnętrznego (reakcje 2, 3 i 6).

Szybkość reakcji uwodornienia siarczków organicznych



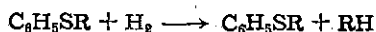
jest zwykle mniejsza od szybkości reakcji uwodornienia merkaptanów. Wyjątek stanowi jedynie siarczek dwubenzylu, w którym oddziaływanie

pierścienia aromatycznego osłabia wiązania atomu siarki z atomami węgla. W tabl. III.10 podano względne wartości szybkości reakcji uwodornienia kilku organicznych związków siarki w obecności katalizatora wolfradowego, w temp. 200°C i pod ciśnieniem 20 MPa.

Tablica III.10. Względne szybkości reakcji uwodornienia siarczków organicznych (wg danych S. R. Siergiejki)

Wyszczególnienie	Względna szybkość uwodornienia
Siarczek dwufenylu	1,0
Siarczek dwubenzylu	10
Siarczek n-butylo-fenyłowy	0,6
1,5-Dwufenylo-3-tiopentan	0,5
Siarczek n-heksylu	0,26
Tiofenol	3,0

Mechanizm reakcji uwodornienia siarczków organicznych zależy od warunków reakcji. W łagodnych warunkach (niska temperatura reakcji i małe ciśnienie cząstkowe wodoru) produkty reakcji są bogate w merkaptany szczególnie wówczas gdy w wyjściowym siarczku oba podstawniki węglowodorowe są różne pod względem chemicznym. Na przykład w reakcji uwodornienia siarczków aryloalkilowych w łagodnych warunkach przeważa reakcja

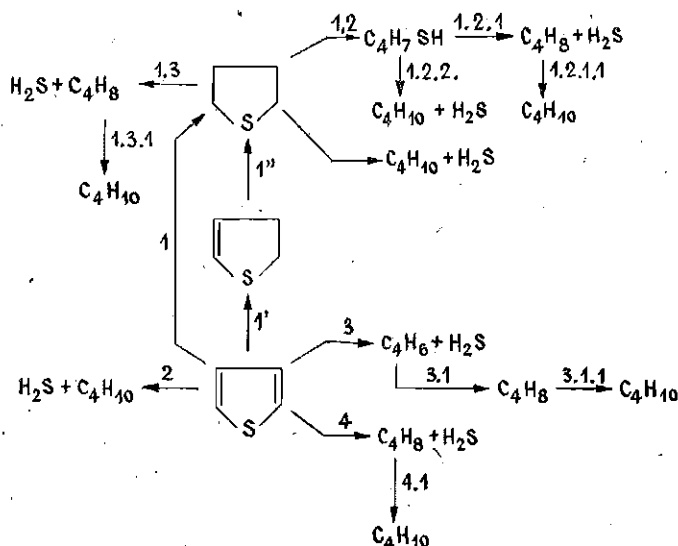


W wyższej temperaturze i pod ciśnieniem wodoru przeważającą reakcją jest zupełna hydrogenoliza siarczków z utworzeniem siarkowodoru i odpowiednich węglowodorów.

Reakcja uwodornienia heterocyklicznych związków siarkowych biegnie ze znacznie mniejszą szybkością od reakcji uwodornienia merkaptanów i siarczków. Spośród heterocyklicznych związków siarki w produktach naftowych występują przede wszystkim pochodne tiofenu, benzo-tiofenu oraz dwubenzotiofenu.

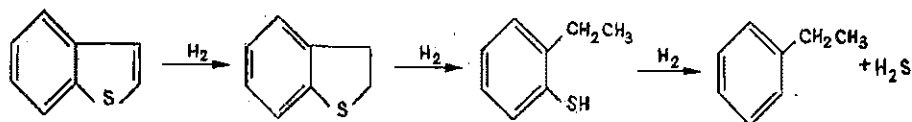
Reakcja hydrogenolizy tiofenu była wszechstronnie badana od ponad 30 lat przez wielu autorów. Mimo to brak jest dotychczas zgódności co do szczegółowego mechanizmu tej reakcji. W zależności od warunków w produktach reakcji uwodornienia tiofenu występują wszystkie możliwe produkty pośrednie, jak tiofan, merkaptany butylowe, butadien i butylen. Możliwe kierunki reakcji uwodornienia tiofenu przedstawiono na schemacie na str. 119.

W warunkach łagodnych w obecności katalizatorów o silnej aktywności uwodorniającej reakcja biegnie według kierunku $1 \rightarrow 1.2 \rightarrow 1.2.1 \rightarrow 1.2.1.1$, o czym świadczy obecność w produktach, reakcji, tiofanu, butylomerkaptanu i butenu. W bardziej ostrych warunkach możliwy jest przebieg reakcji zgodnie z kierunkami 1.3 lub 1.1, a więc bez utworzenia merkaptanu butylowego jako produktu pośredniego. W ostrych warunkach



reakcji w wyższej temperaturze w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych najbardziej prawdopodobny jest przebieg reakcji uwodornienia tiofenu zgodnie z kierunkiem 2 i 3. Według poglądów niektórych badaczy w cząsteczce tiofenu zaadsorbowanej na powierzchni katalizatora następuje w pierwszym etapie reakcji zerwanie wiązań C—S z utworzeniem siarkowodoru oraz chemisorbowanej na centrach aktywnych cząsteczki butadienu, która ulega uwodornieniu do butenu. Najbardziej prawdopodobny jest przy tym mechanizm reakcji uwodornienia tiofenu zgodny z kierunkiem 3. Kierunek ten jednak w odniesieniu do produktów reakcji po ich desorpcji z powierzchni katalizatora jest równoznaczny z mechanizmem 2.

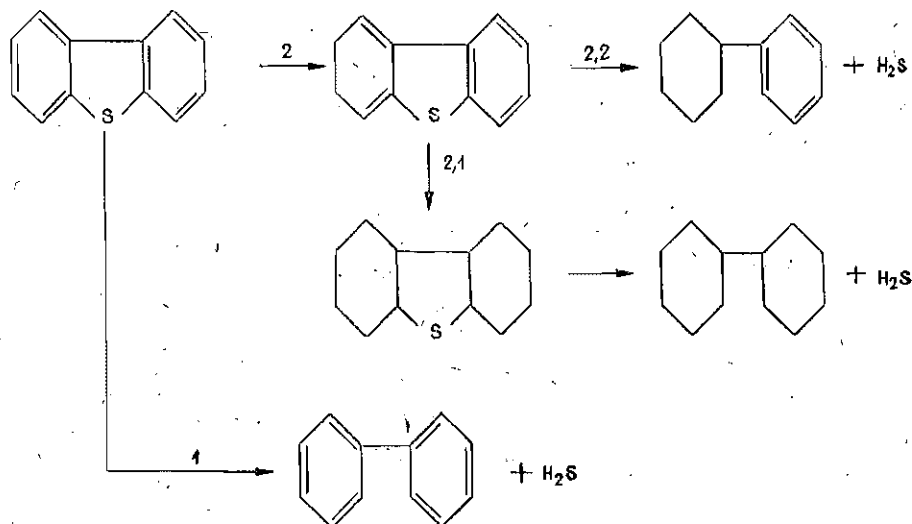
Reakcja uwodornienia benzotiofenu składa się również z kilku reakcji pośrednich



Produkty pośrednie tej reakcji są obecne w jej produktach, jeżeli reakcję prowadzi się w warunkach łagodnych. W wyższej temperaturze reakcji i pod zwiększonym ciśnieniem wodoru zawartość produktów pośrednich w produkcie reakcji jest znikoma. Produktami reakcji są alkilobenzeny i siarkowodór. W warunkach reakcji uwodornienia benzotiofenu jest możliwa również reakcja uwodornienia pierścienia aromatycznego.

Dwubenzotiofeny ulegają reakcji uwodornienia bardzo opornie. Szybkość reakcji hydrogenolizy dwubenzotiofenu jest 10^2 — 10^3 razy

mniejsza od szybkości uwodornienia pochodnych tiofenu oraz 10^4 — 10^7 razy mniejsza od szybkości reakcji uwodornienia merkaptanów i siarczków. Mechanizm reakcji uwodornienia dwubenzotiofenu jest następujący:



Oba kierunki reakcji znajdują potwierdzenie doświadczalne, przy czym w ostrych warunkach reakcji bardziej prawdopodobny jest kierunek 1.

Na szybkość reakcji uwodornienia heterocyklicznych związków siarki istotny wpływ ma wielkość podstawników znajdujących się w pobliżu atomu siarki. W przypadku dużych podstawników względy wynikające z geometrii cząsteczki utrudniają kierunkową adsorpcję cząsteczki na powierzchni katalizatora i powodują zmniejszenie szybkości reakcji. Szybkość reakcji uwodornienia czterofenylotiofenu jest np. wielokrotnie mniejsza od szybkości reakcji uwodornienia tiofenu.

Duże podstawniki fenyłowe ekranują atom siarki, utrudniając ukierunkowaną adsorpcję cząsteczki na centrach aktywnych katalizatora.

Uwodornienie związków siarkowych występujących w wielocząsteczkowych składnikach ropy naftowej (substancje żywiczne i asfalteny) jest szczególnie trudne, część atomów siarki znajduje się bowiem wewnątrz struktury cząsteczki, co uniemożliwia ich bezpośredni kontakt z powierzchnią katalizatora (np. rys. VI.24). Cząsteczki asfaltenów i żywicy są ponadto niestabilne w warunkach reakcji. Ulegają one reakcjom termicznego rozkładu według mechanizmu rodnikowego. W przypadku niedostatecznego ciśnienia cząstkowego wodoru reakcje te prowadzą do powstawania koksu i osadzania się go na powierzchni katalizatora. Powstały koks zawiera większość atomów siarki zawartych pierwotnie w czą-

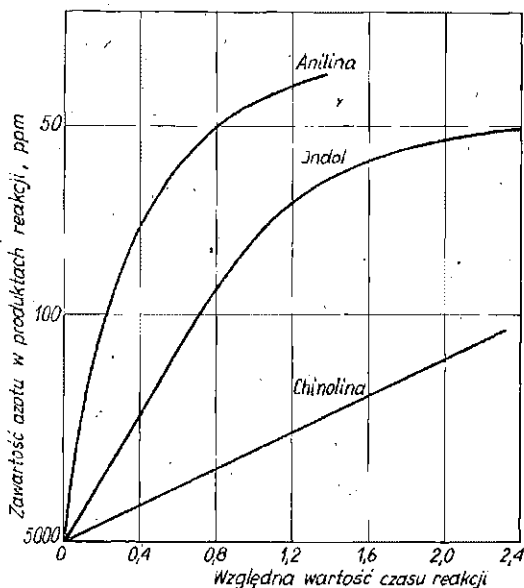
steczkach asfaltenów i żywic. Jedynym sposobem przeciwdziałania reakcjom prowadzącym do powstawania koksu na powierzchni katalizatora jest zastosowanie dużego ciśnienia wodoru. Duże ciśnienie cząstkowe wodoru umożliwia przebieg reakcji hydrokrakowania cząsteczek asfaltenów i żywic. W wyniku tego powstają mniejsze cząsteczki związków zawierających atomy siarki. Ich uwodornienie jest znacznie łatwiejsze (prostsza budowa chemiczna i większa stabilność termiczna).

c. Uwodornienie związków azotu

Szybkość reakcji uwodornienia związków azotu jest znacznie mniejsza od szybkości uwodornienia związków siarkowych. Podatność związków azotowych na uwodornienie zależy od charakteru chemicznego i sposobu powiązania atomu azotu z resztą cząsteczki.

Alifatyczne i aromatyczne związki azotu, w których azot występuje w podstawniku (aminy, nityryle, nitrozwiązki), ulegają reakcji uwodornienia o wiele łatwiej niż heterocykliczne związki azotu znajdującego się w pierścieniu. Szczególnie odporne na uwodornienie są te heterocykliczne związki azotu, w których atom azotu znajduje się w pierścieniu aromatycznym. W tym przypadku, podobne jak w reakcji hydrokrakowania węglowodorów aromatycznych, nie jest możliwe rozerwanie wiązania $N=C$ bez uprzedniego uwodornienia pierścienia.

Na rysunku III.2 przedstawiono przykładowo szybkość reakcji uwodornienia aniliny, chinoliny i indolu, w temp. 315°C , pod ciśnieniem



Rys. III.2. Zależność szybkości uwodornienia związków azotu od czasu reakcji (wg R.A. Flinna)

wodoru 7 MPa i w obecności katalizatora wolframowo-niklowego. Surowcem były 0,5-procentowe roztwory poszczególnych związków azotowych w destylacie naftowym. Ociągnięcie uwodornienia aniliny z wydajnością 80% następuje w czasie 10-krotnie krótszym niż chinoliny. W opisanych wyżej warunkach nawet po długim czasie reakcji nie uzyskuje się stopnia uwodornienia chinoliny przekraczającego 90%.

Ponieważ wśród związków azotowych występujących we frakcjach i pozostałościach naftowych przeważają heterocykliczne aromatyczne związki typu chinoliny, zatem uwodornienie tych związków jest znacznie trudniejsze niż uwodornienie związków siarki. Z tego względu proces hydrowodowania surowców naftowych, którego celem jest usunięcie związków azotowych, należy prowadzić w warunkach sprzyjających reakcji uwodornienia pierścienia aromatycznego. Reakcja ta jest bowiem reakcją pierwotną, która musi poprzedzić następującą reakcją hydrokrakowania wiązań $N=C$.

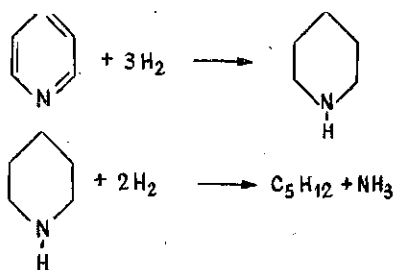
Poważną trudnością w procesie uwodornienia związków azotowych (szczególnie w wysokowrzących produktach naftowych) jest skłonność tych związków do polimeryzacji. Reakcja ta prowadzi do powstawania koksu na powierzchni katalizatora, powodując jego dezaktywację w stosunku do reakcji kierunkowej. Przykładowo możemy przytoczyć, że w reakcji uwodornienia 0,5-procentowego roztworu indolu w destylacie naftowym, prowadzonej w obecności katalizatora wolframowo-niklowego, w temp. 315°C, pod ciśnieniem 2 MPa wodoru, uzyskano 50% produktów polimeryzacji (w przeliczeniu na indol zawarty w surowcu).

Wymienione wyżej trudności sprawiają, że reakcja uwodornienia związków azotowych zawartych w surowcach naftowych wymaga zastosowania specjalnych warunków. Głębokiemu uwodornieniu związków azotowych sprzyja zastosowanie katalizatorów o wysokiej aktywności uwodorniającej oraz ciśnienia wodoru wynoszącego od 10 MPa.

Mechanizm reakcji uwodornienia związków azotowych jest złożony. Jedynie w przypadku reakcji uwodornienia amin alifatycznych lub aniliny przebieg reakcji jest zgodny z równaniem stechiometrycznym. Kierunkowej reakcji towarzyszy jednak wiele reakcji ubocznych, o czym świadczy fakt, że w produktach reakcji uwodornienia aniliny, obok amoniaku i cykloheksanu występują: dwufenyloamina, benzen, cykloheksan, metylocyklopentan i pentan.

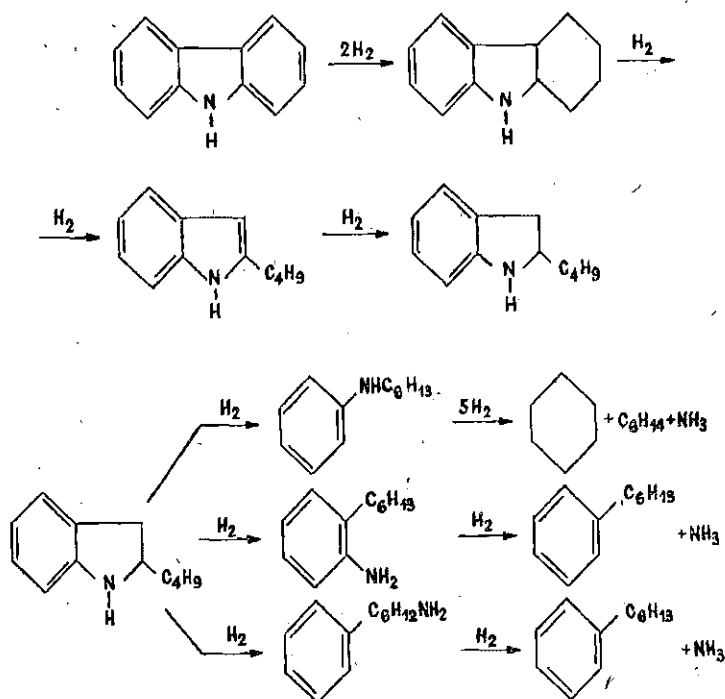
Bardzo złożony i wielokierunkowy jest mechanizm uwodornienia heterocyklicznych związków azotowych. Uwodornienie pirydyny powinno iść zgodnie z reakcją podaną w górnej części str. 123.

Nawet w łagodnych warunkach, sprzyjających reakcji uwodornienia pierścienia, reakcji kierunkowej według podanego schematu ulega jednak tylko ok. 25% surowca. Wśród produktów uwodornienia pirydyny przeważają produkty reakcji ubocznych i wtórnych. N-amylpiperidyna, 1,5-dwupiperidynopentan, N-cyklopentylpiperidyna, cyklo-



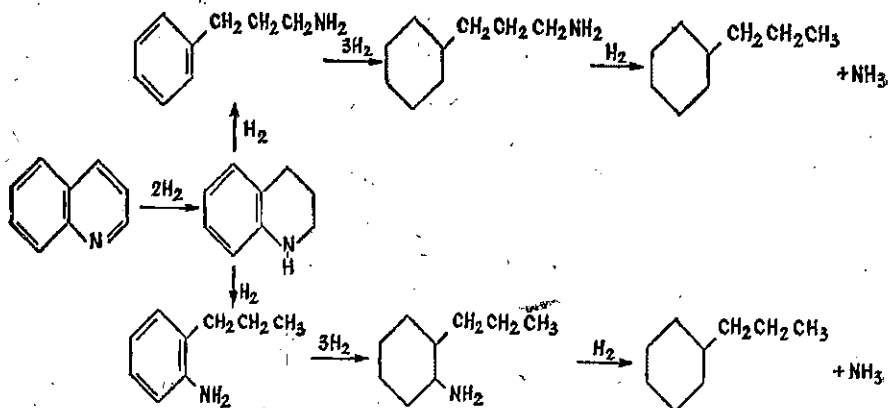
penten oraz cyklopentan. Produkt uwodornienia pirydyny prowadzonego w ostrych warunkach stanowi bardzo złożoną mieszaninę związków azotowych i węglowodorów.

Reakcje kierunkowe uwodornienia karbazolu można opisać następującym schematem:



Reakcją pierwotną jest reakcja uwodornienia pierścienia benzenowego, który następnie ulega reakcji hydrokrakowania z utworzeniem heksylindolu. Ten związek ulega dalszym przemianom według kilku możliwych reakcji. Najbardziej prawdopodobny mechanizm prowadzi przez o-heksylanilinę jako produkt pośredni. Obok podanych wyżej reakcji kierunkowych uwodornieniu karbazolu towarzyszy wiele reakcji ubocznych, w wyniku których powstają takie związki, jak indol, toluidyna, dwucykloheksan i inne. Znajdują się one w produktach reakcji.

Reakcja uwodornienia chinoliny stanowi modelową reakcję uwodornienia związków azotowych występujących w produktach przeróbki ropy naftowej



W obecności katalizatorów, uwodorniających pierwszym etapem reakcji uwodornienia chinoliny jest utworzenie 1,2,3,4-czterowodorochinoliny, która ulega dalszym przemianom do produktów końcowych: propylocykloheksanu i amoniaku. Obok tych reakcji kierunkowych będą reakcje uboczne i wtórne, w wyniku których powstają inne związki, jak perhydrochinolina, pochodne pirolu, indanu i indenu oraz pochodne alkilowe i azotowe benzenu. Część produktów uwodornienia chinoliny stanowią związki azotowe o większej masie cząsteczkowej, które powstają wskutek polimeryzacji chinoliny i produktów pośrednich reakcji uwodornienia. Wydajność produktów polimeryzacji (przeważająca ich część osadza się w postaci koksu na powierzchni katalizatora) wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej i stopnia kondensacji heterocyklicznych związków azotowych. Fakt ten stanowi podstawową trudność w procesie odazotowania ciężkich produktów naftowych — destylatów próżniowych oraz pozostałości ropnych.

d. Reakcje powstawania koksu na powierzchni katalizatora

Osady koksowe na powierzchni katalizatora tworzą się w większości reakcji i procesów katalitycznych, szczególnie w tych, które prowadzone są w wysokiej temperaturze. Złożony proces powstawania koksu polega przede wszystkim na reakcji polimeryzacji i kondensacji cząsteczek, jonów lub rodników, zaadsorbowanych na centrach aktywnych powierzchni katalizatora. W wyniku tych reakcji powstają związki wielocząsteczkowe, które nie mogą ulec desorpcji. Pozostają one trwale związane z powierzchnią katalizatora, blokując centra aktywne, a tym samym obniżając jego aktywność.

Koks na powierzchni katalizatora stanowi przestrzennie usieciowany, nieuporządkowany polimer węglowodorów aromatycznych i heterocyklicznych o różnym stopniu kondensacji. Jego skład jest zależny od warunków prowadzenia reakcji (procesu). Osady koksowe są ubogie w wodór, stosunek atomowy węgla do wodoru wynosi zwykle 0,4—1,2. Jeżeli surowiec poddawany przeróbce zawiera związki siarki, azotu lub metali, to ich zawartość w koksie jest zwykle wielokrotnie większa, niż w surowcu.

Szybkość powstawania koksu na powierzchni katalizatorów zdecydowanie zależy od rodzaju surowca i warunków reakcji. W procesie krawingu katalitycznego katalizator ulega np. zakoksovaniu i dezaktywacji w ciągu kilku minut, a w procesach hydrorafinacji destylatów naftowych gromadzenie się koksu na powierzchni katalizatora do chwili jego dezaktywacji może trwać kilka lat.

Bezpośrednią przyczyną powstawania koksu na powierzchni katalizatorów są reakcje polimeryzacji i kondensacji węglowodorów aromatycznych. Węglowodory te zostają zaadsorbowane na powierzchni katalizatora w postaci kompleksu π jako obójtne cząsteczki, rodniki lub jony. Jeżeli surowiec poddawany przeróbce nie zawiera węglowodorów aromatycznych, tworzą się one na powierzchni katalizatora w wyniku reakcji odwodornienia i aromatyzacji węglowodorów parafinowych lub cykloparafinowych. Reakcje te są szczególnie prawdopodobne w wysokiej temperaturze i pod małym ciśnieniem cząstkowym wodoru, a więc w warunkach sprzyjających reakcjom odwodornienia.

W określonych warunkach procesu podatność węglowodorów na koksovanie wzrasta w szeregu:

parafiny $C_1 - C_5 \ll$ parafiny C_6 i wyższe $<$ nafteny $<$ alkilonafteny \ll węglowodory aromatyczne $<$ związki heterocykliczne \ll asfaltyny

Szybkość tworzenia się koksu z węglowodorów parafinowych jest mała, gdyż w tym przypadku niezbędna jest reakcja aromatyzacji tych węglowodorów z utworzeniem węglowodorów aromatycznych, których wzajemna polimeryzacja na powierzchni katalizatora prowadzi dopiero do powstawania koksu.

Szczególnie łatwo ulegają koksovaniu węglowodory aromatyczne. Szybkość tworzenia się koksu na powierzchni katalizatora wzrasta wraz ze wzrostem stopnia kondensacji węglowodorów aromatycznych. Stosunek szybkości koksovania naftalenu, 1,6-dwumetylonaftalenu, antracenu, β -metylonaftalenu i naftacenu ma się tak jak 1 : 1,2 : 5,6 : 37,3 : 50 : 420. Wśród węglowodorów aromatycznych o określonej liczbie skondensowanych pierścieni aromatycznych bardziej podatne na koksovanie są węglowodory aromatyczne o kondensacji *kata*. O szczególnej podatności węglowodorów aromatycznych na koksovanie świadczy przykład poddany przez R.M. Masugatowa. Reakcji krawowania katalitycznego poddano

surowiec parafinowy nie zawierający węglowodorów aromatycznych oraz frakcje, w której podstawowym składnikiem były skondensowane węglowodory aromatyczne. W obu przypadkach proces prowadzono do osiągnięcia stopnia przemiany surowca równego 80%. W przypadku surowca parafinowego wydajność koksu osadzonego na katalizatorze (w stosunku do surowca) wynosiła 1% wag. a w przypadku frakcji aromatycznej — 80%.

Zawartość heteroatomów w cząsteczce skondensowanych węglowodorów aromatycznych znacznie zwiększa szybkość koksowania. Szczególnie łatwo tworzy się koks ze skondensowanych węglowodorów aromatycznych zawierających heterocykliczne atomy azotu (pochodne karbazolu, chinoliny lub akrydyny). W przypadku tych związków obecność wolnej pary elektronowej w atomie azotu sprzyja silniej chemisorpcji ich cząsteczek na powierzchni katalizatorów. Jeśli surowce poddawane przeróbce katalitycznej zawierają dużo związków metaloorganicznych, to ich podatność na koksowanie jest zwiększona. Związki te w warunkach większości procesów katalitycznych ulegają bowiem demetalizacji. Powstają wówczas duże fragmenty rodnikowe, które ulegają wzajemnej rekombinacji i w wyniku reakcji polimeryzacji tworzą koks.

Mechanizm reakcji polimeryzacji węglowodorów aromatycznych na powierzchni katalizatora jest mechanizmem rodnikowym. Pierwszym etapem jest powstanie rodników aromatycznych lub wielorodników. Jest to wynikiem reakcji odwodornienia, której sprzyja aktywność katalizatorów uwodorniających oraz aromatyczny charakter cząsteczki. Na przykład w przypadku antracenu i jego pochodnych szczególnie łatwe jest odwodornienie cząsteczki w pozycji 9 i 10 z utworzeniem dwurodników. Bliski kontakt cząsteczek na powierzchni katalizatora sprzyja ich wzajemnej reakcji przebiegającej z utworzeniem nowych wiązań C—C; powstają ubogie w wodór związki wielocząsteczkowe mające charakter koksu.

Odrędnym zagadnieniem jest proces koksowania surowców naftowych zawierających asfaltyny. Asfaltyny, określane często jako kokso-twórcze składniki surowców naftowych, stanowią produkt polimeryzacji skondensowanych węglowodorów aromatycznych. W przypadku asfaltów występujących pierwotnie w ropie naftowej proces ich powstawania przebiegał w warunkach tworzenia się ropy naftowej. W produktach przeróbki ropy naftowej występują również asfaltyny pochodzenia wtórnego, które powstały wskutek polimeryzacji węglowodorów aromatycznych w warunkach termicznej przeróbki ropy naftowej (np. w procesach destylacji, krakingu lub pirolizy).

Budowa chemiczna asfaltenów nie jest dotychczas jednoznacznie określona. Najprawdopodobniej składniki te stanowią nieuporządkowany polimer którego jednostkami strukturalnymi są skondensowane węglo-

wodory aromatyczne 3—7 pierścieniowe, zawierające heteroatomy połączone ze sobą za pomocą mostków węglowodorowych, tlenowych, siarkowych lub bezpośrednimi wiązaniami pomiędzy węglami aromatycznymi. Masa cząsteczkowa asfaltenów naftowych wynosi 2500—5000.

Struktura asfaltenów jest bardzo niestabilna. W podwyższonej temperaturze część wiązań mostkowych ulega reakcji krakowania. Prowadzi to do powstania wielu frakmentów rodnikowych w cząsteczce. Wobec ruchliwości całego układu ulegają one rekombinacji przez utworzenie nowych bardziej trwałych wiązań łączących większe fragmenty strukturalne, z utworzeniem polimeru ubogiego w wodór. Wydajność koksu w warunkach termicznej przemiany asfaltenów w temperaturze 400°C wynosi około 80%, pozostałe 20% stanowią lotne produkty krakingu fragmentów alifatycznych jakie występowały w cząsteczkach asfaltenów. Przeróbka katalityczna surowców naftowych zawierających asfalteny (jak np. wszystkie pozostałości) jest związana z powstawaniem na powierzchni katalizatorów znacznych ilości koksu, które powodują szybką dezaktywację katalizatorów.

W warunkach reakcji uwodornienia reakcją konkurencyjną w stosunku do reakcji polimeryzacji węglowodorów jest reakcja uwodornienia. W typowych warunkach procesu uwodornienia lekkich surowców naftowych (nie zawierających składników koksotwórczych) szybkość reakcji uwodornienia rodników aromatycznych zaadsorbowanych na centrach aktywnych katalizatora jest większa od szybkości ich wzajemnej polimeryzacji. Dzięki temu w większości procesów wodorowych wydajność koksu w stosunku do przerabianego surowca jest znikoma. Powstający nawet w znikomych ilościach koks kumuluje się jednak na powierzchni katalizatora, powodując z czasem znaczne obniżenie się jego aktywności oraz konieczność regeneracji.

Z uwagi na konkurencyjność reakcji uwodornienia, szybkość tworzenia się koksu na powierzchni katalizatora można znacznie obniżyć, stosując warunki szczególnie korzystne dla reakcji uwodornienia (duże ciśnienie cząstkowe wodoru, możliwie niska temperatura reakcji). Szczególnie istotna jest wartość temperatury reakcji. W niskiej temperaturze szybkość reakcji odwodornienia lub dealkilowania węglowodorów jest mała. Zaadsorbowane na centrach aktywnych katalizatora cząsteczki węglowodorów aromatycznych trudniej tworzą fragmenty rodnikowe. Tym samym mniej prawdopodobne są reakcje polimeryzacji do koksu. Możliwość zastosowania niskiej temperatury reakcji (250—350°C) ograniczają jednak względy natury kinetycznej. W procesach głębokiej hydrowodorafinacji lub hydrokrakingu surowców naftowych chcąc uzyskać zadowalającą praktycznie szybkość reakcji kierunkowych trzeba zastosować wyższą temperaturę (> 400°C), w której szybkość reakcji prowadzących do powstania koksu jest jednak znaczna. W tych przypadkach ilość powstającego koksu można obniżyć przez zwiększenie ciśnienia cząstko-

wego wodoru, zwykle do wartości powyżej 10 MPa. Przesuwa to równowagę reakcji węglowodorów w kierunku reakcji uwodornienia, powodując znaczne zmniejszenie szybkości reakcji prowadzących do powstawania koksu na powierzchni katalizatora.

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

- Арещндзе Х. И., Гаджиев М. К.: Каталитические превращения сероорганических соединений на алюмосиликатах. Тбилиси. Изд. Мецниерба 1974.
- Чертков Я. Б.: Неуглеводородные соединения нефтепродуктов. Москва, Химия 1964.
- Чертков Я. Б.: Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. Москва. Химия 1971.
- Czernożukow W. J.: Rafinacja produktów naftowych. Warszawa. WNT 1968.
- Forrester A. R., Ray I. M., Thomas R. H.: Organic chemistry of stable free radicals. London. Academic Press. 1968.
- Francis W.P.: Fuel technology. Pergamon Press. 1965.
- Gurewicz I. L.: Własności i przeróbka pierwotna ropy naftowej i gazu. Warszawa WNT 1975.
- Grzechowiak J.: Chemia i fizyka ropy. Wrocław. Wyd. Politechniki Wrocławskiej 1973.
- Kajdas Cz.: Chemia i fizykochemia ropy naftowej. Warszawa. WNT 1979.
- Казакова Л. П., Крейн С. Э.: Ризикохимические основы производства нефтяных масел. Москва. Химия 1978.
- Крам Д.: Основы химии карбонионов. Москва, Мир 1967.
- Магарил Р. З.: Образование углерода при термических превращениях углеводородов и нефтепродуктов. Москва. Химия 1973.
- Магарил Р. З.: Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Москва. Химия 1976.
- Mastalerz P.: Mechanizmy reakcji w chemii organicznej. Warszawa. WNT 1970.
- Мортимер К.: Теплоты реакции и прочность связей. Москва. Мир 1964.
- Pryor W. A.: Free radicals. New York. Mc Graw Hill Book Co. 1966.
- Raßeew S. D.: Procesy rozkładowe w przeróbce ropy. Warszawa. WNT 1967.
- Smidowicz E. W.: Przeróbka destrukcyjna ropy i gazu. Warszawa. WNT 1970.
- Суханов В. П.: Каталитические процессы в нефтепереработке. Москва. Химия 1973.
- Веденеев В. И.: Энергия разрыва химических связей. Москва. Изд. АН СССР 1963.
- Wieseman P.: Zarys przemysłowej chemii organicznej. Warszawa. WNT 1977.
- Жермен Дж.: Каталитические превращения углеводородов. Москва, Мир 1972.
- Жоров Ю. М.: Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. Москва. Химия 1973.

IV. Hydrorafinacja destylatów naftowych

1. WPROWADZENIE

Udział ropy siarkowych i wysokosiarkowych w światowej przeróbce ropy naftowej zwiększył się znacznie. Jednocześnie wzrosło zapotrzebowanie na wysokojakościowe paliwa silnikowe oraz zwiększyły się wymagania dotyczące jakości olejów opałowych i smarowych oraz innych produktów naftowych (olejów specjalnych, parafin, cerezyn, wazelin). Szerokie zastosowanie procesu hydrorafinacji różnych produktów naftowych pozwala najbardziej skutecznie i ekonomicznie poprawiać ich jakość, głównie dzięki usuwaniu węglowodorów nienasyconych oraz siarki, azotu, tlenu i metali, występujących w postaci związków organicznych. Usuwanie tych zanieczyszczeń jest potrzebne nie tylko w celu uzyskania pożądanej jakości finalnych produktów rafinerii (czy ich składników), lecz także z uwagi na konieczność przygotowania surowców nadających się do dalszej przeróbki w instalacjach katalitycznego krakingu i reformingu oraz w instalacjach do różnych syntez petrochemicznych. Jak już podkreślono w rozdz. I, szczególnie ostre wymagania stawia się produktom (zwłaszcza paliwom silnikowym i olejom opałowym) w zakresie maksymalnie dopuszczalnej zawartości siarki. Podczas spalania tych paliw w silnikach spalinowych (czy w paleniskach kotłów lub pieców przemysłowych) zawarta w nich siarka powoduje bowiem nie tylko korozję urządzeń, ale jest również środkiem zanieczyszczania atmosfery dwutlenkiem siarki. Z tego względu odsiarczanie stanowiło i dalej stanowi jedno z najważniejszych zadań technologicznych procesu hydrorafinacji produktów naftowych.

W odróżnieniu od innych procesów wodorowych proces hydrorafinacji prowadzi się najczęściej w stosunkowo łagodnych warunkach, w których uwodorniają się związki nienasycone i związki zawierające hete-

roatomy, natomiast reakcje rozrywania wiązań C—C praktycznie nie zachodzą. W niektórych tylko przypadkach prowadzi się hydorafinację w warunkach ostrzejszych, w których w znaczącym już stopniu zaczynają przebiegać reakcje krakowania węglowodorów i inne, jeszcze reakcje węglowodorów (rozd. III), których intensywność zależy od parametrów procesu i rodzaju użytego katalizatora (rozd. II).

Przemysłowe procesy hydorafinacji destylatów naftowych zaczęły się rozwijać przed ok. 50 laty po wprowadzeniu katalizatorów zawierających tlenki i siarczki metali ciężkich. Katalizatory te przyspieszają reakcje uwodorniającego krakowania związków siarki (oraz związków azotu i tlenu), nie ulegając przy tym zatruciu siarką. Należy zaznaczyć, że zapewniały one nie tylko stosunkowo głębokie uwodornienie związków siarki i związków nienasyconych, ale przyspieszały jednocześnie reakcje rozkładu węglowodorów zawartych w surowcu (destruktywne uwodornienie). Ponieważ w procesach hydorafinacji było to najczęściej niepożądane, zatem opracowano inne, bardziej selektywne katalizatory przyspieszające przede wszystkim uwodornienie. Takie własności mają m.in. katalizatory kobaltowo-molibdenowe osadzone na tlenku glinowym. Są one do dzisiaj najpowszechniej stosowane w procesach hydorafinowania destylatów z destylacji zachowawczej, zwłaszcza tzw. produktów białych wrzących poniżej temp. 350°C, oraz niektórych destylatów z procesów rozkładowych, tj. mających tzw. pochodzenie wtórne (np. olejów napędowych z krakingu katalitycznego lub z koksowania).

Hydorafinacji (hydroodsiarczaniu) poddaje się w nowoczesnym przemyśle rafineryjnym niezwykle szeroką gamę surowców — destylaty atmosferyczne, stałe węglowodory naftowe, produkty pozostałościowe (mazut, gudron, deasfaltyzaty) oraz destylaty próżniowe, które poddaje się rafinacji wodorem w celu produkcji olejów smarowych, olejów specjalnych, niskosiarkowych olejów opałowych jak również w celu poprawienia jakości wsadu dla instalacji krakingu katalitycznego.

Hydorafinacja destylatów naftowych jest procesem stosowanym bardzo szeroko w technice rafineryjnej szczególnie od czasu wprowadzenia do przemysłu procesu reformingu, w którym ubocznie otrzymuje się tani wodór. Technologie hydorafinacji destylatów naftowych są od dawna w pełni opanowane i szczegółowo opisywane w literaturze monograficznej¹⁻⁷. Udoskonala się tylko katalizatory i niektóre konstrukcje aparaturowe.

Hydorafinacji poddaje się produkty naftowe różnego pochodzenia (np. destylaty z procesów zachowawczych lub rozkładowych) i o różnym przeznaczeniu finalnym. Dzięki usunięciu lub znacznemu zmniejszeniu zawartości zanieczyszczeń (siarki, azotu, tlenu, metali, węglowodorów nienasyconych czy substancji asfaltowo-żywiczych) w tych produktach osiąga się polepszenie ich własności eksploatacyjnych, takich jak np. odpowiednie ograniczenie korozyjnego oddziaływania paliw naftowych

na silniki czy palniki, zwiększenie wskaźnika lepkości oraz podatności olejów na skuteczne działanie inhibitorów utleniania, obniżenie liczby kwasowej i liczby Conradsona itd.

W zakresie schematów i aparatury różnych przemysłowych procesów hydrowy rafinacji destylatów naftowych występują daleko idące podobieństwa. Różnice pomiędzy poszczególnymi procesami (technologiami) występują w zasadzie jedynie w rozwiązaniach szczegółowych i w rodzaju zastosowanego katalizatora, którego skład i sposób przygotowania stanowią zwykle zastrzeżoną, patentem tajemnicę firmową.

Czołowe firmy specjalistyczne (IFP, UOP, Union Oil, Stadart Oil, Shell, British Petroleum, Exxon) stosują szeroko w praktyce przemysłowej i oferują procesy hydrowy rafinacji, które można nazwać uniwersalnymi (p. IV.4). W instalacjach o praktycznie jednakowym schemacie można bowiem realizować te procesy w różnych wariantach, tj. poddawać hydrowy rafinacji szeroki wachlarz destylatów, dobierając odpowiednie parametry i właściwy katalizator. Typowy schemat takiej instalacji odpowiada przedstawionemu na rys. I.1 i obejmuje węzeł podgrzewania surowca (wymyenniki ciepła, piec rurowy), reaktor hydrowy rafinacji, separatory wysokiego i niskiego ciśnienia, sprężarkę obiegowego gazu wodorowego oraz kolumny do frakcjonowania i stabilizacji produktów.

Informacje ogólne o uniwersalnych technologiach hydrowy rafinacji podano krótko w punkcie 4. W dalszej części niniejszego rozdziału omówiono charakterystyczne problemy technologiczne i rolę hydrowy rafinacji w przeróbce różnych destylatów naftowych na poszczególne finalne produkty rafinerii (benzyny, oleje napędowe, paliwa odrzutowe, oleje smarowe itd.). Uwypuklono przy tym istotne różnice pomiędzy hydrowy rafinacją destylatów z przeróbki zachowawczej a hydrowy rafinacją destylatów z procesów rozkładowych.

Tablica IV.1. Dynamika rozwoju procesów hydrowy rafinacji i hydrokrakingu w Stanach Zjednoczonych¹⁾ w latach 1970-1976⁹

Procesy	Zdolność przerobowa w 1976 r. mln m ³ /r	Procent przyrostu zdolności przerobowej w latach 1970—1976
Hydrowy rafinacja	374,1	159,1
w tym:		
surowców reformingu	195,1	155,9
lekkich destylatów olejowych	102,9	167,9
surowców krakingu katalitycznego	20,4	133,5
olejów smarowych	10,3	130,2
ciężkich destylatów próżniowych	16,4	30,46
pozostałości ropnych	24,0	404,5
Hydrokraking	51,6	147,4
w tym destylatów	45,0	131,4

¹⁾ W początkach 1977 r. instalacje destylacji ropy miały w Stanach Zjednoczonych zdolność przerobową 982 mln m³/r.

Rola procesów hydrorafinacji i hydrokrakingu w rafineriach ropy naftowej jest wielka i stale wzrasta. Obrazują to dobitnie dane przytoczone w tabl. IV.1, z których widać, że nadal największa jest zdolność przerobowa instalacji wstępnej hydrorafinacji surowców reformingu, a najszybszy wzrost zdolności przerobowych instalacji wykazują procesy hydrorafinacji (hydroodsiarczania) ciężkich destylatów i pozostałości ropnych.

2. WPŁYW PARAMETRÓW NA PRZEBIEG HYDRORAFINACJI DESTYLATÓW NAFTOWYCH

Parametry przemysłowych procesów hydrorafinacji dobiera się i utrzymuje w określonych zakresach zależnie od rodzaju oczyszczanej frakcji oraz od założonego stopnia oczyszczania. Szybkość różnych reakcji przebiegających podczas hydrorafinacji frakcji naftowych (rozd. II i III) zależy od własności fizycznych i składu chemicznego surowca, rodzaju i stanu katalizatora, temperatury, ciśnienia cząstkowego wodoru, szybkości objętościowej surowca oraz od konstrukcji reaktora. Wymienione parametry i czynniki są powiązane ze sobą w złożony sposób i można znać jedynie sumaryczny efekt ich oddziaływania na szybkości tych reakcji. Z tego względu omawiając wpływ różnych parametrów na przebieg procesu hydrorafinacji nie można ilościowo ocenić wpływu każdego parametru rozpatrywanego odrębnie. Na podstawie znajomości tego procesu i w oparciu o przeprowadzone konkretne próby przemysłowe (określony surowiec i katalizator) można natomiast wskazać, jak należy dobrać wartości poszczególnych parametrów, aby osiągnąć zamierzone wyniki hydrorafinacji. Ogólne zasady tego doboru omówiono poniżej.

Temperatura. Optymalny zakres temperatury hydrorafinacji dobiera się stosownie do rodzaju przerabianego surowca i typu zastosowanego katalizatora. Dokonanie właściwego wyboru tego zakresu pozwala otrzymywać produkt o pożądanych własnościach, gwarantuje dłuższy czas pracy katalizatora pomiędzy kolejnymi regeneracjami oraz wydłuża sumaryczny okres jego przydatności eksploatacyjnej.

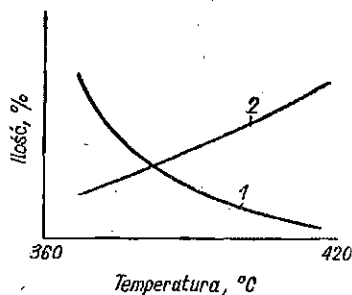
W odniesieniu do wszystkich rodzajów surowca pozostaje słuszną prawidłowość, że przy danej aktywności katalizatora szybkość reakcji uwodornienia oraz stopień odsiarczenia¹⁾ zwiększają się ze wzrostem temperatury, jednak tylko do jej określonej wartości maksymalnej. W temperaturze wyższej od tego maksimum (charakterystycznego dla każdego rodzaju surowca) nasilają się bowiem i zaczynają dominować trudne do kontrolowania niepożądane reakcje prowadzące do tworzenia się koksu, który osadza się na katalizatorze i zmniejsza jego aktywność. Są to

¹⁾ Jak również szybkość zmniejszania się w oczyszczanym surowcu azotu, tlenku i metali.

przede wszystkim reakcje hydrokrakowania, odwodornienia wielopierścieniowych naftenów i kondensacji aromatycznych struktur pierścieniowych. Należy zaznaczyć, że szybki wzrost szybkości reakcji hydrokrakowania następuje dopiero w temperaturze przekraczającej 400°C , gdyż energia aktywacji tych reakcji jest wysoka ($200\text{--}250\text{ kJ/mol}$ na katalizatorze $\text{Co--Mo/Al}_2\text{O}_3$). Ponadto pod stosowanym zwykle ciśnieniem przekroczenie temp. $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ ogranicza osiągnięcie lepszych wyników hydrowy rafinacji równowagą termodynamiczną reakcji uwodornienia tiofenów i niektórych organicznych związków azotu (np. typu chinoliny)⁶.

Zmianom temperatury hydrowy rafinacji odpowiadają zatem określone zmiany szybkości różnych, możliwych termodynamicznie typów reakcji. Pociąga to za sobą odpowiednie i wyraźnie zauważalne zmiany wielkości zużycia wodoru. W miarę wzrostu temperatury najpierw zużycie to się zwiększa w związku ze zwiększaniem się szybkości reakcji uwodornienia (hydrowy rafinacji). Obserwuje się to do temperatury, w której zaczynają się intensyfikować reakcje uwodornienia węglowodorów naftenowych. Wydzielony w nich wodór pozwala na zmniejszenie ilości wodoru doprowadzonego z zewnątrz. Tym samym można mówić w tym momencie o częściowej autohydrowy rafinacji¹⁾. Dalszy wzrost temperatury doprowadza do intensyfikacji reakcji hydrokrakowania, czego sygnałem jest ponowne i znaczne zwiększenie zużycia wodoru. Towarzyszy temu niepożądany wzrost wydajności gazów i produktów ciekłych lżejszych od surowca oraz wzrost ilości koksu odkładającego się na katalizatorze.

Wpływ wzrostu temperatury na najważniejsze spośród wskaźników technologicznych procesu hydrowy rafinacji przedstawiono na rys. IV.1. Tak więc należy utrzymać możliwie niską temperaturę hydrowy rafinacji, nie niższą jednak od tej, która jest konieczna, aby otrzymać hydrowy rafinat o pożądanej jakości. Utrzymywanie stosunkowo niskiej temperatury pozwala zmniejszyć szybkość dezaktywacji katalizatora. Jest to szcze-



Rys. IV.1. Wpływ wzrostu temperatury, na wskaźniki technologiczne procesu hydrowy rafinacji

1 — zawartość siarki, 2 — zużycie wodoru

¹⁾ W przypadku surowców lekkich bogatych w węglowodory naftenowe, w odpowiedniej temperaturze możliwe jest zrealizowanie procesu w wariantcie pełnej autohydrowy rafinacji, tj. bez zasilania instalacji wodorem. W przemyśle rafinacyjnym jest to stosowane w bardzo nielicznych przypadkach rafinacji benzyn. I to tylko wtedy, gdy brak jest źródła wodoru i gdy wymagania co do jakości oczyszczonego produktu nie są duże.

gólnie ważne w przypadkach stosowania różnych typów katalizatorów Ni-Mo/Al₂O₃. Należy jednak podkreślić, że prowadzenie procesu hydrowyodróżniania w zbyt niskiej temperaturze nie pozwala na osiągnięcie zakładanego celu technologicznego, bowiem szybkość pożądaných reakcji przebiegających na powierzchni katalizatora jest wtedy mała. Ponadto stosownie do lotności składników rafinowanej frakcji naftowej wzrasta wraz z obniżeniem temperatury ilość fazy ciekłej w reagującej mieszaninie. Zmniejsza się wtedy szybkość dyfuzji reagentów do powierzchni katalizatora.

Z przedstawionych względów temperaturę procesu hydrowyodróżniania należy utrzymywać w optymalnym zakresie określonym w każdym konkretnym przypadku zależnie od typu (aktywności) katalizatora oraz z uwzględnieniem rodzaju oczyszczanego surowca i pożądanę jakości produktu. Na początku cyklu produkcyjnego instalacji hydrowyodróżniania utrzymuje się niższą temperaturę, na co pozwala duża aktywność świeżego katalizatora. Następnie temperaturę stopniowo podwyższa się w ramach wybranego zakresu, tj. do określonego maksimum. Pozwala to w pewnym stopniu ograniczać pogarszanie się wyników hydrowyodróżniania powodowane zakoksowywaniem i coraz mniejszą aktywnością katalizatora.

Stopniowo zwiększanie temperatury w reaktorach hydrowyodróżniania w okresie cyklu ich pracy między kolejnymi regeneracjami katalizatora stanowi charakterystyczną cechę procesu. Bardzo istotne jest przy tym zastosowanie właściwej technologii doprowadzania do optymalnej (możliwie niskiej) początkowej temperatury w reaktorach⁴⁾ podczas rozruchu instalacji. Będzie to omówione nieco szerzej w p. 9. Problem tkwi w tzw. pamięci temperaturowej zastosowanego katalizatora, narzucającej celowość rozpoczynania cyklu pracy instalacji w temperaturze nie wyższej niż wystarczająca do osiągnięcia założonego stopnia rafinacji. Stopień ten kontroluje się zwykle jedynie przez oznaczanie zawartości siarki w produkcie.

W tablicy IV.2 podano przykładowe zakresy temperatur hydrowyodróżniania frakcji z zachowawczej destylacji ropy. Poszczególne wartości z tych zakresów dobiera się zależnie od własności (składu) oczyszczanego surowca. W przypadku surowca zawierającego więcej związków siarki trzeba np. stosować odpowiednio wyższą temperaturę hydrowyodróżniania, dzięki czemu osiąga się taką samą pożądaną jakość produktu (hydrowyodróżniatu), jaką można osiągnąć w niższej temperaturze, jeśli surowiec jest mniej zasilony. Stwierdzenie to jest słuszne wówczas, gdy w tak samo prowadzonych procesach hydrowyodróżniania mniej i bardziej za-

⁴⁾ Temperatura ta zależy od aktywności katalizatora. Stąd zainteresowanie tzw. katalizatorami niskotemperaturowymi, pozwalającymi na poprawienie energetycznych wskaźników procesu (mniejsze zużycie paliwa w piecach w przypadku możliwości zastosowania niższej początkowej temperatury w reaktorze).

Tablica IV.2. Zakresy temperatur hydrowy rafinacji frakcji z zachowawczej destylacji ropy

Frakcja	Temperatura w mieszaninie reakcyjnej w reaktorze hydrowy rafinacji, °C	
	początek cyklu (świeży katalizator)	koniec cyklu (katalizator w okresie poprzedzającym regenerację)
Benzyna	280—330	360—380
Nafta	280—300	370—380
Oleń napędowy	300—330	370—410

siarczonego surowca zastosowano katalizator o takiej samej aktywności.

Poszczególne wartości podane w zakresach uwidoczniionych w tabl. IV.2 należy rozumieć jako średnie temperatury w mieszaninie reakcyjnej. Temperatura hydrowy rafinatu odbieranego z reaktora jest bowiem zawsze nieco wyższa od temperatury surowca zasilającego ten reaktor. Ten gradient temperatury jest następstwem egzotermiczności reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych, aromatycznych, związków siarki itd. W procesie hydrowy rafinacji frakcji z destylacji zachowawczej efekt cieplny reakcji jest stosunkowo nieduży i wynosi 20—90 kJ/kg surowca (zależnie od jego rodzaju). Jeśli natomiast hydrowy rafinacji poddaje się frakcję z destylacji zachowawczej, do której dodano do 30% wag. odpowiedniego destylatu z procesów rozkładowych, to efekt cieplny wzrośnie i wyniesie 125—190 kJ/kg (zależnie od zawartości tego destylatu w surowcu hydrowy rafinacji oraz od zawartości węglowodorów nienasyconych w tym destylacie). Efekt ten może być jeszcze większy (do 500 kJ/kg), np. w procesie hydrowy rafinacji destylatów próżniowych o dużej zawartości siarki lub różnych frakcji z procesów rozkładowych, zawierających dużo węglowodorów nienasyconych.

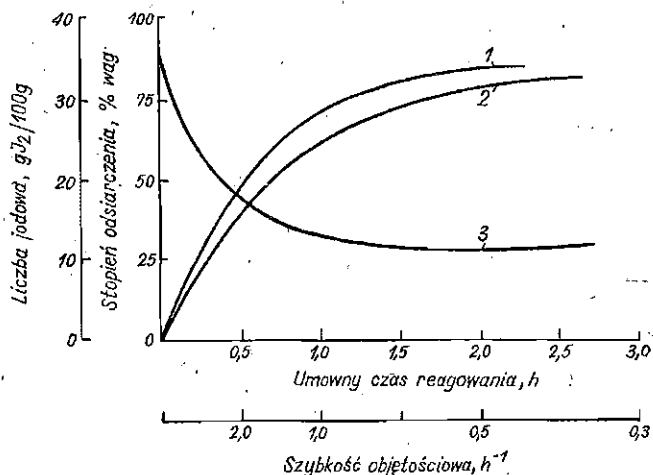
Jeśli efekt cieplny reakcji jest większy od 125 kJ/kg, to wartość gradientu temperatury w reaktorze może osiągnąć nawet 40—50°C. Taki wzrost temperatury jest zbyt duży, aby bez chłodzenia mieszaniny reakcyjnej dało się prowadzić hydrowy rafinację, nie przekraczając maksymalnej temperatury z zakresu wybranego dla danego surowca i celu procesu. Stosuje się wtedy reaktory z kilkoma warstwami katalizatora, pomiędzy którymi chłodzi się mieszaninę reakcyjną wprowadzając do niej zimny obiegowy gaz wodorowy lub niekiedy jego mieszaninę z niestabilizowanym ciekłym hydrowy rafinatem. Inne sposoby chłodzenia pomiędzy warstwami (np. w zewnętrznych lub wewnętrznych wymiennikach ciepła) są stosowane bardzo rzadko. Bez chłodzenia reaktora można hydrowy rafinować np. destylaty atmosferyczne z destylacji ropy. W ich przypadku efekt cieplny reakcji jest bowiem mniejszy od 100 kJ/m³ surowca, a gradient temperatury w reaktorze nie przekracza w związku z tym 10—15°C.

Szybkość objętościowa. Szybkością objętościową¹⁾ nazywa się stosunek objętości ciekłego surowca przepływającego w ciągu 1 h przez reak-

¹⁾ W publikacjach w języku rosyjskim używane też bywa określenie: *udielnaja objemnaja skorost'* (szybkość objętościowa właściwa).

tor do objętości katalizatora. Zwiększenie szybkości objętościowej (lub zmniejszenie czasu trwania zetknięcia surowca z katalizatorem w przypadku procesu prowadzonego w fazie gazowej) prowadzi do zmniejszenia intensywności wszystkich katalitycznych i termicznych reakcji przebiegających podczas hydorafinacji. W związku z tym zmniejsza się wtedy zużycie wodoru i mniej koksu odkłada się na katalizatorze.

Ogólnie można stwierdzić, że wyniki hydorafinacji są tym lepsze, a stopień odsiarczenia tym większy, im mniejsza jest szybkość objętościowa¹⁾. Obrazuje to rys. IV.2 na przykładzie hydorafinacji oleju napędowego z procesu koksowania. Należy jednak podkreślić, że zmniejszenie szybkości objętościowej jest równoznaczne ze zmniejszeniem ilo-



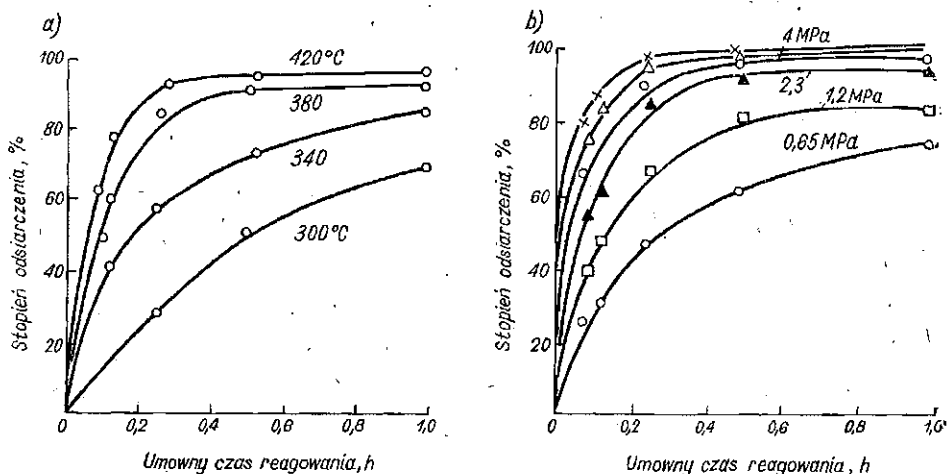
Rys. IV.2. Wpływ szybkości objętościowej surowca na stopień odsiarczenia i liczbę jodową oleju napędowego z procesu koksowania (hydorafinacja z zachowaniem niezmiennych wartości pozostałych parametrów)

1 — stopień odsiarczenia na katalizatorze Ni-Mo/Al₂O₃, 2 — stopień odsiarczenia na katalizatorze Co-Mo/Al₂O₃, 3 — liczba jodowa (dla obu katalizatorów)

ści surowca przepuszczanego przez reaktor, tj. z ograniczaniem zdolności przerobowej instalacji przemysłowej. Z tego punktu widzenia pożądane są zatem duże szybkości objętościowe, przy których można również osiągnąć pożądaną jakość hydorafinatu, jednak tylko wtedy, jeśli zastosuje się bardziej aktywny katalizator lub zaostriży się odpowiednio inne parametry procesu, zwiększając np. temperaturę i ciśnienie cząstkowe wodoru. Jak wiadomo, parametry te są limitowane względami technologicznymi i ekonomicznymi. Z tego względu szybkość objętościową, tem-

¹⁾ Odwrotnością szybkości objętościowej jest czas trwania zetknięcia pomiędzy 1 m³ katalizatora a 1 m³ surowca. Wielkość tę trudno nazwać w sposób krótki, a jednocześnie jednoznaczny. W publikacjach w języku angielskim stosowana bywa nazwa *space time*, w publikacjach w języku rosyjskim: *ustownoje wremja reagirowania* lub *fiktivnoje wremja wzaimodiejstwija*. W tekście tej książki przyjęto określenie *umowny czas reagowania*.

peraturę¹⁾ i ciśnienie cząstkowe wodoru dobiera się we wzajemnym powiązaniu. W celu zobrazowania wpływu tych trzech parametrów na stopień odsiarczania (na przykładzie hydrotorafinacji oleju napędowego) przedstawiono odpowiednie zależności na rys. IV.3. Na rysunku tym szybkość objętościową (h^{-1}) reprezentuje jej odwrotność (umowny czas reagowania).



Rys. IV.3. Zależności stopnia odsiarczenia oleju napędowego w procesie hydrotorafinacji na katalizatorze Co-Mo/Al₂O₃: a) od umownego czasu reagowania i temperatury, b) od umownego czasu reagowania i ciśnienia cząstkowego wodoru²

Dla konkretnego surowca dobiera się optymalną szybkość objętościową uwzględniając rodzaj i stan (aktywność) katalizatora, wartości innych parametrów hydrotorafinacji oraz pożądaną jakość hydrotorafinatu. W instalacjach przemysłowych stosuje się szybkości objętościowe 1–10 h^{-1} . W przypadku przeróbki surowców ciężkich i frakcji z procesów rozkładowych właściwe są najmniejsze wartości z tego zakresu (np. ok. 1 h^{-1} w procesie hydrotorafinacji destylatów próżniowych).

Ciśnienie w reaktorze i ciśnienie cząstkowe wodoru. Jeśli przyjąć, że inne parametry hydrotorafinacji są niezmiennie, to można stwierdzić, że zwiększenie ciśnienia w reaktorze powoduje określoną zmianę stopnia przereagowania. Zmiana ta następuje w wyniku 1) zwiększenia ciśnienia cząstkowego wodoru, 2) zwiększenia ciśnienia cząstkowego par surowca, 3) wykrapłania się (zwłaszcza w przypadkach przeróbki cięższych surowców) niektórych składników mieszaniny reakcyjnej.

Zwiększenie ciśnienia cząstkowego wodoru zwiększa szybkość reakcji uwodornienia i ogranicza możliwości odkładania się koksu na katalizatorze. Większy jest wtedy stopień usunięcia siarki, azotu, tlenu i me-

¹⁾ Ogólnie można powiedzieć, że zwiększenie szybkości objętościowej daje efekt przeciwny niż podwyższenie temperatury procesu.

tali oraz pełniejsze jest nasycenie wodorem olefin i węglowodorów aromatycznych.

Przy zachowaniu stałej temperatury reakcji wzrost ciśnienia w reaktorze sprzyja powstawaniu fazy ciekłej, której obecność powoduje zmniejszenie się szybkości dyfuzji wodoru do katalizatora. Jego centra aktywne w wypełnionych cieczą porach przestają wtedy prawie całkowicie uczestniczyć w reakcji. Jest to okoliczność mająca istotne znaczenie, zwłaszcza w doborze parametrów hydrowerwienia frakcji 200—350°C. Jeśli pod określonym ciśnieniem w reaktorze część takiego surowca znajduje się w fazie ciekłej, to zwiększenie wartości stosunku wódor : surowiec (a zatem ciśnienia cząstkowego wodoru) poprawia wyniki hydrowerwienia. Gdy ciśnienie cząstkowe wodoru jest wyższe, to większa jest bowiem proporcjonalna do niego szybkość dyfuzji wodoru przez warstewki cieczy do powierzchni katalizatora. Ponadto przy większym ciśnieniu cząstkowym wodoru maleje ilość fazy ciekłej, zmniejsza się więc grubość tych warstewek. Gdy natomiast omawiany surowiec przejdzie całkowicie w fazę gazową, to wzrost ciśnienia cząstkowego wodoru (przy niezmiennym ciśnieniu całkowitym) powodować będzie pogorszenie się wyników hydrowerwienia (zmniejszenie stopnia odsiarczenia) ze względu na zmniejszenie się ciśnienia cząstkowego par surowca. To samo stwierdzenie odnosi się do prowadzonej w fazie gazowej hydrowerwienia wszystkich frakcji lekkich (przede wszystkim benzyn). Natomiast w przypadku hydrowerwienia frakcji olejowych wrzących powyżej 350°C zastosowanie większego ciśnienia cząstkowego wodoru jest zawsze korzystne (reagujący surowiec w fazie ciekłej) i ograniczone jedynie względami ekonomicznymi, a mianowicie zbyt wysokimi kosztami wykonania i eksploatacji aparatury wysokociśnieniowej.

W reaktorach przemysłowych procesów hydrowerwienia destylatów naftowych wybiera się i utrzymuje ciśnienie z zakresu 2—7 MPa. W przypadku poszczególnych typów tych destylatów stosuje się w zasadzie ciśnienie mieszczące się w zakresach podanych w tabl. IV.3. Dla przykładu można nawiązać do rys. IV.3b, z którego widać, że wpływ ciśnienia cząstkowego wodoru na głębokość hydrowerwienia oleju napędowego jest wyraźny przy wartościach niższych od 3,5—4 MPa.

Stosunek wódor: surowiec węglowodorowy i tzw. krotność cyrkulacji gazu wodorowego. Jeśli przyjąć, że szybkość objętościowa oraz temperatura i ciśnienie w reaktorze hydrowerwienia są niezmiennie, to od war-

Tablica IV.3. Zakresy ciśnień stosowanych w procesie hydrowerwienia destylatów naftowych

Destylaty poddawane hydrowerwienia	Ciśnienie, MPa	Ciśnienie cząstkowe wodoru, MPa
Benzyna	4—5	3,5—4
Frakcje 200—350°C	4—5	3—3,5
Frakcje > 350°C (destylaty próżniowe)	6—7	5—6

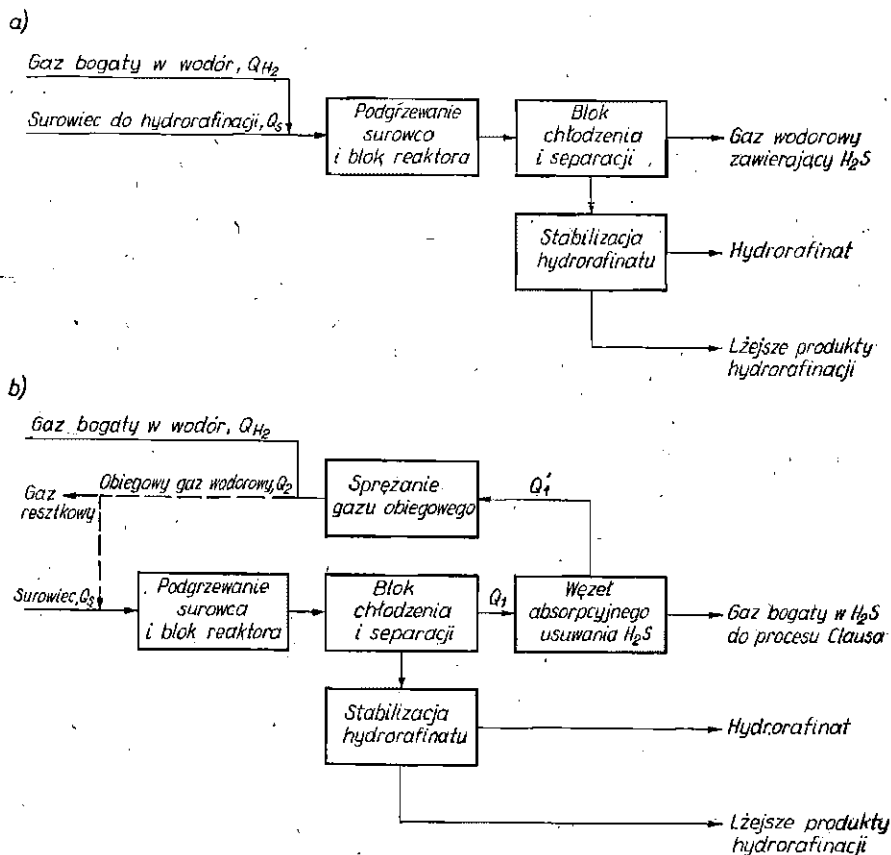
tości stosunku molowego wodoru (H) : surowiec (C) zależy ciśnienie cząstkowe wodoru, ilość surowca, jaka przejdzie w fazę gazową (istotne przede wszystkim w przypadku przeróbki ciężkich surowców olejowych), oraz czas trwania zetknięcia reagentów z katalizatorem. Wszystkie te czynniki wpływają na wyniki hydrotorafinacji. Wysoki stopień odsiarczenia ($> 94\%$) osiąga się np. utrzymując wartość molowego stosunku H : C w granicach od 5 : 1 do 15 : 1³. Zakres ten jest więc dość szeroki i odpowiednie wartości z niego wybiera się zależnie od rodzaju surowca, katalizatora i wymagań co do jakości produktów. Do określonego surowca kierowanego do hydrotorafinacji trzeba zatem wprowadzać określony gaz wodorowy¹⁾ ze ściśle takim objętościowym natężeniem dopływu (m^3/h), aby było ono wystarczające do utrzymywania wybranej wartości molowego stosunku H i C. Natężenie dopływu gazu wodorowego musi być zatem tym większe, im mniejsze jest stężenie wodoru w tym gazie.

W przemysłowych procesach hydrotorafinacji destylatów naftowych stosuje się dwa odmienne sposoby zasilania instalacji wodorem (gazem wodorowym). Wyprzedzając omawianie tych bardziej technologicznych zagadnień, na rys. IV.4 podano schematy ideowe obu sposobów zasilania. Pierwszy z nich (a) dotyczy schematu hydrotorafinacji z tzw. otwartym jednokrotnym przepływem gazu wodorowego przez aparaty instalacji, tj. ze zrzucaniem go z separatorów do zakładowej sieci gazu wodorowego zawierającego siarkowodor²⁾. Schemat ten jest stosowany przede wszystkim w procesie wstępnej hydrotorafinacji benzyn poprzedzającej proces ich reformingu. Charakterystyczne jest wtedy realizowanie obu procesów w ramach jednej instalacji produkcyjnej. Wynika to z ich ścisłego powiązania technologicznego. Kierowana do reaktora hydrotorafinacji potrzebna ilość gazu wodorowego z reformingu nie przekracza zwykle 80—100 m^3/m^3 benzyny. Wystarcza to w pełni do utrzymania właściwego stosunku H : C, gdyż gaz ten zawiera 75—85% obj. H_2 .

W procesie hydrotorafinacji nafty, oleju napędowego i innych frakcji olejowych stosuje się najczęściej schemat zasilania wodorem przedstawiony na rys. IV.4b. Gaz poreakcyjny odbierany z separatora (strumień Q_1) zawiera oczywiście mniej wodoru niż gaz przed reaktorem. Zmniejszenie zawartości wodoru jest przede wszystkim wynikiem zaszyłych reakcji chemicznych, ale również wynika z jego strat i rozpuszczalności w ciekłym hydrotorafinacie. Strumień Q_1 niesie gazowe produkty reakcji (H_2S , NH_3 , H_2O). Odnośnie do siarkowodoru można stwierdzić, że jego zawrótzenie z gazem obiegowym do reaktora nie miałyby istot-

¹⁾ Do procesu hydrotorafinacji może być wykorzystywany gaz wodorowy o różnej zawartości wodoru (najlepiej 80 — 90 nie mniej jednak niż 60% obj. H_2).

²⁾ Gaz z tej sieci zwykle kieruje się do zbiorczych (zakładowych) instalacji absorpcyjnego wydzielania H_2S i jego utleniania do siarki metodą Clausa. Gaz wodorowo-węglowodorowy z desorbera instalacji absorpcyjnej kieruje się zazwyczaj do sieci gazu opałowego.



Rys. IV.4. Schematy ideowe zasilania instalacji hydrowerazynacji gazem wodoro-
 równym: a) z jednokrotnym (tzw. otwartym) przepływem gazu, b) z obiegiem
 (cyrkulacją)

nego wpływu na przebieg reakcji odsiarczania. Absorpcyjne (np. roz-
 tworem monoetanoloaminy) usuwanie siarkowodoru jest jednak konieczne
 w każdym przypadku zastosowania schematu z obiegiem gazu wodoro-
 rowego. Pozwala ono zmniejszyć ilość nagromadzających się trucizn ka-
 talizatora, ograniczyć korozję rur w piecu i podtrzymać wysokie ciśnie-
 nie cząstkowe wodoru.

Oczyszczając strumień Q_1 z siarkowodoru odbiera się z instalacji
 absorpcyjnej strumień Q_1' , który mieszany jest z gazem bogatym w wo-
 dór (strumień Q_{H_2}) doprowadzonym z instalacji reformingu lub z insta-
 lacji katalitycznej konwersji gazów węglowodorowych z parą wodną
 (gaz wodorowy z konwersji zawiera ok. 95% H_2). W ten sposób uzupeł-
 nia się brakujące ilości wodoru. Zmieszane strumienie Q_1' i Q_{H_2} stano-
 wiają tzw. gaz obiegowy (cyrkulujący), który trzeba sprężyć¹⁾, aby możli-

¹⁾ Strumień Q_{H_2} można wprowadzić za sprężarką, jeżeli ma dostatecznie wy-
 sokie ciśnienie.

we było utrzymanie obiegu, tj. jego wprowadzenie do strumienia surowca. Schemat (b) różni się więc od schematu (a) dodatkowym wyposażeniem instalacji hydrowyodróżnienia we własny węzeł absorpcyjnego usuwania siarkowodoru i w sprężarkę gazu wodorowego.

Należy z naciskiem podkreślić, że nawet w przypadku schematu otwartego (rys. IV.4a) celowe jest przewidzenie możliwości zastosowania cyrkulacji (bez usuwania siarkowodoru) jako zabezpieczenia przed skutkami krótkotrwałego przerwania zasilania instalacji świeżym gazem wodorowym. Mając taką możliwość, można utrzymać przez 2—4 h ruch instalacji hydrowyodróżnienia bez odprowadzania gazu wodorowego i bez zasilania gazem świeżym. Obserwuje się w tym czasie minimalną tylko tendencję do spadku ciśnienia w aparatach bloku reaktorowego. Wprawdzie jakość odbieranego hydrowyodróżnienia staje się nieco gorsza, ale celem głównym staje się wtedy zachowanie ciągłości ruchu instalacji, tj. uniknięcie jej zatrzymania i uruchamiania po wznowieniu przerwanoego na krótko zasilania świeżym gazem wodorowym. Z tego przede wszystkim względu instalacje hydrowyodróżnienia pracujące z otwartym przepływem gazu wodorowego powinny być wyposażone w połączenia i armaturę umożliwiające okresowe zastosowanie cyrkulacji, tj. podawanie całego gazu wodorowego z separatora wysokiego ciśnienia bezpośrednio na ssanie sprężarki zasilającej instalację świeżym gazem wodorowym.

Powyższe omówienie schematów zasilania wodorem i związane z tym rys. IV.4 wprowadzono do punktu dotyczącego parametrów hydrowyodróżnienia, gdyż ułatwi to sprecyzowanie pojęcia *krotności cyrkulacji gazu wodorowego*¹⁾ i pozwoli uniknąć nieporozumień przy jego stosowaniu. Jest to pojęcie umowne, używane powszechnie w praktyce przemysłu rafineryjnego i w publikacjach z zakresu technologii przeróbki ropy. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że nie rozumie się go przy tym jako liczby obiegów jednostkowej ilości cyrkulowanego produktu w jednostkowym czasie (jak np. w przypadku obiegu zamkniętego typu obiegu przemysłowej wody chłodniczej czy też freonów w agregatach chłodniczych). W technologii rafineryjnej pojęcia *krotności cyrkulacji* używa się bowiem w odniesieniu do gazowych lub ciekłych produktów procesu, zawracanych w części (lub w całości) do podstawowej aparatury reakcyjnej. Konkretnie pojęcia tego używa się w znaczeniu stosunku jednostkowych objętości dwóch strumieni technologicznych kierowanych do reaktora. I tak np. *krotnością cyrkulacji* świeżego gazu wodorowego na rys. IV.4a będzie stosunek $Q_{H_2} : Q_s$ równy stosunkowi $V_{H_2} : V_s$ (m^3/m^3). Na rysunku IV.4b *krotnością cyrkulacji* obiegowego gazu wodorowego będzie wartość stosunku $Q_2 : Q_s$.

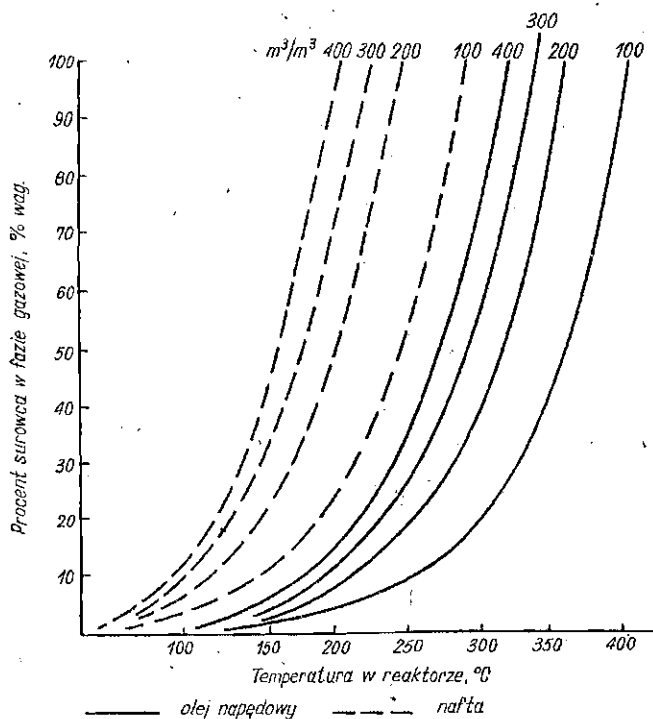
Po powyższym wyjaśnieniu umowne pojęcie *krotności cyrkulacji* będzie używane w dalszym tekście tej książki. Dla informacji warto

¹⁾ Spotkać można również pojęcie tzw. *krotności cyrkulacji wodoru* (stosunek objętości wodoru do objętości surowca w warunkach normalnych).

jeszcze podać, że w różnych publikacjach czynione są niekiedy próby wprowadzenia innych określeń. W monografii¹ spotyka się np. jako synonimy krotności cyrkulacji określenia: zasilanie właściwe (w sensie: na 1 m³ surowca) gazem wodorowym lub cyrkulacja właściwa gazu wodorowego.

Krotność cyrkulacji gazu wodorowego waha się zwykle w zakresie 200—700 objętości gazu na jedną objętość surowca. Wartości z tego zakresu dobiera się zależnie od rodzaju surowca i od zawartości wodoru w gazie. W przypadku hydorafinacji destylatów zawierających dużo węglowodorów nienasyconych, substancji asfaltowo-żywicznych i związków siarki (jak np. oleje z koksowania) stosuje się duże krotności cyrkulacji. Pozwala to zwiększyć czas pracy instalacji pomiędzy regeneracjami katalizatora.

W przypadku przeróbki surowców cięższych od benzyny krotność cyrkulacji stanowi o wartości stosunku gaz : ciecz w dwufazowym strumieniu wprowadzonym do bloku reaktorowego instalacji hydorafinacji. Przy małej krotności cyrkulacji wartość tego stosunku jest mała. Ciśnienie cząstkowe par hydorafinowanej frakcji naftowej w reaktorze jest wtedy większe, co podwyższa temperaturę skraplania się jej par. A zatem w określonej temperaturze w reaktorze większy procent su-



Rys. IV.5. Zależność stanu skupienia surowca (nafta, olej napędowy) w procesie hydorafinacji od temperatury i krotności cyrkulacji gazu wodorowego

rowca znajdować się będzie w fazie ciekłej. Przedstawiono to na rys. IV.5, na którym poszczególne krzywe odnoszą się do krotności cyrkulacji równych odpowiednim wartościom (m^3 gazu na 1 m^3 surowca) uwidocznionym nad krzywymi.

3. ZUŻYCIE WODORU W PROCESACH HYDROWODOWANIA

Zagadnienia zużycia wodoru (gazu wodorowego) w rafineryjnych procesach wodorowych były ogólnie omówione w rozdz. I (str. 25). W szczególności zwrócono tam uwagę na uzależnienie zużycia gazu wodorowego od jego składu i ciśnienia procesu oraz porównano wielkość zużycia wodoru w różnych procesach rafineryjnych i petrochemicznych. W rozdz. VIII omówiono natomiast źródła wodoru (gazu wodorowego) oraz stosowane w rafineriach metody jego produkcji.

Zużycie wodoru na uwodornienie związków nienasyconych wylicza się na podstawie liczby bromowej lub jodowej produktu. W zależności od gęstości różnych frakcji naftowych zużycia wodoru na uwodornienie 1 m^3 zawartych w tych frakcjach węglowodorów olefinowych¹⁾ są następujące^{2,8)}:

- | | |
|--|---|
| a) Benzyny z procesów rozkładowych o gęstości: | |
| 0,7587 g/cm^3 | 150 — 167 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| 0,7796 g/cm^3 | 132 — 147 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| b) Średnie destylaty z destylacji zachowawczej o gęstości: | |
| 0,8017 g/cm^3 | 115 — 132 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| 0,8251 g/cm^3 | 101 — 115 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| 0,8498 g/cm^3 | 89 — 102 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| c) Surowce do krakingu katalitycznego (destylaty próżniowe) o gęstości | |
| 0,8762 g/cm^3 | 75 — 89 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| 0,9042 g/cm^3 | 62 — 76 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| 0,9340 g/cm^3 | 40 — 64 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |
| d) Mazut o gęstości: | |
| 0,9700 g/cm^3 | 100 — 132 $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ |

Interesujące jest zestawienie powyższych danych z przykładowym wyliczeniem bilansowym zawartym w tabl. IV.4. Dane przedstawione w tej tabelicy odnoszą się do hydrowodowania typowych produktów naftowych pochodzących z procesów zachowawczych i rozkładowych. Na ich podstawie można w przybliżeniu wyliczyć zużycie wodoru i konkretnego gazu wodorowego potrzebne w hydrowodowaniu dowolnego produktu.

W różnych publikacjach spotyka się również informacje o zużyciu wodoru wyrażone nie w m^3/m^3 surowca, lecz w procentach wagowych w stosunku do surowca poddawanego hydrowodowaniu. I tak np. na rys. IV.6 przedstawiono faktyczne zużycie wodoru na reakcje chemiczne w procesie hydrowodowania destylatów z destylacji zachowawczej rop siarkowych. Zużycie to w przypadku hydrowodowania benzyny wynosi ok. 0,10%

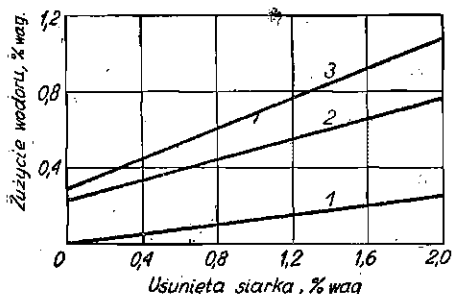
¹⁾ Zużycie wodoru na uwodornienie dienów jest około dwukrotnie większe od zużycia na uwodornienie olefin.

Tablica IV.4. Przykładowe wyliczenie bilansowe zużycia 100-procentowego wodoru w procesach hydorafinacji różnych produktów naftowych prowadzonej z wydmuchem gazu wodorowego do sieci gazu opałowego^{2,8}

Wyszczególnienie	Benzyny		Olej napędowy destylacji zachowawczej	Destylaty próżniowe	
	pierwotne z destylacji zachowawczej	wtórne (z procesów rozkładowych)		pierwotne	wtórne
Zawartość w surowcu % wag.					
siarki	0,15—0,3	0,1—0,2	0,7—2,0	1,8—2,5	1,2—1,6
azotu	0,10—0,3	0,01—0,1	0,2—0,3	0,02—0,3	do 0,2
tłenu	0,12—0,2	0,01—0,1	0,1—0,2	0,2	do 0,2
olefin	—	10—20	—	—	20—30
dienów	—	0—3	—	—	—
Zużycie wodoru ¹⁾ , m ³ /m ³					
na straty przez nieszczelności	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
na rozpuszczenie w hydrogenizacji w reakcjach chemicznych na utworzenie związków z:	8,4—8,6	8,6	6,1—6,0	4,2—4,0	5,2—5,1
— siarką	0,9—1,8	0,8—1,2	4,3—12,3	11,0—15,2	7,3—9,7
— azotem	2,1—6,3	0,2—2,1	4,2—6,2	4,2—6,2	do 4,2
— tlenem	1,4—0,27	0,12—1,2 ²⁾	1,2—2,4	2,4	do 2,4
— olefinami	—	15,0—30	—	—	24,0—36,0
— dienami	—	0,9	—	—	—
z gazem wydmuchowym	—	18,0	6,0	5,0	8,0
Sumarycznie:	14,2—18,2 ²⁾	43,7—71,3	23—34	28—34	52,3—60

¹⁾ Przy założeniu całkowitego nasylenia węglowodorów nienasyconych oraz całkowitego usunięcia siarki, szotu i tlenu.

²⁾ Hydorafinacja bez wydmuchu gazu wodorowego.



Rys. IV.6. Zużycie wodoru w procesie hydorafinacji produktów naftowych¹⁰: 1 — obliczeniowe z wytworzeniem H₂S, 2 — faktyczne w procesie hydorafinacji destylatów pierwotnych, 3 — faktyczne w procesie hydorafinacji destylatów wtórnych (z procesów rozkładowych)

wag., nafty — 0,2—0,35% wag., oleju napędowego — 0,4—0,5% wag., destylatu próżniowego — 0,6—0,7% wag. W procesach hydorafinacji i hydrostabilizacji produktów naftowych o pochodzeniu wtórnym zużycie wodoru w reakcjach chemicznych jest znacznie większe. Wynika to z faktu, że dodatkowe ilości wodoru zużywają się na uwodornienie dienów oraz monoolefin (tabl. IV.4).

Omawiając wielkość zużycia wodoru w procesach hydrowerfinacji należy traktować przytoczone wyżej dane jako orientacyjne. Trzeba bowiem pamiętać, że zużycie to jest zmienne i zależy od wielu czynników, a mianowicie m.in. od składu chemicznego surowca (zawartości siarki, azotu, węglowodorów nienasyconych i aromatycznych), temperatury procesu, ciśnienia cząstkowego wodoru, czasu zetknięcia reagentów z katalizatorem i stopnia przemiany. Ponadto w zależności od rodzaju i stanu zastosowanego katalizatora proces prowadzi się w łagodniejszych lub ostrzejszych warunkach, co wpływa na zużycie wodoru. W wysokiej temperaturze (głęboka hydrowerfinacja lub efekt zwiększenia temperatury procesu w przypadku znacznej dezaktywacji katalizatora) wzrasta np. udział reakcji hydrokrakowania, z czym związany jest wzrost zużycia wodoru. Zużycie wodoru zależy również istotnie od składu cyrkulującego gazu wodorowego wprowadzanego do reaktora.

Inne informacje o charakterze ogólnym z zakresu tematyki zużycia wodoru w procesach wodorowych były podane i omówiono w punkcie 1.2c. Dane szczegółowe dotyczące zużycia wodoru w różnych procesach hydrowerfinacji rozmaitych surowych frakcji naftowych pochodzących z procesów zachowawczych i rozkładowych będą natomiast podawane w miarę omawiania tych procesów w punktach 4—9 niniejszego rozdziału.

4. UNIWERSALNE TECHNOLOGIE HYDROWERFINACJI DESTYLATÓW NAFTOWYCH

Określenie *uniwersalne* użyto w tytule niniejszego punktu w rozumieniu oferowanych przez czołowe firmy tych procesów (technologii), których odpowiednie warianty są szeroko stosowane w przemyśle do hydrowerfinowania różnych destylatów naftowych — od benzyn aż do destylatów próżniowych. Te warianty poszczególnych procesów różnią się przede wszystkim parametrami i rodzajem zastosowanego katalizatora.

Proces Unibon (licencja firmy Universal Oil Products Inc.). W światowym przemyśle rafineryjnym pracuje ponad 500 instalacji hydrowerfinacji zaprojektowanych przez UOP. Rafinuje się w nich benzyny z DRW, krakingu katalitycznego i koksowania, naftę oraz oleje napędowe atmosferyczne i próżniowe. Proces UOP stosuje się przede wszystkim do otrzymywania wolnego od zanieczyszczeń wsadu benzynowego dla instalacji reformingu katalitycznego oraz poprawiania własności destylatów próżniowych przeznaczonych do: 1) komponowania lepszych jakościowo olejów napędowych i opałowych, 2) przeróbki metodą krakingu katalitycznego, 3) produkcji wysokojakościowych olejów smarowych.

Proces Hydrofining Exxon (licencja firmy Exxon Research and Eng. Co.). Proces Hydrofining Exxon zastosowano w 225 instalacjach przemys-

słowych przerabiających rocznie ok. 235 mln m³ różnych destylatów naftowych. Proces ma charakter uniwersalny. Dobierając odpowiednio parametry i katalizator można go stosować do usuwania z destylatów naftowych siarki i azotu oraz poprawiania ich zapachu, barwy, stabilności i charakterystyki spalania. Przerabiane mogą być destylaty z destylacji zachowawczej oraz z krakingu — od frakcji benzynowych (przygotowywanie surowca dla reformingu) i nafty (poprawianie jakości składników paliw odrzutowych) do destylatów próżniowych (odsiarczanie i poprawa innych własności składników olejów napędowych, opałowych i smarowych).

Proces Hydrofining Exxon jest jednostopniowy, prowadzi się go w temp. 200—370°C pod ciśn. 1,5—4 MPa.

Proces Hydrofining BP (licencja firmy British Petroleum Trading Ltd). Proces ten zastosowano w 49 instalacjach przemysłowych (ich łączna zdolność przerobowa — 42 mln m³/r)¹¹ do odsiarczania i zwiększania stabilności pierwotnych destylatów atmosferycznych i próżniowych lub ich mieszanin z olejem napędowym z koksowania oraz z olejem cyrkulacyjnym z krakingu katalitycznego. Odsiarczone produkty cechują się lepszym zapachem oraz jaśniejszą barwą i spełniają wymagania jakościowe stawiane surowcom innych procesów rafineryjnych.

Proces IFP (licencja: Institut Français du Petrole). Proces zastosowano w 87 instalacjach przemysłowych (w tym: 42 instalacje katalitycznej hydrowerwafinacji benzyn, 29 — średnich destylatów z DRW, 8 — ciężkich destylatów próżniowych, 3 instalacje hydrowerwafinacji i dearomatyzacji nafty, 4 instalacje hydrowerwafinacji destylatów z koksowania i visbreakingu (mających łączną zdolność przerobową 58 mln m³/r). Proces pozwala na poprawę jakości destylatów naftowych różnego pochodzenia (z DRW, koksowania, visbreakingu, krakingu katalitycznego) i różnego rodzaju (od benzyn lekkich do ciężkich destylatów próżniowych). W procesie usuwa się siarkę, azot, metale oraz olefiny, osiąga się poprawę barwy, zapachu, stabilności i innych własności odpowiednich destylatów (np. wysokości płomienia niekopcącego, liczby cetanowej). Informację o najważniejszych parametrach technologicznych i katalizatorach różnych wariantów procesu zestawiono w tabl. IV.5.

Hydroodsiarczanie z „orosieniem” (Hydrodesulfurization — trickle flow, licencja firmy Shell Dev. Co). Proces ten zastosowano w 90 instalacjach przemysłowych mających łączną zdolność przerobową 81 mln m³/r¹¹. Surowcem mogą być różne destylaty — od benzyny ciężkiej do destylatów próżniowych. Proces jest jednostopniowy prowadzony w instalacjach o typowym schemacie z obiegiem gazu wodorowego z tym, że przepływ mieszaniny reakcyjnej przez reaktor ma specyficzny charakter kroplowy („orosienie”). Podstawowe parametry procesu: temp. 330—400°C, ciśn. 4,9—9,8 MPa, szybkość objętościowa 1—3,5 h⁻¹, zużycie gazu wodorowego 132—270 m³/m³ surowca. W tabl. IV.6 podano dla

Tablica IV.5. Parametry i katalizatory hydrotorafinacji różnych destylatów metodą IFP¹¹

Typ procesu	Surowiec	Katalizator	Ciśnienie cząstkowe wodoru MPa	Szybkość objętościowa zasilania surowcem, h ⁻¹
Hydroodsiarczanie	benzyna	Co-Mo	0,49—0,87	5—8
	nafta	Co-Mo	0,78—1,18	4—6
	destylaty atmosferyczne	Co-Mo	0,98—1,96	4—6
	destylaty próżniowe	Co-Mo	2,35—3,92	1—3
Hydrotorafinacja usuwająca azot i siarkę	benzyna ciężka	Ni-Mo	1,96—2,94	2—3
	olej napędowy	Ni-Mo	1,96—2,94	1,5—2,5
Poprawianie własności paliw odrzutowych warunki łagodne warunki ostre	destylaty średnie	Ni-W	1,96—2,94	1—3
		Ni-W	2,94—3,92	1—1,5
Hydrotorafinacja destylatów z procesów rozkładowych (koksowanie, krakowanie)	benzyna ciężka, olej napędowy	Ni-Mo, Ni-W	1,96—2,94	2—3

Tablica IV.6. Wyniki hydroodsiarczania metodą Shell (proces HDS-trickle flow) oleju napędowego z krakingu termicznego (frakcja 193-340°C)¹¹

Własności i wskaźniki	Surowiec	Produkt
Gęstość, g/cm ³	0,8496	0,8326
Zawartość siarki, % wag.	1,33	0,16
Liczba bromowa	23	<1
Temperatura krzepnięcia, °C	-13	-16
Stopień odsiarczenia, %		88
Zużycie wodoru na reakcje chemiczne, m ³ /m ³		55

przykładu wyniki hydroodsiarczania metodą Shell oleju napędowego z krakingu termicznego.

Proces Unionfining (licencja firmy Union Oil of California). Proces ten zastosowano w 75 instalacjach przemysłowych do hydrotorafinacji i uwodornienia różnych destylatów naftowych i surowców petrochemicznych. W szczególności wykorzystuje się go do wstępnej hydrotorafinacji surowców dla reformingu i krakingu katalitycznego oraz dla niektórych procesów petrochemicznych (np. do odsiarczania naftalenu stanowiącego surowiec instalacji produkujących bezwodnik ftalowy). Proces Unionfining jest również stosowany do poprawiania jakości lekkich i średnich destylatów naftowych (benzyny, nafty, olejów napędowych). Prowadzi się go z obiegiem gazu wodorowego, w temp. 320—420°C i pod ciśn. 1,96—6,86 MPa.

Proces Unionfining stanowi udoskonalenie starszego procesu Unionfining oferowanego poprzednio wspólnie przez firmy Union Oil i UOP. Przykładowe wyniki procesu podano w tabl. IV.7.

Tablica IV.7. Przykładowe wyniki hydorafinacji różnych destylatów metodą Unionfining¹⁾

Wskaźnik	Wstępna rafinacja wsadu do reformingu katalitycznego (benzyna z destylacji zachowawczej + benzyna z koksowania)	Odsiarczanie		
		nafty z destylacji zachowawczej	oleju obiegowego z krakingu katalitycznego	destylatów próżniowych
Własności surowców				
Gęstość, g/cm ³	0,7674	0,8063	0,9001	0,9082
Zakres temp. wrzenia, °C	90—204	160—240	155—350	370—540
Zawartość siarki, % wag.	0,14	0,40	1,40	2,3
Zawartość azotu, ppm wag.	35	—	400	830
Liczba bromowa	10	—	26	—
Wydajność i własności produktów				
Benzyzna ciężka				
wydajność, % obj. w stosunku do wsadu	100,0	1,0	4,2	2,6
gęstość, g/cm ³	0,7653	0,7201	0,7796	0,7628
zakres wrzenia, °C	75—205	C ₄ —160	C ₄ —160	C ₆ —180
zawartość siarki, ppm wag.	< 1	10	< 5	40
zawartość azotu, ppm wag.	< 1	—	< 1	30
Destylat-średni				
wydajność, % obj. w stosunku do wsadu	—	99,1	97,6	98,0
zawartość siarki, % wag.	—	0,01	0,05	0,2
gęstość, g/cm ³	—	0,8026	0,8933	0,8883
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	13,2	7	62	51

Proces Ultrafining (licencja Standard Oil of Indiana Co). Proces ten zastosowano w dwudziestu kilku instalacjach o łącznej zdolności przerobowej 32 mln m³/r. Jest on wykorzystywany do odsiarczania, odazotowania destylatów naftowych oraz do uwodorniania zawartych w nich olefin (niekiedy również i węglowodorów aromatycznych).

Z informacyjnego omówienia powyższych najlepiej sprawdzonych i rozpowszechnionych w przemyśle procesów hydorafinacji wynika, że ich technologie są bardzo do siebie zbliżone i różnią się istotnie przede wszystkim rodzajem (recepturą) zastosowanego katalizatora. We wszystkich tych procesach mieszanina wodoru i gorących par surowca (lub tych par i surowca ciekłego) przepływa w reaktorze przez warstwę (warstwy) katalizatora w kierunku od góry ku dołowi¹⁾.

We wszystkich schematach powtarza się ten sam zasadniczy układ aparatów: piec (podgrzewacz) — reaktor — separator (separatory) — kolumna frakcjonująca (stabilizacyjna). W zdecydowanej większości przypadków stosuje się obieg gazu wodorowego odbieranego z separatora wysokiego ciśnienia. Po oczyszczeniu z H₂S gaz ten tłoczy się w obieg

¹⁾ Niekiedy stosuje się radialny przepływ przez samą warstwę katalizatora przy zachowaniu podanego wyżej kierunku przepływu przez reaktor.

twz. sprężarką cyrkulacyjną. Wszystkie instalacje są zasilane uzupełniającą ilością wodoru (gazu wodorowego) potrzebną do podtrzymywania pożądanej wartości stosunku wodorów: : surowiec.

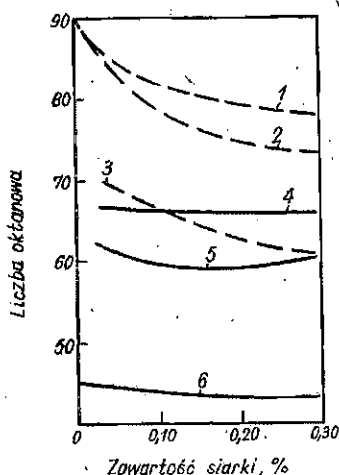
5. HYDRORAFINACJA FRAKCJI BENZYNOWYCH

a. Cele i technologie hydorafinacji benzyn z destylacji zachowawczej i z procesów rozkładowych

Niskooktanowe benzyny z destylacji zachowawczej są kierowane do katalitycznego reformowania dopiero po uprzedniej hydorafinacji, która ma na celu usunięcie z nich związków siarki, azotu, tlenu, węglowodorów nienasyconych oraz żywic. Zanieczyszczenia te zatrują bowiem platynowy (lub platynowo-renowy) katalizator reformingu i zmniejszają jego selektywność. Ich wpływ na aktywność tego katalizatora omówiono szerzej w następnym punkcie. Natomiast już w niniejszym wprowadzeniu celowe jest przedstawienie ogólnych informacji o uzależnieniu sposobów przeróbki benzyn z DRW od rodzaju i ilości zawartych w nich związków siarki.

W kolumnach stabilizacyjnych razem z usuwaniem z benzyn propanem i częścią butanów powinien być jednocześnie usunięty cały siarkowodor. Jest to stwierdzenie teoretyczne, bo w praktyce w benzynie stabilizowanej pozostają zawsze niewielkie ilości H_2S (od ilości śladowych do dziesiątych części procenta). Proces ługowania benzyny stabilizowanej prowadzi się właśnie po to, aby usunąć tę resztę siarkowodoru, kwasy organiczne oraz kwaśne merkaptany o małej masie cząsteczkowej (do C_3). W przypadku przeróbki rop o małej i średniej zawartości siarki (np. ropy romaszkińskiej dostarczanej do Płocka) ługowane benzyny z DRW nie zawierają więcej niż 0,05% S. Można je zatem kierować do zakładowej puli benzyn silnikowych lub do hydorafinacji poprzedzającej reformowanie. Natomiast benzyny pierwotne z rop wysokosiarkowych, zawierające po ługowaniu 0,2—0,5% siarki, bez głębokiego hydroodsiarczania nie nadają się na komponenty benzyn handlowych. Wynika to np. z informacji uwidoczniionych na rys. IV.7. Benzyny te trzeba zatem hydorafinować nie tylko wtedy, gdy mają być surowcem reformingu, lecz także zwykle i wtedy, gdy mają być mieszane z innymi benzynami na finalne produkty rafinerii.

Benzyny z DRW zawierające do 0,5% S rozdestylowuje się na frakcje stosownie do celu reformowania. Wybrane frakcje poddaje się głębokiej hydorafinacji w aparaturze, która stanowi integralny węzeł technologiczny instalacji reformingu (p. 5b). Uzyskiwany hydorafinat zawiera nie więcej niż 0,002% wag. siarki. Jednocześnie zawartość azotu maleje do 0,0001% wag. a substancje żywiczne zostają usunięte prawie



Rys. IV.7. Zależność LOM (liczby oktanowej oznaczanej metodą motorową) czystych oraz etylizowanych benzyn z DRW od zawartości siarki ogólnej²

1, 4 — benzyna wrząca do temp. 100°C; 2, 5 — benzyna wrząca do temp. 180°C; 3, 6 — benzyna wrząca do temp. 200°C; — — — benzyna zawierająca 3 cm³ cieczy etylowej w 1 dm³; — benzyna nieetylizowana

całkowicie. Taki surowiec nadaje się w pełni do reformowania katalizacyjnego.

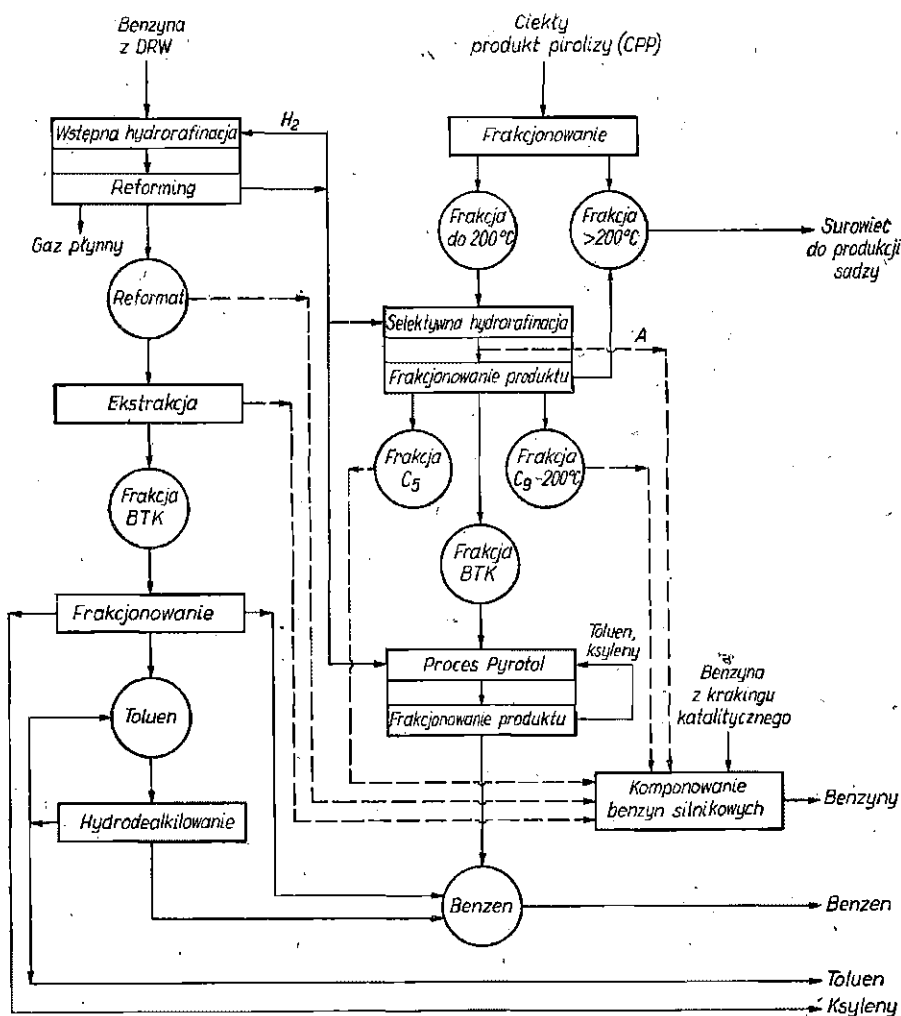
Część benzyny z instalacji DRW stanowi często wsad do pirolizy (produkcja etylenu, propylenu i innych surowców do syntez petrochemicznych). Benzynę tę poddaje się ługowaniu i następnie kieruje bez hydrowyafinacji do pieców pirolizacyjnych. Odsiarczane są dopiero gazowe i ciekłe produkty pirolizy. Z ciekłego produktu pirolizy wydziela się m.in. frakcję wrzącą do temp. 200°C, zwaną benzyną popirolizyczną. Sposoby jej przeróbki będą omówione w punkcie 5d. Są one ogólnie uwidocznione na rys. IV.8 przedstawiającym najbardziej typowy schemat ideowy przeróbki benzyn z DRW i z pirolizy. W schemacie tym zauważalna jest niezwykle ważna rola procesów hydrowyafinacji i hydrodealkilowania. W przeróbce benzyny pirolizycznej stosowane są dwa podstawowe warianty:

1. Przeróbka w celu otrzymania stabilnego komponentu benzyn silnikowych (A na rys. IV.8), polegająca na jednostopniowej selektywnej hydrowyafinacji (uwodornieniu) łatwo polimeryzujących dienów oraz nienasyconych węglowodorów alkiloaromatycznych (np. typu styrenu). Proces ten prowadzi się w niskiej temperaturze (ok. 120°C), w fazie ciekłej (pozwala to uniknąć tworzenia się polimerów), wobec katalizatorów zawierających siarczki niklu, palladu, kobaltu, molibdenu.

2. Przeróbka w celu otrzymania indywidualnych węglowodorów aromatycznych realizowana jest dwoma sposobami, a mianowicie:

a) Wydzielanie z hydrowyafinatu A frakcji BTK i poddawanie jej procesowi Pyrotol (rozd. VII), umożliwiającemu zmaksymalizowanie produkcji benzenu (rys. IV.8).

b) Poddawanie hydrowyafinatu A ponownej hydrowyafinacji (drugi stopień) w celu usunięcia związków siarki, azotu i olefin. Prowadzi się ją w wyższej temperaturze (> 250°C), w fazie gazowej i wobec katali-



Rys. IV.8. Schemat ideowy przerobki benzyn z DRW i z pirolizy

zatorów Co-Mo/Al₂O₃. Węglowodory aromatyczne wydziela się z produktu metodą ekstrakcyjną. Rafinat kieruje się do zakładowej puli benzyn.

Odrębny problem technologiczny stanowi hydrowalocacja benzyn otrzymywanych w rafineryjnych procesach rozkładowych (kraking katalityczny, kraking termiczny, koksowanie). Benzyny te zawierają dużo siarki oraz węglowodorów nienasyconych (olefin, dienów). Ilościowo biorąc, zawartość związków siarki w benzynach z rozkładowych procesów katalitycznych i termicznych może być podobna, występują jednak istotne różnice jakościowe. Benzyny z termicznych procesów przerobki pozostałości naftowych (koksowanie, kraking termiczny) zawierają bowiem duże ilości tiofenów, które znacznie trudniej usunąć przy hydrowalocacji.

waniu niż merkaptany czy siarczki. Przede wszystkim z tego wynikają różnice w technologicznej realizacji hydrowerfinacji benzyn z krakingu termicznego (czy koksowania) i benzyn z krakingu katalitycznego. Natomiast najistotniejsze różnice pomiędzy technologią hydrowerfinacji benzyn z destylacji zachowawczej (DRW) i benzyn z wszystkich wymienionych wyżej procesów rozkładowych wywodzą się z faktu, że w tych ostatnich zdecydowanie większa jest zawartość olefin i innych węglowodorów nienasyconych. Podczas hydrowerfinacji wpływa to silnie na szybkość i stopień odsiarczania (benzyn) krakingowych (efekt reakcji olefin z siarkowodorem). Zagadnienie to będzie szerzej omawiane w punkcie 5c.

Wpływ zawartości olefin na stopień odsiarczenia jest mniej istotny w przypadku niegłębokiej selektywnej hydrowerfinacji benzyn z krakingu katalitycznego (proces bardzo rzadko stosowany). Podczas tego procesu usuwa się do 70% zawartej w nich siarki i ponad 90% dienów, uwodorniając przy tym nie więcej niż 20—25% olefin. Pozostawienie 75—80% olefin¹⁾ pozwala utrzymać stosunkowo wysoką liczbę oktanową benzyny z krakingu katalitycznego. Dzięki temu łagodnie hydrowerfinowaną benzynę z tego procesu można kierować bezpośrednio do komponowania handlowych benzyn silnikowych, czemu nie przeszkadza znikoma zawartość dienów i niewielka zawartość siarki. W przypadku benzyn z procesów termicznych sytuacja jest inna. Zawarte w nich związki siarki są innego rodzaju (np. tiofeny) i ich usunięcie wymaga zastosowania ostrzejszych warunków hydrowerfinacji niż w przypadku benzyn z krakingu katalitycznego. W warunkach takich stopień uwodornienia olefin jest znacznie większy (50—60%) i w związku z tym liczba oktanowa otrzymywanej benzyny (hydrowerfinatu) jest o 5—10 jednostek niższa niż LO surowej benzyny (przed hydrowerfinacją).

Benzyny z koksowania i krakingu termicznego można wykorzystać jako surowiec procesu reformingu. Jest to stosowane w przypadku, gdy w rafinerii jest potrzebne zwiększenie ilości wsadu do tego procesu. Wymienione benzyny trzeba jednak uprzednio poddać odpowiednio głębokiej hydrowerfinacji. Jednostopniowy proces głębokiej hydrowerfinacji benzyn z termicznych procesów rozkładowych jest jednak technologicznie utrudniony ze względu na bardzo duży efekt cieplny reakcji (nieodzowność intensywnego chłodzenia reaktora) i duże zużycie wodoru, wynikające z konieczności całkowitego uwodornienia węglowodorów nienasyconych zawartych w znacznej ilości w surowcu. W schematach przygotowania tych benzyn do reformowania najlepiej jest zatem zastosować hydrowerfinację dwustopniową. W pierwszym stopniu uwodornia się w łagodniejszych warunkach najmniej stabilne węglowodory nienasycone, a w drugim usuwa się w ostrzejszych warunkach związki siarki, azotu i resztę olefin. Pierwszy stopień hydrowerfinacji benzyn z termicznych

¹⁾ W większości przypadków węglowodory olefinowe nie powodują zmniejszenia odporności benzyn na utlenianie (stabilności).

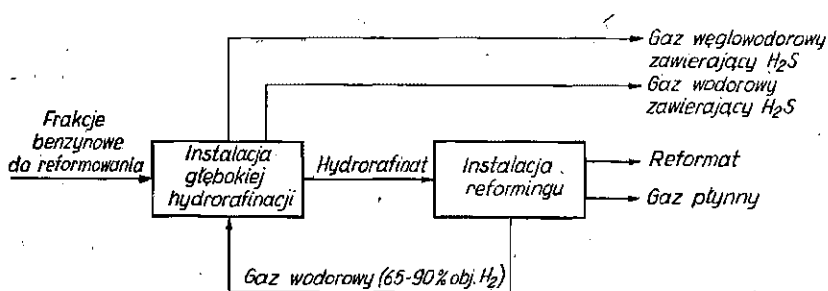
procesów rozkładowych realizuje się najczęściej mieszając je przed procesem (1 : 1—1 : 3) z benzynami z DRW lub z zawracanym hydrorafinatem. Drugi stopień ich hydrorafinacji przeprowadza się zazwyczaj w węźle hydrorafinowania surowca, stanowiącym element kompleksowej instalacji reformingu.

b. Hydrorafinacja benzyn – surowca reformingu katalitycznego

Surowce procesu reformingu

Surowcami procesu reformingu katalitycznego są przede wszystkim benzyny z destylacji zachowawczej, benzyny z procesów rozkładowych, gazolina oraz niektóre rafinaty o charakterze parafinowym. Stosownie do założonego głównego celu procesu reformingu (produkcja benzyny wysokooktanowej lub węglowodorów aromatycznych) wydziela się destylacyjnie z określonej szerokiej frakcji benzynowej pożądaną frakcję węższą mającą stanowić surowiec. Znaczenie właściwego wyboru zakresu temperatur wrzenia określonych surowców reformingu jest nasświetlone w monografii Rašeeva¹². Przygotowanie frakcji benzynowej o wybranym zakresie temperatur wrzenia jest czynnością wstępną poprzedzającą proces jej głębokiej hydrorafinacji, po którym dopiero można tę frakcję uznać za surowiec nadający się do reformowania. Głęboka hydrorafinacja umożliwia bowiem pełne uwodornienie węglowodorów nienasyconych oraz zapewnia potrzebny stopień usunięcia zanieczyszczeń niewęglowodorowych (związki siarki, azotu, tlenu).

Instalacja wstępnej hydrorafinacji surowca stanowi w zdecydowanej większości przypadków integralny węzeł technologiczny wchodzący w skład kompleksowej instalacji reformingu (rys. IV.9).



Rys. IV.9. Schemat ideowy powiązań w ramach kompleksowej instalacji wstępnej hydrorafinacji i reformingu benzyn (wariant hydrorafinacji z jednokrotnym przepływem gazu wodorowego)

Wpływ zanieczyszczeń zawartych w benzynach na aktywność katalizatora reformingu

Związki siarki. W benzynach z DRW siarka występuje przede wszystkim w merkaptanach oraz w siarczkach, dwusiarczkach i wielosiarcz-

kach. Wszystkie te związki stosunkowo łatwo uwodorniają się do siarkowodoru. W benzynach z procesów rozkładowych znaczna część siarki zawarta jest w tiofenach, które uwodorniają się znacznie trudniej.

W obecności katalizatorów reformowania nieusunęte związki siarki przekształcają się w siarkowodór, który adsorbuje się na katalizatorze i zmniejsza jego aktywność. Wskutek tego zmniejsza się szybkość reakcji powstawania węglowodorów aromatycznych, zarówno z naftenów jak i z węglowodorów parafinowych (reakcja dehydrocyklizacji).

Zatrucie katalizatora reformingu siarkowodorem jest odwracalne. Poprawa pracy instalacji wstępnej hydrowerwaftacji surowca, przynosząca zmniejszenie do dopuszczalnych granic zawartości siarki w strumieniu wprowadzanym do reaktorów reformingu, przynosi szybko przywrócenie aktywności katalizatora jako efekt desorpcji H_2S . Długotrwałe zasilanie tych reaktorów surowcem zawierającym siarkę może jednak spowodować, że dezaktywacja katalizatora stanie się trwała.

Związki azotu. Azot jest zawarty w benzynach w postaci pochodnych pirolu, pirydyny i chinoliny (te ostatnie w przypadku cięższych frakcji benzynowych). Zawartość związków azotu w benzynach z procesów rozkładowych jest 5—10 razy większa niż w benzynach z DRW³. Podczas reformowania ze związków azotu powstaje amoniak, który adsorbuje się na katalizatorze, obniżając jego kwasowość. Prowadzi to do zahamowania reakcji izomeryzacji, dehydrocyklizacji i hydrokrakowania. Po zmniejszeniu zawartości związków azotu w surowcu procesu reformingu aktywność zastosowanego w nim katalizatora może być znów przywrócona.

Związki tlenu. Zawarte w benzynach związki tlenowe (alkohole, estry, nadtlenki, fenole) oraz rozpuszczony w nich tlen reagują w procesie hydrowerwaftacji z wytworzeniem wody. Należy ją możliwie dokładnie oddzielić z hydrowerwaftatu w kolumnie odpędowej instalacji hydrowerwaftacji (patrz aparaty 7 i 8 na rys. IV.10). Wprowadzanie wody zawartej w hydrowerwaftacie do reaktora reformingu powoduje bowiem stopniowe usuwanie chlorowców z katalizatora, co doprowadza do naruszenia potrzebnej proporcji pomiędzy kwasowymi a innymi funkcjami katalizatora. W konsekwencji zmniejsza się szybkość reakcji izomeryzacji, hydrokrakowania oraz reakcji prowadzących do tworzenia się węglowodorów aromatycznych. Ze względu na czasochłonność wykonywania z potrzebną dokładnością analiz zawartości wody w hydrowerwaftacie przeprowadza się analizy jej zawartości w cyrkulującym gazie wodorowym instalacji reformingu. Wyniki tych analiz pozwalają oceniać prawidłowość pracy kolumny odpędowej w instalacji hydrowerwaftacji³.

Chlorowce. Związki chloru (lub fluoru) stanowią składniki katalizatorów procesu reformingu. Wsad surowcowy tego procesu nie może jednak zawierać tych pierwiastków w ilościach przekraczających ściśle określone granice. Przekroczenie tych granic powoduje bowiem zwiększenie

szczenie kwasowej aktywności katalizatora; wzrasta szybkość reakcji krakowania i następuje w przyspieszonym tempie zakoksowanie katalizatora.

Węglowodory nienasycone. W wyższej temperaturze z węglowodórów tych łatwo tworzy się koks, który osadza się na katalizatorze i w aparaturze reformingu.

W zależności od typu instalacji reformingu i rodzaju zastosowanego katalizatora ustala się określone dopuszczalne zawartości omówionych wyżej zanieczyszczeń w surowcu procesu, tj. w hydrowydobyci z instalacji wstępnej hydrowydobyci. Przykładowe wymagania mogą być następujące (maksimum, % wag.):

ołów, miedź, antymon	po 10^{-7} ,
azot	10^{-4} ,
chlor (w związkach organicznych)	10^{-5} ,
woda	10^{-4} ,
węglowodory nienasycone	0,5
siarka 10^{-2} — 10^{-4} (zależnie od katalizatora i celu reformowania)	

Parametry i schematy procesu

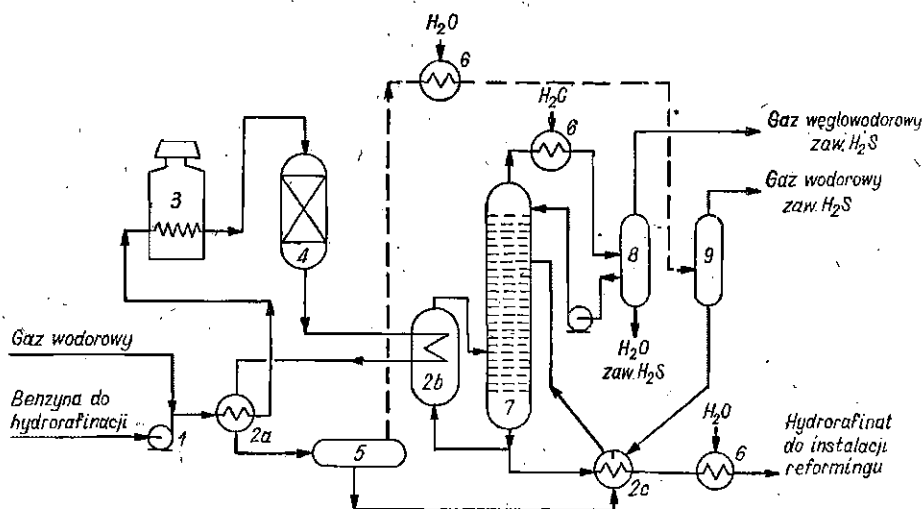
Wstępną hydrowydobycę benzyn z DRW — surowca procesu katalitycznego reformowania prowadzi się na katalizatorach Co-Mo/Al₂O₃ lub Ni-Mo/Al₂O₃. Stosuje się następujące wartości podstawowych parametrów:

Ciśnienie, MPa	2,5 — 4,0
Temperatura, °C	
początek cyklu pracy katalizatora	350 — 370
koniec cyklu katalizatora	380 — 410
Szybkość objętościowa surowca, h ⁻¹	2,0 — 6,0
Krotność cyrkulacji gazu wodorowego, m ³ /m ³	80 — 250

Wartości z powyższych zakresów dobiera się zależnie od rodzaju hydrowydobycianej frakcji benzynowej oraz od typu katalizatora i wymagań co do jakości hydrowydobycianu. Parametry te dotyczą reaktora hydrowydobyci. Równie istotne są także parametry pracy innych aparatów instalacji. Zostanie to poruszone dalej w omówieniu jej schematu przedstawionego na rys. IV.10. Schemat ten dotyczy wariantu procesu z tzw. otwartym (jednokrotnym) przepływem gazu wodorowego przez instalację hydrowydobyci (rys. IV.4a) i z zastosowaniem dwustopniowej, tzw. gorącej i zimnej, separacji hydrogenizatu z mieszaniną poreakcyjnej. Schemat „otwarty” ściśle uzależnia instalację hydrowydobyci od instalacji reformingu, gdyż stosunek H : C w surowcu wprowadzanym do jej reaktora zależy od ilości wodoru tworzącego się w procesie reformingu. Również ciśnienie w tym reaktorze zależy bezpośrednio od ciśnienia w instalacji reformingu. Tak ściśle uzależnienie technologiczne jest często niedogodne, gdyż określone zakłócenia ruchowe w instalacji reformingu odbijają się szybko na pracy instalacji hydrowydobyci. Ogólnie biorąc

schemat „otwarty” bywa stosowany wtedy, gdy zapotrzebowanie na wodór jest w rafinerii mniejsze od jego produkcji w procesie reformingu (jest to obecnie sytuacja coraz rzadsza) lub gdy gaz wodorowy z hydorafinacji benzyn jest wykorzystywany w innych procesach wodorowych. Hydorafinacja benzyn w instalacji ze schematem jednorazowego („otwartego”) przepływu gazu wodorowego jest stosowana w zasadzie wyłącznie w przypadku przygotowania surowca do reformingu i to tylko wtedy, gdy hydorafinuje się benzyny z destylacji zachowawczej zawierające mniej niż 0,1% wag. siarki¹.

Surowiec instalacji hydorafinacji (rys. IV.10) miesza się z gazem wodorowym z reformingu zawierającego 70—90 obj. % H_2 . Po ogrzaniu mieszaniny w wymiennikach ciepła i piecu 3 do potrzebnej temperatury wprowadza się ją do warstwy katalizatora w reaktorze 4. Gazową mieszaninę poreakcyjną kieruje do rurek podgrzewacza 2b, w którym chłodzi się ona, ogrzewając nieco hydorafinat w dolnej części kolumny 7. Po dalszym ochłodzeniu w wymiennikach ciepła 2a większa część hydrogenizatu wykrapla się i jest następnie oddzielana w tzw. gorącym separatorze 5 od gazu wodorowego. Chłodzenie w aparatach 2b i 2a po-



Rys. IV.10. Schemat instalacji hydorafinacji benzyn — surowca procesu reformingu (technologia z jednokrotnym przepływem gazu wodorowego oraz z dwustopniową gorącą i zimną separacją hydorafinatu)

1 — pompa surowca, 2 — wymienniki ciepła, 3 — piec rurowy, 4 — reaktor, 5 — separator gorący, 6 — chłodnice, 7 — kolumna odpędowa (stabilizacyjna), 8 — oddzielacz, 9 — separator zimny

winno być prowadzone tak, aby w separatorze 5 utrzymywana była temperatura, w której z gazem wodorowym unoszone będzie nie więcej niż 20% hydorafinatu². Umożliwia to zmniejszenie zużycia świeżego gazu wodorowego z reformingu. Uniesiony hydorafinat wykrapla się po ochłodzeniu strumienia (przerwana linia na schemacie) w chłodnicy

wodnej. Jest on następnie oddzielany od zużytego gazu wodorowego w tzw. zimnym separatorze 9. Gaz ten kieruje się do sieci ogólnozakładowej¹⁾.

Hydrorafinaty odbierane z separatorów 5 i 9 miesza się i po ochłodzeniu w wymienniku 2c wprowadza do kolumny odpędowej 7. W kolumnie tej usuwa się z hydrorafinatu gazy węglowodorowe, siarkowodór i wodę, po czym chłodzi się go do temperatury ok. 30°C i kieruje jako surowiec do instalacji reformingu. Część hydrorafinatu cyrkuluje przez podgrzewacz 2b, dzięki czemu utrzymuje się potrzebną temperaturę w dole kolumny 7. Należyta praca tej kolumny warunkuje potrzebny stopień oczyszczenia hydrorafinatu z H₂S i H₂O. Wodę usuwa się w mieszaninie azeotropowej, z dodawanym ewentualnie do kolumny izopentanem lub 2-metylopentanem. Potrzebny stopień usunięcia wody osiąga się w przemysłowych instalacjach hydrorafinacji benzyn, utrzymując następujące parametry pracy kolumny odpędowej³⁾:

Ciśnienie, MPa	1,5
Temperatura, °C	
w dole kolumny	200 — 230
w górze kolumny	100 — 120

Konkretne wartości temperatury z podanych zakresów dostosowuje się do rodzaju benzyny poddawanej hydrorafinacji (im cięższa benzyna, tym wyższa temperatura w dole i w górze kolumny odpędowej).

Jeśli utrzymywany jest określony skład frakcyjny surowca hydrorafinacji i odpowiednie wartości parametrów hydrorafinacji (przede wszystkim temperatury), to otrzymuje się hydrorafinat z wydajnością przekraczającą 99% wag. (w przeliczeniu na surowiec). Wyniki wstępnej hydrorafinacji pierwotnych frakcji benzynowych z ropy romaszkińskiej przytoczono dla przykładu w tabl. IV.8.

Wstępna hydrorafinacja benzyn poprzedzająca ich reformowanie bywa również prowadzona (bardzo jednak rzadko) w instalacjach mających schemat przedstawiony na rys. IV.11. Zastosowana technologia obejmuje odsiarczanie, sprężanie i cyrkulację gazu obiegowego²⁾. Różni się ona w związku z tym od technologii przedstawionej na rys. IV.11 wprowadzeniem dodatkowych operacji i aparatów, a mianowicie: 1) węzła absorpcyjnego odsiarczania gazów (kolumny absorpcyjne, desorpcyjne, wymienniki ciepła), 2) sprężarki gazu obiegowego. Odmienny jest ponadto sposób separacji hydrorafinatu, która jest przeprowadzona jednostopniowo w separatorze 5 (rys. IV.11). Siarkowodór zawarty w gazach odbieranych z tego separatora oraz z oddzielacza 8 usuwa się w kolumnach absorpcyjnych 9a i 9b. Absorbentem może być np. monoetanolo-

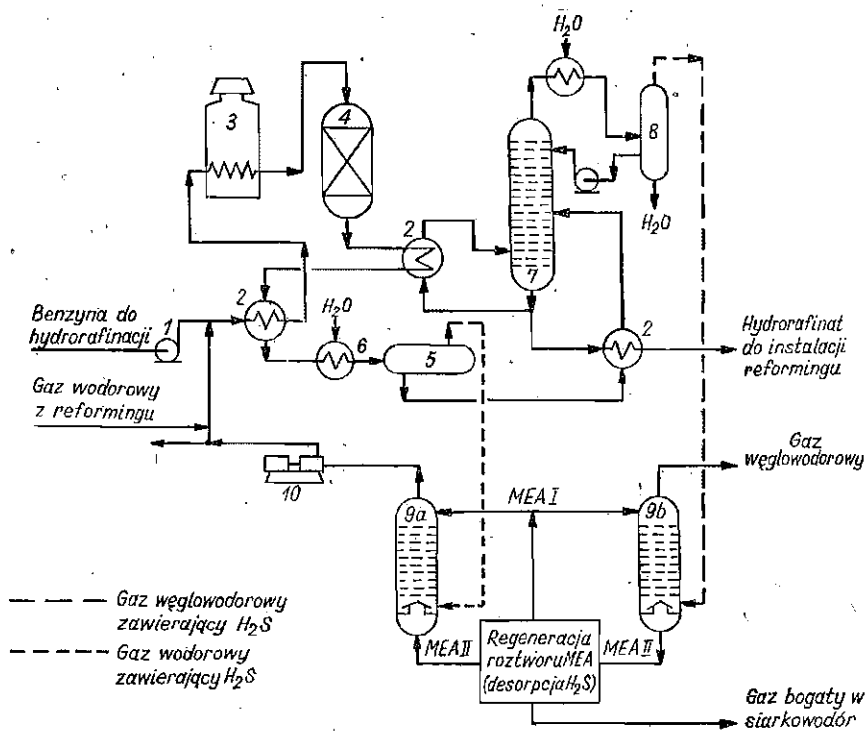
¹⁾ W przypadku hydrorafinacji ciężkich destylatów (np. oleju napędowego — p. IV.8) w instalacji z podobną technologią separacji, gaz z separatora zimnego kieruje się do odsiarczania, po którym spręża się go i zawraca do reaktora.

²⁾ Analogicznie jak w schemacie ideowym na rys. IV.4b.

Tablica IV.8. Wyniki wstępnej hydorafinacji (przed reformowaniem) pierwotnych frakcji benzynowych z ropy romaszkińskiej²

Niepożądane składniki	Zawartość (%wag) ¹⁾ we frakcjach o temp. wrzenia		
	62—105°C	120—140°C	85—180°C
Węglowodory nienasycone	0,3	0,3—0,5	0,64
Siarka ogólna	25 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³
Azot	12 · 10 ⁻⁶ (3—5) · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁶ (3—5) · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁵ (3—5) · 10 ⁻⁴
Metale	2,3 · 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵
Chlor	10 ⁻⁷ 2,7 · 10 ⁻⁴ 10 ⁻⁶	—	—
Woda	(0,7—2) · 10 ⁻² 3,4 · 10 ⁻³	(0,7—2) · 10 ⁻³ 3,1 · 10 ⁻³	(0,7—2) · 10 ⁻³ 3,4 · 10 ⁻³

¹⁾ W licznikach podano zawartości *przed*, a w mianownikach *po* hydorafinacji.



Rys. IV.11. Schemat instalacji hydorafinacji benzyn — surowca procesu reformingu (technologia z cyrkulacją i odsiarczeniem gazu obiegowego oraz z jednostopniową zimną separacją hydorafinatu)

1 — pompa surowca, 2 — wymienniki ciepła, 3 — piec rurowy, 4 — reaktor, 5 — separator wysokociśnieniowy, 6 — chłodnice, 7 — kolumna odpędowa, 8 — oddzielacz, 9 — kolumny absorpcyjne, 10 — sprężarka gazu obiegowego; MEA I — roztwór wodny monoetanoloaminy, MEA II — roztwór wodny monoetanoloaminy nasycony siarkowodorem

amina (MEA). Technologia absorpcyjnego usuwania siarkowodoru z różnych gazów jest opisywana w wielu publikacjach^{13,14}. Węzeł desorpcji H₂S z MEA oraz chłodzenia MEA przed jej ponownym podaniem do absorberów 9 zaznaczono zatem jedynie schematycznie, co zwiększa przejrzystość rysunku.

Obydwie technologie (rys. IV.10 i IV.11) hydorafinacji benzyn przeznaczonych do reformowania są stosowane na skalę przemysłową. Jak wyżej zaznaczono, pierwsza technologia (rys. IV.10) jest stosowana do hydorafinacji benzyn z DRW zawierających mniej niż 0,1% wag. siarki. Natomiast drugą technologię (rys. IV.11) stosuje się rzadko i to tylko w przypadku hydorafinacji frakcji benzynowych zawierających więcej niż 0,1% wag. siarki lub/i charakteryzujących się stosunkowo dużą zawartością węglowodorów nienasyconych. Technologia ta stwarza bowiem możliwość dobrania takiej krotności cyrkulacji gazu wodorowego, która umożliwi osiągnięcie potrzebnego stopnia oczyszczenia (usunięcia siarki i węglowodorów nienasyconych) oraz zwiększenie okresu pracy katalizatora pomiędzy regeneracjami. Ilość wodoru wprowadzane-ego do strumienia surowca hydorafinacji można zatem dostosować do jego rzeczywistego zużycia w procesie. Natomiast w przypadku technologii hydorafinacji bez cyrkulacji gazu wodorowego (rys. IV.4a i IV.10) stosunek wódór : surowiec (H : C) zależy ściśle od ilości wodoru wytwarzającego się w instalacji reformingu (rys. IV.9).

c. Hydorafinacja benzyn z procesów krakingu i koksowania

Wpływ składu benzyn z rafineryjnych procesów rozkładowych na technologie ich hydorafinacji

W benzynach z krakingu katalitycznego, krakingu termicznego oraz z koksowania są zawarte znaczne ilości tiofenów, które trudniej usunąć przy hydorafinacji niż merkaptany i siarczki. Na tym właśnie polega podstawowa różnica pomiędzy hydorafinacją benzyn z procesów rozkładowych i z destylacji zachowawczej. Jednocześnie istnieją i inne różnice wynikające z dużej zawartości olefin w benzynach z krakingu i z koksowania. Zawartość ta silnie wpływa na szybkość i stopień odsiarczania. W związku z tym odsiarczanie przebiega o wiele trudniej niż w przypadku hydorafinacji benzyn z destylacji zachowawczej. W oparciu o rozważania Satchella¹⁵ rozpatrzmy to zagadnienie na przykładzie odsiarczania merkaptanów. Wiadomo, że produkt hydroodsiarczania indywidualnych merkaptanów zawiera olefiny. Jest to wynikiem reakcji rozkładu merkaptanów na olefiny i siarkowódór. W temperaturze stosowanej w procesie hydorafinacji benzyn ta odwracalna reakcja przebiega ze znaczną szybkością



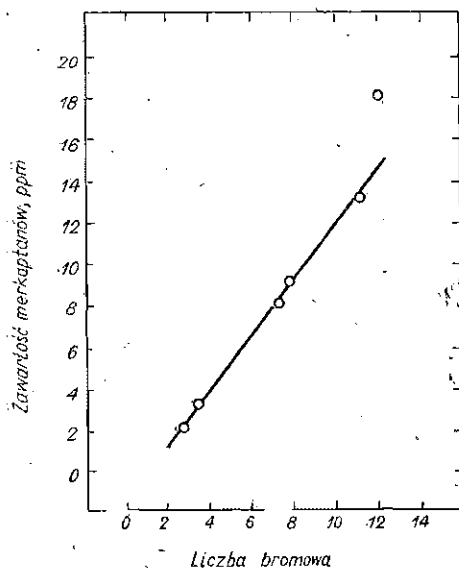
Gdy stężenie olefin i H_2S w mieszaninie reakcyjnej będzie małe, to reakcja odwrotna będzie przebiegać w ograniczonym stopniu i uniknie się zwiększenia zawartości merkaptanów (siarki) w hydrowalocjanacji. Z tego względu reakcje (1) należy rozpatrywać w powiązaniu z przebiegającą równoległe reakcją uwodornienia olefin¹⁾



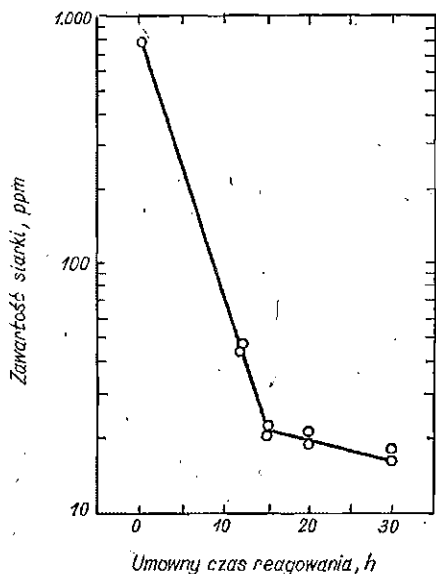
Jeśli przyjąć, że reakcje (1) i (2) są pierwszego rzędu i że w reakcji (1) ustaliła się równowaga, to zależność pomiędzy ciśnieniem cząstkowym merkaptanu (p_m), olefin (p_o) i siarkowodoru (p_{H_2S}) można przedstawić równaniem¹⁵

$$p_m = \frac{k_1}{k_2} p_o p_{H_2S}$$

Jeżeli stopień przemiany siarki zawartej w benzynie krakingowej w siarkowodor jest wysoki, to p_{H_2S} jest praktycznie stałe i ciśnienia cząstkowe (stężenia) olefin oraz merkaptanu są proporcjonalne. Wyniki procesu hydrowalocjanacji benzyn z przemysłowej instalacji krakingu przeprowadzonego w typowych parametrach w instalacji laboratoryjnej potwierdzają powyższe rozważania. Zależności pomiędzy stężeniem merkaptanów w hydrowalocjanacji a jego liczbą bromową (tj. zawartością olefin) przedstawiono na rys. IV.12. Z tego rysunku oraz z rysunku IV.13, widać że



Rys. IV.12. Zależność pomiędzy stężeniem merkaptanów a liczbą bromową produktu hydrowalocjanacji benzyn krakingowych¹⁵



Rys. IV.13. Zależność stężenia siarki w produkcie hydrowalocjanacji benzyn krakingowych od umownego czasu reagowania (odwrotności szybkości objętościowej surowca)¹⁵

¹⁾ Przy hydrowalocjanowaniu benzyn krakingowych olefiny w mieszaninie reakcyjnej pochodzą zarówno z surowca, jak i z reakcji (1).

reakcja siarkowodoru z olefinami (odwrotna w reakcji 1) wywiera duży wpływ na szybkość hydrotacji benzyn krakingowych. Jej następstwem jest gwałtowne zmniejszenie szybkości odsiarczania przy umownym czasie reagowania wynoszącym 15 min (rys. IV.13). Wpływ tej reakcji może zatem utrudniać osiągnięcie potrzebnej (np. z punktu widzenia procesu reformingu) głębokości odsiarczania benzyn krakingowych.

Zwiększona zawartość węglowodorów nienasyconych (olefin, dienów i in.) jest najbardziej charakterystyczną cechą benzyn z rafineryjnych procesów rozkładowych. Z niej właśnie przede wszystkim wywodzą się różnice pomiędzy technologią ich hydrotacji i hydrotacji benzyn z destylacji zachowawczej (DRW).

Hydrotacja benzyn z krakingu katalitycznego

Proces ten jest stosowany bardzo rzadko. Ogólnie można stwierdzić, że wstępna hydrotacja surowców instalacji krakingu katalitycznego (p. IV.8) jest zazwyczaj ze względów ekonomicznych i technologicznych wariantem lepszym od hydrotacji benzyny i oleju napędowego, stanowiących produkty tej instalacji. Stwierdzenie to odnosi się w szczególności do przypadku krakingu katalitycznego frakcji olejowych charakteryzujących się dużą zawartością siarki.

Jeżeli w schemacie rafinerii zastosowano jednak proces hydrotacji benzyny z krakingu katalitycznego¹⁾ to przede wszystkim w celu zwiększenia jej stabilności. Aby nie nastąpiło równoległe zmniejszenie liczby oktanowej, konieczne jest zatem prowadzenie tego procesu w warunkach umożliwiających selektywne uwodornienie dienów oraz węglowodorów aromatycznych typu styrenu, tj. z wiązaniami podwójnymi w łańcuchach bocznych. Węglowodory olefinowe powinny być przy tym usuwane tylko częściowo (do 25%), gdyż w większości przypadków nie wpływają one na stabilność benzyny, a stosunkowo wysoka liczba oktanowa uzasadnia ich pozostawienie w hydrotacji. Selektywna hydrotacja benzyny z krakingu katalitycznego pozwala zatem uniknąć zmniejszenia jej liczby oktanowej (wskutek pozostawienia ok. 75% olefin). W warunkach procesu następuje jednocześnie usunięcie 60—70% siarki zawartej w tej benzynie (zmniejszenie zawartości do wartości mniejszych od 0,1% S). Wystarcza to, aby hydrotat mógł stanowić pełnowartościowy komponent benzyn silnikowych (stabilny — w wyniku usunięcia dienów, wysokooktanowy — w wyniku częściowego tylko usunięcia olefin).

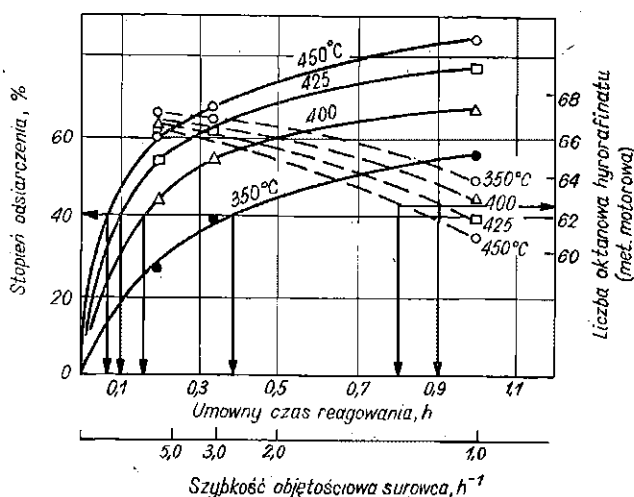
Selektywną hydrotację benzyn z krakingu katalitycznego, pozwalającą uzyskać powyższe wyniki prowadzi się w obecności katalizatora

¹⁾ Zazwyczaj przestaje się na ługowaniu benzyny krakingowej, pozwalającym usunąć kwaśne związki siarki, a jej stabilność uzyskuje się przez dodanie odpowiednich ilości inhibitorów utleniania.

Co-Mo/Al₂O₃, pod ciśnieniem 1—2 MPa, w temp. 340—360°C oraz z zastosowaniem szybkości objętościowej surowca 5—10 h⁻¹ i krotności cyrkulacji gazu wodorowego wynoszącej ok. 300 m³/m³.

Hydorafinacja benzyn z procesów krakingu termicznego i koksowania

Duża zawartość węglowodorów nienasyconych powoduje, że hydorafinacja benzyn z krakingu termicznego lub z koksowania następuje z trudności technologiczne (duża ilość wydzielającego się koksu, konieczność chłodzenia mieszaniny reakcyjnej). Związki siarki zawarte w tych benzynach są ponadto innego rodzaju (np. pochodne tiofenów) od zawartych w benzynach z krakingu katalitycznego. Stosując ostrzejsze warunki hydorafinacji, można wprawdzie osiągnąć potrzebny stopień odsiarczenia, lecz następuje wtedy jednocześnie niepożądane uwodornienie zbyt dużej części (50—60%) zawartych w benzynie węglowodorów nienasyconych. W wyniku zmniejszenia zawartości olefin liczba oktanowa hydorafinatu jest o 4—10 niższa od liczby oktanowej benzyny przed hydorafinacją. Zależność jakości hydorafinowanej benzyny z krakingu termicznego od szybkości objętościowej i temperatury procesu selektywnej hydorafinacji przedstawiono na rys. IV.14¹. Pomimo wystarczającego odsiarczenia otrzymywane hydorafinaty nie nadają się do wyko-



Rys. IV.14. Zależność jakości hydorafinowanej benzyny z krakingu termicznego od szybkości objętościowej i temperatury procesu selektywnej hydorafinacji (2 MPa, krotność cyrkulacji gazu wodorowego 300 m³/m³ surowca)

rzystania jako składniki handlowych benzyn silnikowych. Liczba oktanowa tych hydorafinatów jest bowiem zbyt niska (68 i mniej), a ponadto nie są one wystarczająco stabilne. Z tego względu selektywna hydorafinacja benzyn z krakingu termicznego i koksowania nie jest celowa.

Benzyny te można natomiast poddać głębokiej hydorafinacji

i wykorzystać następnie jako składniki surowca procesu reformingu katalitycznego. Zastosowanie jednostopniowej hydorafinacji w ostrych warunkach ($400\text{--}420^\circ\text{C}$, $4\text{--}5\text{ MPa}$, $0,5\text{ h}^{-1}$) pozwoliłoby należycie przygotować je do tego celu, ale w praktyce poważne utrudnienie technologiczne stanowi wydzielanie się koksu i dużych ilości ciepła ($400\text{--}500\text{ kJ/kg}$ benzyny): Z tego względu głęboką hydorafinację benzyn z rafineryjnych procesów termicznych przeprowadza się dwustopniowo. Pierwszy stopień stanowi łagodna hydorafinacja mająca przede wszystkim na celu usunięcie dienów. Drugi stopień — uzupełniająca hydorafinacja w warunkach ostrych (usunięcie związków siarki, azotu i reszty węglowodorów nienasyconych). Pierwszy stopień można realizować, poddając hydorafinacji nie same benzyny z krakingu (czy z koksowania), lecz ich mieszaniny z benzynami z destylacji zachowawczej lub z krakingu katalitycznego, które odgrywają rolę swoistych rozcieńczalników. Dzięki temu podczas hydorafinacji takiej mieszaniny wydziela się mniej ciepła. Przykładowo można podać, że podczas hydorafinacji mieszaniny 1 : 1 benzyny z DRW i ciężkiej benzyny z krakingu termicznego pozostałości z rop siarkowych wydziela się już tylko $185\text{--}200\text{ kJ/kg}$ (czy ok. 100 kJ/kg w przypadku mieszaniny 3 : 1)².

Podobny jest efekt prowadzenia hydorafinacji benzyn z rafineryjnych procesów termicznych w wariantcie technologicznym polegającym na dodawaniu do nich hydrogenizatu cyrkulującego w układzie. Krotność jego cyrkulacji dobiera się stosownie do zawartości węglowodorów nienasyconych w benzynie stanowiącej surowiec instalacji hydorafinacji. Krotność ta może się zmieniać od $1\text{ m}^3/\text{m}^3$ (w przypadku benzyny mającej liczbę jodową mniejszą od 100) do $3\text{ m}^3/\text{m}^3$ (w przypadkach hydorafinacji benzyn o liczbie jodowej większej od 140)².

Hydorafinacja omówionych mieszanin benzyn jest dogodną technologicznie metodą realizacji pierwszego stopnia przygotowania benzyn z krakingu termicznego lub koksowania do procesu reformingu.

Hydorafinacja mieszanin lekkich destylatów naftowych

W celu ułatwienia prowadzenia hydorafinacji może być brane pod uwagę mieszanie benzyn z rozkładowych procesów termicznych nie tylko z innymi benzynami, lecz także z olejami napędowymi z destylacji zachowawczej oraz z innych procesów rafineryjnych. Interesująca jest informacja, że wychodząc z tego założenia opatentowano w Stanach Zjednoczonych^{10,2} proces hydorafinacji mieszanin lekkich destylatów naftowych, pochodzenia pierwotnego oraz wtórnego. Możliwe składy tych mieszanin podano w tabl. IV.9. W patencie tym podano następujące parametry procesu: temp. $316\text{--}399^\circ\text{C}$, ciśnienie $2,4\text{--}4,2\text{ MPa}$, szybkość objętościowa $0,5\text{--}5\text{ h}^{-1}$, zużycie wodoru ($70\text{--}100\%$ H_2) $50\text{--}125\text{ m}^3/\text{m}^3$ surowca, katalizator $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$. Hydorafinacja konkretnej mieszaniny (kolumna trzecia w tabl. IV.9) prowadzona w pośrednich warunkach

Tablica IV.9. Skład surowca do hydrowerfinacji mieszaniny różnych destylatów naftowych^{2,16}

Składnik	Zawartość w mieszaninie, % obj.		Zakres wrzenia, °C	Zawartość, %	
	zakres	skład mieszaniny przykładowej		siarki	olefin i dienów
Benzyna z destylacji zachowawczej	40—80	70	33—194	0,01—0,08	—
Benzyna z koksowania	1—10	3	104—180	0,5—0,1	30—70
Benzyna z krakingu z parą wodną	0,5—15	2	58—124	0,2—0,25	20—60
Olej napędowy z atmosferycznej destylacji zachowawczej	5—25	8	239—346	1,1	—
Olej napędowy z koksowania	5—25	7	182—377	1,0—3,0	30—60
Olej napędowy z krakingu katalitycznego	5—25	10	209—347	0,5—3,0	6

(343°C, 3,5 MPa, 2 h⁻¹)¹⁾ umożliwiła uzyskanie mieszaniny, w której zawarte było: 60% surowca nadającego się do katalitycznego reformowania (71—177°C, do 0,0001% S) oraz 25% destylatu średniego (177—371°C, 0,12% S)²⁾.

Hydrowerfinacja mieszanin różnych lekkich destylatów naftowych może być w określonym wariacie celowa w konkretnych warunkach lokalnych. Proces ten stwarza w szczególności szanse ułatwienia przeróbki destylatów pochodzących z procesów rozkładowych i wiążą się z nim pewne możliwości zmniejszenia liczby instalacji hydrowerfinacji (zamiast oddzielnych dla każdego produktu — „zbiornicze” o większej zdolności przerobowej).

d. Hydrowerfinacja benzyn popirolitycznych

Problem wykorzystania ciekłych produktów popirolitycznych

Wprowadzenie do praktyki przemysłowej instalacji pirolizy wytwarzających 300—450 tys. ton etylenu na rok i wyraźna tendencja do przerabiania coraz większej ilości surowców cięższych (benzyna ciężka, lekkie oleje napędowe) powodują, że ilość ciekłych produktów pirolizy (CPP) ustawicznie wzrasta. Poddając pirolizie frakcje benzynowe otrzymuje się 25—35% wag. CPP (w przeliczeniu na wsad). W miarę wzrostu masy cząsteczkowej surowca wzrasta ilość otrzymywanych CPP aż do ok. 50% w przypadku pirolizy ciężkich olejów napędowych¹⁷⁾. Pomimo faktu, że dążność do rozszerzenia bazy surowcowej pirolizy zaznacza się wyraźnie już od początku lat siedemdziesiątych¹⁸⁾, to jednak udział frakcji cięższych od benzynowych ciągle nie przekracza kilku procent w sumarycznej puli surowców pirolizy. Niemniej jednak i przy pirolizie benzyn ilość CPP jest znaczna. Ich racjonalne wykorzystanie wpływa w istotny sposób na techniczny koszt wytwarzania etylenu.

¹⁾ Schemat instalacji typowy (z zimnym i gorącym separatorem). Dodatkowy specjalny węzeł mieszania składników surowca.

W CPP aż 70—90% wag. stanowi frakcja wrząca do temp. 200°C. Jest to tzw. benzyna popirolityczna (frakcja C₅ — 200°C) stanowiąca niezwykle wartościowy produkt. Zawiera ona bowiem 30—50% benzenu, 10—20% toluenu oraz 5—10% ksylenów. Tak duża zawartość węglowodorów aromatycznych pozwala (po odpowiednim oczyszczeniu) zastosować benzynę popirolityczną jako wysokooktanowy komponent benzyn silnikowych lub też wykorzystać ją jako źródło węglowodorów do syntez chemicznych. Te podstawowe dwa warianty przeróbki benzyny pirolitycznej omówiono ogólnie na str. 150.

Frakcja CPP wrząca w temp. > 200°C zawiera 15—30% wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalenu, metylonaftalenów, fenantrenu, antracenu). Można z niej wydzielać naftalen, zwracając ją do wsadu pirolizy lub przeznaczając do przeróbki na sadzę techniczną lub koks naftowy.

Sposoby przeróbki benzyny popirolitycznej

Bezpośrednie wykorzystanie benzyny popirolitycznej (frakcji C₅ — 200°C) jako składnika benzyn silnikowych nie jest możliwe ze względu na dużą zawartość węglowodorów nienasyconych, a w szczególności łatwo polimeryzujących dienów. Bezpośrednie wydzielanie węglowodorów aromatycznych nie jest z tego samego powodu celowe, gdyż wydzielone węglowodory nie byłyby dostatecznie czyste. Z tego względu benzynę popirolityczną trzeba najpierw poddać hydorafinacji prowadzonej według technologii stosownej do zamierzonego sposobu wykorzystania hydorafinatu. Jeśli ma on stanowić komponent benzyn silnikowych, stosuje się jednostopniową hydorafinację selektywną w fazie ciekłej prowadzoną w stosunkowo niskiej temperaturze¹⁾. Jej zadaniem jest usunięcie dienów (stabilizacja) przy pozostawieniu większej części olefin mających wysoką liczbę oktanową. Ten wariant przeróbki benzyny popirolitycznej ma więc podobny cel jak selektywna hydorafinacja benzyn z krakingu katalitycznego. Jeśli natomiast chce się otrzymać hydorafinat, z którego można wyekstrahować czyste węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksyleny), to należy zastosować drugi stopień hydorafinacji prowadzony w wyższej temperaturze (300—425°C) w celu usunięcia olefin.

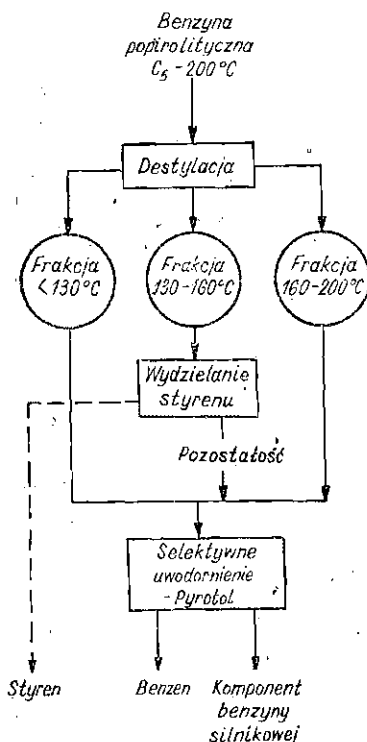
Prowadzenie dwustopniowej hydorafinacji benzyny popirolitycznej jest najbardziej rozpowszechnionych rozwiązaniem technologicznym przygotowania tej benzyny do ekstrakcji węglowodorów aromatycznych (procesy British-Petroleum, IFP, Engelhart Ind., Kellog, Lummus, Mitsubishi, Bayer-Lurgi). Możliwe jest również, lecz znacznie rzadziej spoty-

¹⁾ Uwodornienie olefin zawartych w popirolitycznej frakcji C₅ — 200°C przebiega efektywnie dopiero w temp. 370 — 425°C. Selektowne uwodornienie dienów do olefin musi być prowadzone w temperaturze na tyle niskiej (zwykle < 120°C), aby do minimum ograniczona była polimeryzacja dienów powodująca zablokowanie katalizatora powstającymi polimerami.

kane w przemyśle, zastosowanie jednostopniowego procesu uwodornienia dienów i olefin przy użyciu bardzo aktywnych katalizatorów działających w stosunkowo niskiej temperaturze (procesy Amoco, Houdry, Shell)¹⁹. W tym przypadku nie jest potrzebna selektywność działania tych katalizatorów, która jest nieodzowna w przypadku jednostopniowego selektywnego uwodornienia dienów do olefin w wariacie przeróbki benzyny popirolitycznych na wysokooktanowe składniki benzyn silnikowych.

Benzyna popirolityczna zawiera zwykle kilkanaście procent styrenu. Ten poszukiwany surowiec do produkcji tworzyw sztucznych i kauczuków syntetycznych można zatem wydzielać z frakcji 130—160°C tej benzyny (np. metodą destylacji ekstrakcyjnej). Jest to szczególnie opłacalne w przypadku instalacji pirolizy produkujących ponad 150 tys. ton etylenu na rok. Schemat przeróbki benzyny popirolitycznej będzie w tym wariacie odpowiadać schematowi przedstawionemu na rys. IV.15, który warto porównać z rys. IV.8.

W niektórych krajach z frakcji 120—200°C wydzielanej z benzyny popirolitycznej produkuje się żywicę syntetyczną¹⁾. Stosowane też bywa



Rys. IV.15. Schemat ideowy przeróbki benzyny popirolitycznej (wariant z wydzieleniem styrenu)

¹⁾ W Stanach Zjednoczonych z benzyny popirolitycznej wydzielano np. przed jej uwodornieniem frakcję kumaronowo-indenową wrzącą w zakresie temp. 170—180°C, zawierającą ponad 20% wag. indenu i służącą do produkcji tzw. żywic jasnych stosowanych szeroko w budownictwie (wytwarzanie bardzo trwałych płyt podłogowych)¹⁷.

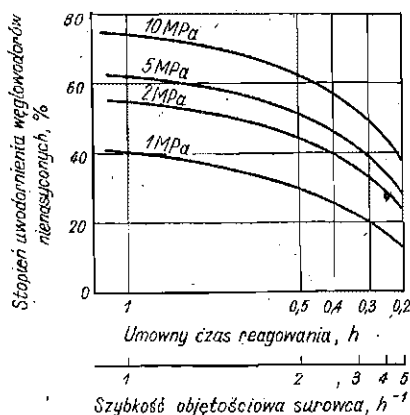
wydzielanie z tej benzyny frakcji C_5 , która jest źródłem izoprenu wydzielanego z niej metodą destylacji ekstrakcyjnej (ekstrahent: N-metylopirolidon lub dwumetyloformamid). Wydzielanie izoprenu jest jednak opłacalne dopiero wtedy, gdy instalacja pirolizy ma bardzo dużą zdolność produkcyjną (ponad 0,5 mln ton etylenu na rok).

Procesy selektywnej (jednostopniowej) hydorafinacji benzyn popirolitycznych

Selektywne uwodornienie dienów zawartych w benzynie popirolitycznej prowadzi się w instalacjach jednostopniowych w przypadku, gdy benzyna jest przeznaczona do mieszania z innymi frakcjami benzynowymi na benzyny silnikowe mające stanowić finalny produkt rafinerii. W przypadku gdy z benzyny tej ma się wydzielać węglowodory aromatyczne, konieczne jest prowadzenie hydorafinacji dwustopniowej. Selektowne uwodornienie dienów stanowi wtedy pierwszy stopień procesu technologicznego w instalacji dwustopniowej.

Selektywne uwodornienie dienów do olefin prowadzi się w fazie ciekłej w stosunkowo niskiej temperaturze ($70-150^\circ\text{C}$), pod ciśnieniem $3-5\text{ MPa}$, z szybkością objętościową surowca równą $3-6\text{ h}^{-1}$ i w obecności katalizatorów niklowych lub palladowych, osadzonych na Al_2O_3 . Optymalna zawartość palladu w tych katalizatorach wynosi $0,5\%$ wag. a niklu ok. 10% wag.¹ Katalizatory palladowe są droższe, ale pracują dłużej i są mniej wrażliwe na zatrucie tlenkiem węgla oraz związkami siarki. W przypadku zastosowania katalizatorów niklowych trzeba z gazu wodorowego usunąć uprzednio CO (metanizacja), gdyż przy nagrzananiu powyżej temp. 100°C mogłoby wystąpić niebezpieczeństwo tworzenia się niezwykle toksycznego czterokarbonylu niklowego²⁰.

W obecności katalizatora $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ stopień uwodornienia węglowodorów nienasyconych zwiększa się ze wzrostem temperatury, ciśnienia i ze zmniejszeniem szybkości objętościowej surowca (rys. IV.16).



Rys. IV.16. Zależność stopnia uwodornienia (katalizator $\text{PdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) węglowodorów nienasyconych zawartych w benzynie pirolitycznej od ciśnienia i szybkości objętościowej (wg A.B. Wol — Epszteina)¹

W światowym przemyśle rafineryjno-petrochemicznym stosuje się wiele licencyjnych technologii selektywnej hydrorafinacji benzyn i innych ciekłych frakcji popirolitycznych (procesy: British Petroleum — BP, Lummus, Institut Français du Petrole — IFP, Universal Oil Products, Engelhard Ind., Houdry, M.W. Kellóg, Bayer-Lurgi i in.). Technologie te różnią się rodzajem katalizatora i parametrami. Ich cechą wspólną jest jednokrotny (bez cyrkulacji) przepływ gazu wodorowego (rys. IV.4a). W dużej liczbie instalacji zastosowano technologię BP (32 instalacje, w tym 29 jednostopniowych), IFP (55 instalacji w tym 30 jednostopniowych), Engelhard Ind. (22 instalacje) i Lummus (31 instalacji). W procesie selektywnej hydrorafinacji BP zastosowano katalizator zawierający 33% Ni i 3% Co na glinokrzemianie, w procesie Englehard Ind. katalizator Pd/Al₂O₃, a w procesie IFP stosuje się następujące trzy typy katalizatorów opracowanych przez firmę Pro-Catalyse (nośnik: specjalny Al₂O₃)²¹:

1) LD-241 — nikłowy o dużej aktywności, selektywności i termicznej stabilności (do 550°C);

2) LD-265 — palladowy, pracujący przy dużych szybkościach objętościowych surowca;

3) LD-155 — nikłowo-wolframowy (kulki $\phi = 2 - 4$ mm) stosowany do oczyszczania surowca zawierającego 0,001—0,0015 i więcej merkaptanów.

Selektywną hydrorafinację metodą IFP prowadzi się w temperaturze ok. 120°C (w procesie BP — do 175°C) i pod ciśnieniem cząstkowym wodoru równym ok. 1,2 MPa, w reaktorze z dwiema warstwami katalizatora z doprowadzeniem części hydrorafinatu (chłodzenie) pomiędzy te warstwy. Firma IFP podaje informację, że opracowała sposób nieutleniającej regeneracji katalizatora trwającej 24—48 h i pozwalającej 3—4 krotnie przywracać jego aktywność, po czym konieczna staje się regeneracja utleniająca (wypalanie koksu), którą trzeba przeprowadzać co 9—12 miesięcy²¹.

W tablicy IV.5 podano parametry i katalizatory hydrorafinacji różnych destylatów metodą IFP, a w tabl. IV.10 przedstawiono wyniki se-

Tablica IV.10. Wyniki selektywnego uwodornienia (I stopień) i dwustopniowej hydrorafinacji benzyny pirolitycznej metodą IFP²¹

Charakterystyka jakościowa	Surowiec (benzyna) popirolityczna	Produkty	
		po selektywnym jednostopniowym uwodornieniu dienów	po dwustopniowej (pełnej) hydrorafinacji
Gęstość, g/cm ³	0,815	0,813	0,810
Liczba bromowa, g/100 g	75	56	1
Okres indukcyjny	50	480	960
Zawartość żywic, mg/100 cm ³	35	2	0
Zawartość siarki, ppm	150	150	1
Liczba oktanowa (met. badawcza)	100	99	—

lektywnego uwodornienia benzyny popirolitycznej (I stopień) i zestawiono je z wynikami uzyskanymi po hydrowerfikacji dwustopniowej poprzedzającej wydzielanie węglowodorów aromatycznych. Jak widać z wartości liczby bromowej, zawartość olefin nie ulega podczas selektywnego uwodornienia istotnym zmianom, podobnie jak zawartość związków siarki i węglowodorów aromatycznych.

Proces jednostopniowego selektywnego uwodornienia popirolitycznej frakcji $C_5 - 200^\circ C$ jest m.in. stosowany w Polsce (technologia IFP) w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku. Frakcje $C_5 - 200^\circ C$ otrzymywane w obydwu płockich wytwórniach olefin są łączone i poddawane selektywnej hydrowerfikacji. Hydrowerfikant jest rozdestylowywany na cztery frakcje węższe (patrz rys. IV.8), mianowicie: frakcje do C_5 i $C_9 - 200^\circ C$, stanowiące wysokooktanowe komponenty benzyn silnikowych, frakcję aromatyczną (BTK) stanowiącą surowiec do przeróbki na benzen metodą Pyrotol (Houdry) oraz frakcję $t_w > 200^\circ C$ wysyłaną do innych zakładów jako surowiec do produkcji sadzy technicznej.

Dwustopniowa hydrowerfikacja benzyny popirolitycznej

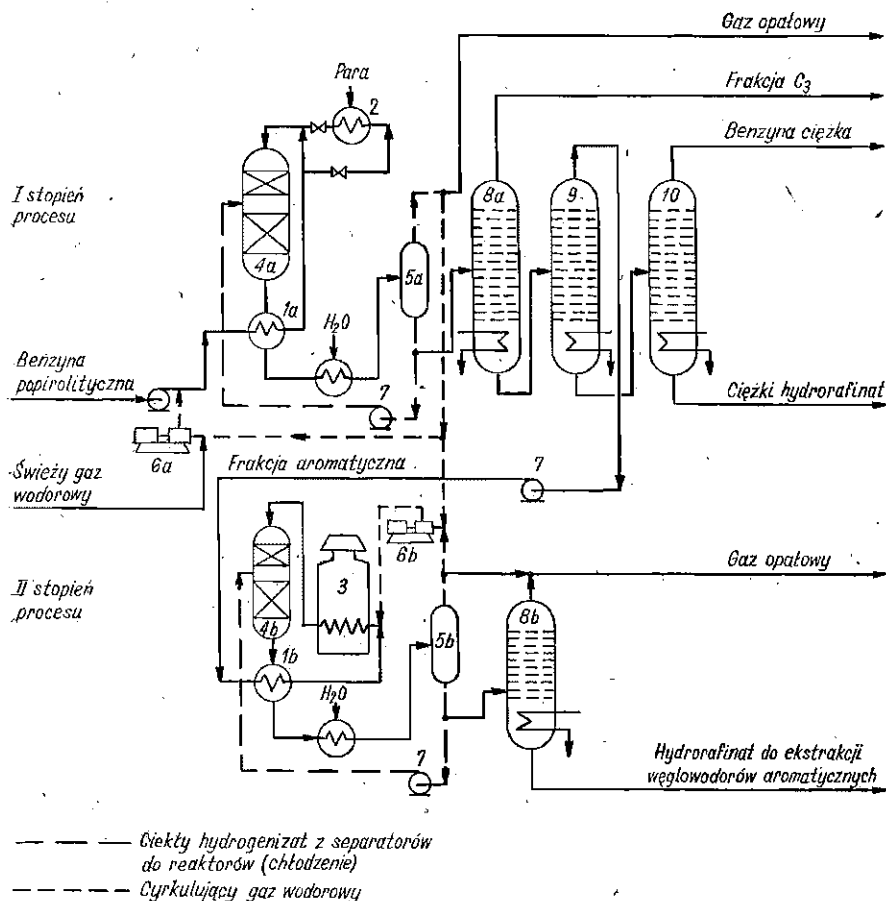
Z benzyny pirolitycznej przez selektywne uwodornienie dienów otrzymuje się stabilną benzynę silnikową. Proces ten można połączyć (drugi stopień) z procesem dalszego, całkowitego uwodornienia olefin i hydrodesiarczania, prowadzonym bez uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Wsadem drugiego stopnia instalacji jest zwykle główna frakcja aromatyczna $C_6 - C_8$ wydzielona przez destylację z hydrowerfikantu odbieranego z pierwszego stopnia procesu.

Na rysunku IV.17 przedstawiono uproszczony schemat instalacji dwustopniowej hydrowerfikacji benzyny popirolitycznej (proces IFP). Pomiedzy stopniami procesu nie ma różnicy ciśnienia, co pozwala jedną sprężarką tłoczyć świeży i cyrkulujący gaz wodorowy. W reaktorze I stopnia utrzymuje się stosunkowo niską temperaturę i wystarcza podgrzanie wsadu w wymienniku 1a. W schemacie II stopnia instalacji nieodzowny jest piec rurowy.

Proces w reaktorach obu stopni przebiega w fazie gazowej. Drugi stopień wykorzystuje się do oczyszczania frakcji $C_6 - C_9$ przed hydrodealkilowaniem lub frakcji $C_6 - C_7$ i $C_6 - C_8$ przed rozpuszczalnikową ekstrakcją węglowodorów aromatycznych wykorzystywanych następnie jako surowiec do różnych syntez chemicznych.

W dwustopniowej instalacji IFP mającej zdolność przerobową 495 tys. t/r (I stopień) i 320 tys. t/r (II stopień) zainstalowana moc elektryczna wynosi 1010 kW, a jednostkowe zużycia czynników energetycznych podczas eksploatacji tej instalacji są następujące²¹:

Paliwo	— 4,9 mln kJ/h
Woda chłodząca	— 1637 m ³ /h
Para średniego ciśnienia	— 23,2 t/h



Rys. IV.17. Uproszczony schemat instalacji dwustopniowej hydrorafinacji benzyny pirolitycznej (proces IFP)²¹

1 — wymienniki ciepła, 2 — węzeł rozruchowy, 3 — piec rurowy, 4 — reaktory, 5 — separatory, 6 — sprężarki gazu wodorowego, 7 — pompy, 8 — kolumny stabilizacyjne, 9, 10 — kolumny destylacyjne

Dwustopniowe procesy hydrorafinacji benzyny pirolitycznej różnią się w zasadzie tylko w zakresie technologii selektywnej hydrorafinacji, tj. parametrami i katalizatorami pierwszego stopnia procesu. W drugim stopniu stosuje się zwykle typowe katalizatory hydrorafinacji ($\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$) aktywne w temp. $> 250^\circ\text{C}$.

W tablicy IV.11 porównano dla przykładu parametry I i II stopnia procesu British Petroleum. Jak widać, również i w tym procesie w obu stopniach jest stosowane jednakowe ciśnienie.

Frakcję aromatyczną z benzyny pirolitycznej można również przerabiać bezpośrednio na benzen, tj. z pominięciem hydrorafinacji i ekstrakcji węglowodorów aromatycznych. Służy do tego proces Pyrotol (rys. IV.8) opracowany przez firmę Houdry. Będzie on szerzej omówiony w rozdz.

Tablica IV.11. Parametry dwustopniowego procesu hydrotacji ropy popirolitycznej (proces BP)¹⁾

Parametry	I stopień procesu	II stopień procesu
Ciśnienie, MPa	3,5—5,5 ¹⁾	3,5—5,5
Temperatura, °C	do 176 ¹⁾	270—343
Szybkość objętościowa, h ⁻¹	0,5—5,0	0,5—4,0
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	26,4—105	26,4—44

¹⁾ W procesie IFP: ciśnienie cząstkowe wodoru 1,2 MPa, temperatura ok. 120°C.

VII. Produktem tego procesu jest 99,9-procentowy benzen otrzymywany z wydajnością 98% w przeliczeniu na wyjściową frakcję aromatyczną C₆—C₈ zawierającą ok. 20% toluenu i 50% benzenu. W procesie tym przebiegają reakcje uwodornienia dienów i olefin, hydrokrakowanie, hydrodsiarczanie oraz hydrodealkilowanie alkilobenzenów.

Proces Pyrotol jest zatem drugim wariantem produkcji benzenu z ropy popirolitycznej. Pierwszy wariant polega bowiem na dwustopniowej hydrotacji, wydzieleniu benzenu i toluenu z hydrotatu oraz przeróbce toluenu na dodatkową ilość benzenu metodą hydrodealkilowania (rozd. VII).

6. HYDROTACJA ropy

a. Uwagi ogólne

Pierwsze przemysłowe instalacje hydrotacji ropy uruchomiono w Stanach Zjednoczonych w 1945 r. Głębokie (ok. 90%) odsiarczenie destylatów ropy osiągnąć prowadząc proces w temp. 400—420°C, pod ciśnieniem 5—7 MPa i w obecności katalizatora wolframowo-niklowego (w postaci siarczkowej) lub innych katalizatorów stosowanych w procesie hydrokrakingu¹. Obecnie proces hydrotacji frakcji ropy z destylacji zachowawczej (w szczególności frakcji 130—240°C i 140—240°C) jest stosowany przede wszystkim w schematach produkcji paliw odrzutowych, a w mniejszym już stopniu w celu otrzymania ropy oświetleniowej.

W wyniku hydrotacji ropy otrzymuje się produkt zawierający bardzo mało związków siarki (zwłaszcza merkaptanowej), węglowodorów nienasyconych i innych zanieczyszczeń. Dzięki temu zwiększa się termiczna stabilność ropy, poprawiają się charakterystyki jej spalania, barwa oraz zmniejsza się ilość osadów wydzielających się podczas magazynowania. Nafta hydrotowana w warunkach umożliwiających uwodornienie węglowodorów aromatycznych do naftenowych stanowi dobry jakościowo składnik paliw odrzutowych.

Do najważniejszych wskaźników jakości paliw odrzutowych należą: ciepło spalania, gęstość, stabilność termiczna, temperatura krzepnięcia, lep-

kość, wysokość płomienia niekopącego, skłonność do tworzenia osadów, brak działania korodującego. Zależność tych własności od składu paliw (przebiegu hydrowalocacji) jest obszernie omówiona m.in. w monografii³. Poniżej przytoczono z tego omówienia kilka najważniejszych, ogólnie zapewne znanych informacji:

1. Zwiększenie masowego ciepła spalania paliwa odrzutowego (kJ/kg) pozwala zwiększyć moc silnika odrzutowego, a także prędkość i zasięg lotu samolotu. Masowe ciepło spalania węglowodorów wchodzących w skład frakcji nafty zależy od wartości stosunku C:H oraz od rodzaju węglowodorów, zmniejsza się ono w szeregu: parafiny > nafteny > węglowodory aromatyczne.

Objętościowe ciepło spalania (kJ/m³) zależy nie tylko od stosunku C:H, lecz także od gęstości. Ciepło to można zwiększyć przy jednoczesnym zachowaniu wystarczająco dużej wartości masowego ciepła spalania, zwiększając zawartość węglowodorów naftenowych w paliwie (kosztem uwodornienia węglowodorów aromatycznych).

2. Gęstość zależy od frakcyjnego i węglowodorowego składu paliw. Gęstość węglowodorów wzrasta w szeregu: węglowodory parafinowe < naftenowe < aromatyczne. Ze zwiększeniem gęstości zwiększa się objętościowe ciepło spalania.

3. Nagrzewanie paliwa w zbiornikach samolotu (wskutek dużej szybkości) do temp. 120—200°C narzuca konieczność stosowania paliw charakteryzujących się dużą stabilnością termiczną. Stabilność tę określa minimalna temperatura, w której zaczynają się w paliwie tworzyć nierozpuszczalne osady oraz temperatura i szybkość najintensywniejszego powstawania osadów. Stabilność termiczna paliw zależy przede wszystkim od zawartości niewęglowodorowych domieszek — związków heteroorganicznych, związków siarki i zanieczyszczeń mechanicznych. Z tego względu polepsza się ona w wyniku procesu hydrowalocacji.

4. Skłonność paliw do tworzenia osadów zależy od ich składu węglowodorowego i wzrasta w szeregu: węglowodory parafinowe — nafteny — jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne — dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne. Jeśli przyjmą, że zawartość węglowodorów aromatycznych jest stała, to skłonność do tworzenia osadów zwiększa się ze wzrostem gęstości i temperatury końca wrzenia paliwa. Wskaźnikiem tej skłonności jest wysokość płomienia niekopącego. Im wysokość ta jest mniejsza, tym mniej osadu (nagaru) się odkłada³:

wysokość niekopącego płomienia, mm	12	21	30	43
ilość nagaru, g	7,5	3,2	0,5	0,4

Wysokość płomienia niekopącego zależy ściśle od zawartości węglowodorów aromatycznych. I tak np. w efekcie zmniejszenia tej zawartości we frakcji 180—240°C z 16 do 1—2% wysokość płomienia niekopącego zwiększa się z 25 do 41 mm¹.

b. Parametry i schematy instalacji hydrowalocacji nafty

Zależnie od požądanej charakterystyki jakościowej hydrowalocynu hydrowalocacji poddaje się frakcje nafty o różnych zakresach temperatury wrzenia: 130—230°C, 140—240°C, 160—240°C, 170—280°C, 195—315°C. Hydrowalocację tych frakcji w warunkach uniemożliwiających w zasadzie uwodornienie węglowodorów aromatycznych prowadzi się w obecności katalizatorów Co-Mo/Al₂O₃ lub Ni-Mo/Al₂O₃, stosując następujące parametry pracy reaktora²:

Ciśnienie, MPa	2,5 — 3,0
Ciśnienie cząstkowe wodoru, MPa	1,8
Temperatura, °C	
początek cyklu pracy katalizatora	280 — 300
koniec cyklu pracy katalizatora	360 — 380
Szybkość objętościowa surowca, h ⁻¹	do 10
Krotność cyrkulacji gazu wodorowego, m ³ /m ³	300

W kolumnie stabilizacyjnej do stabilizacji hydrowalocynu powinno się utrzymywać następujące parametry³:

Krotność powrotu	3 : 1
Ciśnienie w kolumnie, MPa	0,2
Temperatura, °C	
górną kolumny	do 120
dół kolumny	190
w miejscu wprowadzenia surowca nie mniej niż	110

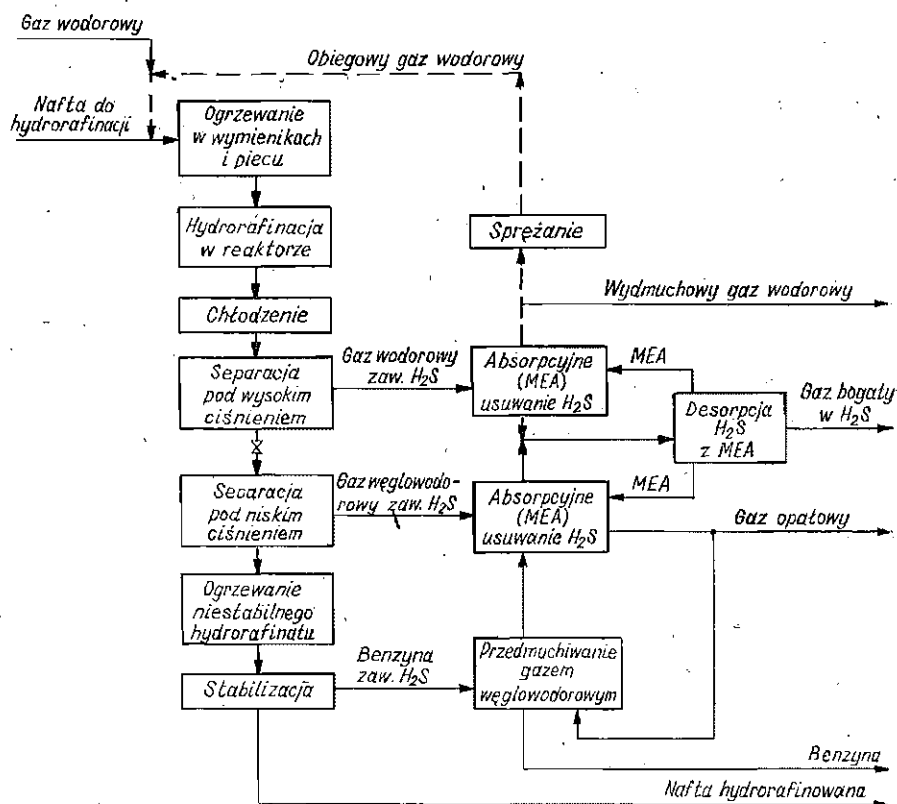
Utrzymywanie powyższych parametrów daje gwarancję, że odbierana ze stabilizacji nafta hydrowalocynowana (rys. IV.18) zawierać będzie śladowe tylko ilości siarkowodoru.

W przypadku gdy celem procesu jest utrzymywanie składników paliw odrzutowych o dużej wysokości płomienia niekopcającego, trzeba zastosować stosunkowo niską temperaturę (260—320°C) i wyższe ciśnienie w reaktorze hydrowalocacji (5—7 MPa), tj. warunki sprzyjające uwodornieniu węglowodorów aromatycznych do naftenowych.

c. Charakterystyka produktów

Podstawowym produktem jest stabilna nafta hydrowalocynowana otrzymywana z wydajnością 96—97% (w zależności od rodzaju frakcji wsadowej). Produktem ubocznym (1,5%) jest benzyna 60—130°C zawierająca ok. 0,01% wag. siarki i charakteryzująca się niską liczbą oktanową (ok. 50).

W zależności od celu procesu, jak wyżej podano, można rozróżnić hydrowalocację nafty prowadzoną bez usuwania węglowodorów aromatycznych oraz hydrowalocację z usuwaniem tych węglowodorów. Przykładowe wyniki procesu prowadzonego w pierwszym z tych wariantów przedstawiono w tabl. IV.12. Jak widać, istotnej zmiany ulega w tym



Rys. IV.18. Schemat ideowy instalacji hydrowerfinacji nafty

Tablica IV.12 Wyniki hydrowerfinacji nafty prowadzonej bez usuwania węglowodorów aromatycznych³

Własności	Surowiec-frakcja 140—240°C z ropy siarkowej	Hydrowerfinat
Gęstość, kg/m ³	781	777
Destylacja normalna, °C		
początek wrzenia	139	120
10% obj.	150	138
50% obj.	174	172
90% obj.	219	212
koniec wrzenia (98%)	240	225
Wysokość płomienia niekopiącego, mm	25	25
Liczba jodowa, g J ₂ /100 g	2,0	0,5
Zawartość, % wag.		
węglowodorów aromatycznych	18,0	17,0
siarki ogólnej	0,2	<0,1
siarki merkaptanowej	0,004	<0,001
Zawartość żywic, mg/100 cm ³ surowca lub hydrowerfinatu	6,0	4
Stabilność termiczna, mg/100 cm ³ surowca lub hydrowerfinatu	8,1	3,0

przypadku tylko zawartość siarki ogólnej i merkaptanowej, liczba jodowa, stabilność termiczna i zawartość żywic.

W procesach hydrowerfinacji ropy, podczas których następuje znaczne zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych (uwodornienie do naftenowych), otrzymuje się hydrowerfinat stanowiący wysokojakościowy składnik paliw odrzutowych i charakteryzujący się większą od surowca wartością wysokości płomienia niekopnącego oraz liczby luminescencyjnej. W tabl. IV.13 podano przykładowo wyniki produkcji paliw odrzutowych metodą Unisar (licencja firmy Union Oil). Proces ten stosowany jest nie tylko do usuwania węglowodorów aromatycznych

Tablica IV.13. Wyniki produkcji paliw odrzutowych przez hydrowerfinację ropy metodą Unisar¹¹

Własności	Surowiec—frakcja ropy 159—276°C	Hydrowerfinat (paliwo odrzutowe)
Gęstość, g/cm ³	0,8373	0,8203
Zawartości:		
siarki, ppm	10	<1
węglowodorów parafinowych, % wag.	23	26
naftenów, % wag.	35	63
węglowodorów aromatycznych, % wag.	42	14
Wysokość płomienia niekopnącego, mm	15	23
Liczba luminescencyjna	30	48
Zużycie wodoru w procesie, m ³ /m ³	123	

(uwodornienie do naftenowych) z ropy, lecz także z frakcji benzynowych (produkcja benzyny rozpuszczalnikowej) oraz z innych frakcji naftowych. Podobne wyniki jak w procesie Unisar uzyskuje się w procesie firmy Shell (tzw. proces Smoke point improvement), w którym np. hydrowerfinując frakcję ropy 159—244°C otrzymuje się hydrowerfinat zawierający przeszło dziesięciokrotnie mniej węglowodorów aromatycznych (1,5% obj. wobec 17% obj. w surowcu).

Należy podkreślić, że surowcem wszystkich procesów hydrowerfinacji ropy mających na celu usunięcie węglowodorów aromatycznych (produkcja paliw odrzutowych) mogą być frakcje zawierające nie więcej niż 10 ppm wag. siarki (najlepiej < 5 ppm). Wynika to z faktu, że w stosunkowo niskiej temperaturze sprzyjającej uwodornieniu węglowodorów aromatycznych nie osiągnie się koniecznego stopnia odsiarczenia.

W światowym przemyśle rafineryjnym pracuje wiele instalacji hydrowerfinacji ropy, realizujących procesy różnych firm (Hydrofining BP, Hydrofining Exxon, IFP, Ultrasweetening Standard Oil Co, Ultrafining, IFP, Shell, Unisar Union Oil i in.) w jednym z dwóch omówionych wariantów technologicznych.

Rola procesów wodorowych (hydrokraking, hydrowerfinacja, uwodornienie) w produkcji paliw odrzutowych będzie jeszcze ogólnie omawiana w punkcie V.7.

7. HYDRORAFINACJA OLEJÓW NAPĘDOWYCH

a. Cel i znaczenie procesu

Zdolność przerobowa instalacji hydrorafinacji oleju napędowego stanowi ok. 30% łącznej zdolności przerobowej wszystkich instalacji hydrorafinacji pracujących w światowym przemyśle rafineryjnym. Obok hydrorafinacji benzyn i nafty hydrorafinacja oleju napędowego jest więc procesem o dużym znaczeniu. Surowcami, które poddaje się hydrorafinacji w celu otrzymania frakcji oleju napędowego, mogą być destylaty z zachowawczej destylacji ropy oraz destylaty z procesów rozkładowych. Zależnie od rodzaju surowca dobiera się parametry hydrorafinacji oraz schemat i aparaturę instalacji.

Hydrorafinację frakcji olejów napędowych przeprowadza się w celu polepszenia ich jakości przez usunięcie związków siarkowych, żywic, węglowodorów nienasyconych i innych zanieczyszczeń. Do najistotniejszych wyników hydrorafinacji olejów napędowych należy także zaliczyć zwiększenie stabilności termicznej tych olejów, ograniczenie ich agresywności korozyjnej oraz skłonności do tworzenia osadów w czasie magazynowania i nagarów podczas spalania w silniku. Dzięki hydrorafinacji uzyskuje się również poprawę barwy, zapachu oraz liczby cetanowej oleju¹⁾. Pożądane zwiększenie liczby cetanowej następuje dzięki usunięciu części węglowodorów aromatycznych, które charakteryzują się najniższymi wartościami tej liczby. Z ich usunięciem związane jest również podwyższenie temperatury krzepnięcia olejów.

Usunięcie w wyniku hydrorafinacji węglowodorów nienasyconych, żywic oraz związków siarki i tlenu zmniejsza wytrącanie się osadów (nagarów) podczas spalania oleju w silniku. Ze związków siarki wytwarza się bowiem podczas spalania dwutlenek siarki, z którego powstaje kwas siarkowy działający korozyjnie na silnik oraz reagujący z olejem z wytworzeniem substancji żywicznych, a z nich — nagarów. Nagary powstają również szczególnie intensywnie w przypadku napędzania silnika olejem zawierającym żywice i węglowodory łatwo ulegające utlenianiu.

b. Surowce i parametry hydrorafinacji olejów napędowych

Typowymi surowcami procesu hydrorafinacji olejów napędowych są frakcje z destylacji zachowawczej różnych ropy, wrzące w szerokim zakresie temperatur 180—360°C. Zwykle hydrorafinacji poddaje się frakcje węższe, np. 180—330°C, 200—350°C, 240—360°C. Jest to uzależnione od rodzaju wyjściowej ropy (niskosiarkowa, siarkowa, wysokosiarkowa).

¹⁾ Liczba cetanowa charakteryzuje zdolność paliwa do samozapalenia. Jest ona równa liczbowo takiej zawartości (w % obj.) cetanu w mieszaninie wzorcowej z α -metylonafталenem, przy której mieszanina ta wykazuje taką samą zdolność do samozapalenia jak paliwo.

W przypadku przeróbki ropy niskosiarkowej zawartość siarki we frakcji 180—240°C wynosi np. tylko 0,1—0,25% wag.³. Nie ma zatem potrzeby hydrorafinowania tej frakcji, gdyż można otrzymać dobry olej napędowy mieszając ją z uprzednio hydrorafinowaną frakcją 240—360°C.

Odrębne zagadnienie stanowi hydrorafinacja frakcji oleju napędowego, pochodzących z procesów rozkładowych (np. z krakingu katalizycznego). Stosuje się wtedy odpowiednio inne parametry procesu lub poddaje się hydrorafinacji mieszaniny tych frakcji z frakcjami z destylacji zachowawczej.

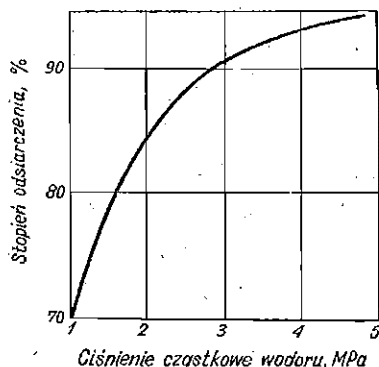
c. Parametry hydrorafinacji i ich wpływ na jakość produktu

Hydrorafinację frakcji oleju napędowego prowadzi się w obecności katalizatorów Co-Mo/Al₂O₃ lub Ni-Mo/Al₂O₃, stosując następujące parametry procesu^{1,3}:

Ciśnienie, MPa	3,0 — 4,0
Ciśnienie cząstkowe wodoru, MPa	1,8 — 3,0
Temperatura, °C	
w początku cyklu pracy katalizatora	350 — 360
w końcu cyklu pracy katalizatora	400 — 410
Szybkość objętościowa surowca, h ⁻¹	4 — 6
Krotność cyrkulacji gazu wodorowego m ³ /m ³	200 — 500

Wartość poszczególnych parametrów z podanych zakresów dobiera się w uzależnieniu od jakości rafinowanej frakcji i wymagań co do jakości hydrorafinatu.

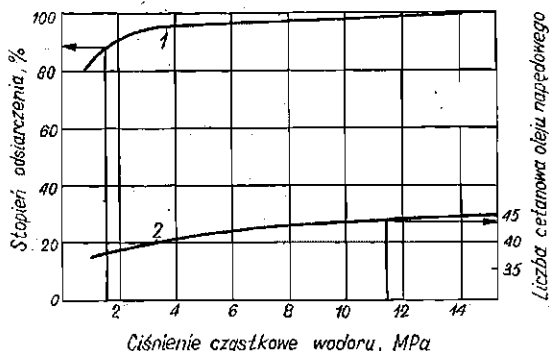
Na rysunku IV.19 przedstawiono wyniki hydroodsiarczania frakcji oleju napędowego z destylacji zachowawczej jednej z rop radzieckich. Frakcja ta zawierała 1% wag. siarki. Hydrorafinację prowadzono w temp. 380°C, przy szybkości objętościowej surowca równej 1 h⁻¹. Jak widać, stopień odsiarczenia przekraczający 90% można osiągnąć, utrzymując ciśnienie cząstkowe wodoru ok. 3 MPa¹⁾. W przypadku hydrorafinacji



Rys. IV.19. Zależność stopnia odsiarczenia frakcji oleju napędowego pochodzącej z destylacji zachowawczej i zawierającej 1% S od ciśnienia cząstkowego wodoru

¹⁾ Dalsze zwiększanie ciśnienia cząstkowego wodoru praktycznie nie wpływa na stopień odsiarczenia.

frakcji oleju napędowego z krakingu katalitycznego ciśnienie takie jest wystarczające tylko z punktu widzenia wymagań hydroodsiarczania. Z rys. IV.20 wynika bowiem, że wprowadzić 90-procentowy stopień odsiarczenia jest osiągalny pod ciśnieniem cząstkowym wodoru ok. 2 MPa, ale otrzymywany hydorafinaty ma liczbę cetanową wynoszącą zaledwie 39—40. Pod niskim ciśnieniem cząstkowym wodoru osiąga się nie tylko wystarczający stopień odsiarczenia, lecz także wysoki stopień uwodornienia olefin. Ze względu na liczbę cetanową trzeba jednak uwodornić także i część węglowodorów aromatycznych, co wymaga zastosowania wyższego ciśnienia. Z rys. IV.20 wynika, że olej napędowy o liczbie cetanowej 45 można otrzymać, stosując ciśnienie cząstkowe wodoru wynoszące ponad 14 MPa.

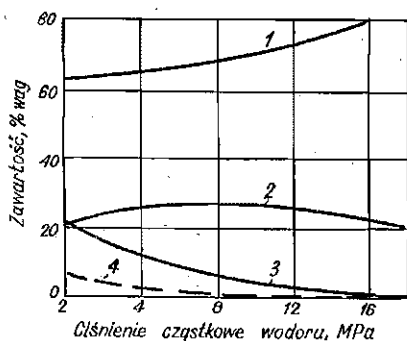


Rys. IV.20. Wpływ ciśnienia cząstkowego wodoru na głębokość hydorafinacji frakcji oleju napędowego z krakingu katalitycznego¹

1 — stopień odsiarczenia, 2 — liczba cetanowa

Uwaga: Charakterystyka surowca: $t_w = 200 - 350^\circ\text{C}$, zaw. S 1,53% wag., liczba jodowa 47, liczba cetanowa 37. Parametry: 380°C , szybkość objętościowa $1,0 \text{ h}^{-1}$, katalizatory $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Wpływ najważniejszych parametrów na przebieg hydorafinacji różnych frakcji oleju napędowego był wszechstronnie zbadany i jest znany z wieloletnich doświadczeń uzyskanych podczas eksploatacji licznych instalacji przemysłowych. Zagadnienia tego wpływu były ogólnie omówione w p. IV.3. Uzupełniając to omówienie, na rys. IV.21 przedstawiono wpływ ciśnienia cząstkowego wodoru na skład oleju napędowego otrzymywanego w procesie hydorafinacji mieszaniny (1:1) destylatów olejowych z DRW i z krakingu katalitycznego. Proces prowadzono w temp. 380°C , przy szybkości objętościowej $1,0 \text{ h}^{-1}$ i z krotnością cyrkulacji gazu wodorowego $500 \text{ m}^3/\text{m}^3$ surowca. Z rysunku widać, że ze zwiększeniem ciśnienia cząstkowego wodoru wzrasta stopień uwodornienia dwupierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Uwodornianie jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych rozpoczyna się natomiast od ciśnienia 8 MPa.



Rys. IV.21. Wpływ ciśnienia cząstkowego wodoru na skład oleju napędowego otrzymanego w procesie hydorafinacji mieszaniny destylatów olejowych z DRW i z krakingu katalitycznego¹

1 — węglowodory parafinowe i nafteny, 2 — jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, 3 — dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne, 4 — żywice

Ciśnienie cząstkowe wodoru i krotność jego cyrkulacji stanowią dwa parametry, których wpływ na stopień odsiarczenia frakcji oleju napędowego (i innych destylatów) należy rozpatrywać łącznie. Umożliwiają to dane przedstawione w tabl. IV.14 w oparciu o wyniki procesu hydorafinacji prowadzonego z zastosowaniem wartości parametrów (ciśnienie w reaktorze 1 MPa, temp. 350°C, szybkość obj. 2,0 h⁻¹), przy których stopień odsiarczenia jest mały, co pozwala lepiej przedyskutować jego zmiany. Jak wynika z tabelicy, w warunkach tych osiąga się maksymalny stopień odsiarczenia (50⁰/o), przy krotności cyrkulacji wodoru 500 m³/m³ surowca. W przypadku zmniejszenia tej krotności (125, 250 m³/m³) zmniejsza się ciśnienie cząstkowe wodoru, co powoduje (pomimo zwiększenia czasu zetknięcia surowca z katalizatorem) pogorszenie wyników odsiarczenia.

Tablica IV.14. Wpływ krotności cyrkulacji wodoru na wyniki procesu hydorafinacji oleju napędowego z destylacji zachowawczej¹

Ciśnienie cząstkowe wodoru, MPa	Krotność cyrkulacji wodoru, m ³ /m ³ surowca	Umowny czas zetknięcia surowca z katalizatorem s	Zawartość siarki w surowcu, % wag.	Stopień odsiarczenia %
5,8	125	24,0	0,80	38,5
7,3	250	15,8	0,70	46,1
8,4	500	9,4	0,65	50,0
9,1	1000	5,1	0,71	45,4
9,6	2000	2,7	0,75	42,3

W tablicy IV.15 podano dla przykładu zalecane parametry hydorafinacji różnych lekkich destylatów olejowych z rop siarkowych oraz osiągnane przy zastosowaniu tych parametrów wyniki procesu.

d. Wydajność i jakość produktów

Wydajność stabilnego i oczyszczonego oleju napędowego w procesie hydorafinacji odpowiednich frakcji surowych wynosi średnio 96—97⁰/o wag. Resztę stanowią produkty uboczne: 0,5—2,0⁰/o niskooktanowej ben-

Tablica IV.15. Zalecane parametry i uzyskane przy ich zastosowaniu wyniki procesu hydrowalocacji różnych frakcji 200-350°C z przeróbki rop siarkowych¹

Wyszczególnienie	Frakcja 200—350°C z destylacji zachowawczej ropy	Frakcja 200—350°C z krakingu katalitycznego	Mieszanka 1 : 1 obu frakcji
Parametry hydrowalocacji			
Ciśnienie w reaktorze, MPa	2—3	20	4—5
Szybkość objętościowa, h ⁻¹	2,0	1,0	2,0
Temperatura, °C	380	380	380
Krotność cyrkulacji gazu wodorowego, m ³ /m ³	500	1000	500
Wyniki hydrowalocacji			
Liczba cetanowa surowca	50—54	35—37	45—46
hydrowalocatu	54	45	47
Zawartość siarki, % wag. w surowcu	1,0—1,3	1,5—1,6	1,1—1,3
w hydrowalocacie	0,16	0,04	0,11

zyny dodawanej następnie do surowców reformingu, 1,0—2,5% siarkowodoru przerabianego na siarkę metodą Clausa oraz 0,5—2,0% gazu węglowodorowego zawierającego ok. 80% metanu i etanu, ok. 12% propanu oraz ok. 8% butanów. Gaz węglowodorowy odbierany jest z drugiego stopnia separacji oraz z kolumny stabilizacyjnej. Skład gazu odbieranego z separatora drugiego stopnia zależy od ciśnienia w tym separatorze, od rodzaju przerabianego surowca oraz od składu świeżego gazu wodorowego.

Wyniki hydrowalocacji frakcji 230—350°C pochodzących z destylacji zachowawczej rop charakteryzujących się różną zawartością siarki przedstawiono w tabl. IV.16.

Tablica IV.16. Wyniki hydrowalocacji frakcji oleju napędowego pochodzących z destylacji zachowawczej rop charakteryzujących się różną zawartością siarki¹

Charakterystyka jakościowa	Frakcja 230—350°C					
	z ropy niskosiarkowej		z ropy siarkowej		z ropy wysoki-siarkowej	
	surowa	hydrowalocatu	surowca	hydrowalocatu	surowa	hydrowalocatu
Gęstość, kg/m ³	855	855	850	842	858	840
Temperatura, °C						
zapłonu	90	65	90	65	—	65
krzepnięcia	—15	—14	—11	—10	—9	—9
Liczba cetanowa	50	51	52	53	50	51
Liczba jodowa, g J ₂ /100 g surowca	2—4	1	2—4	1	3,7	1,2
Zawartość żywic, mg/100 g surowca	40	10	—	—	—	—
Zawartość siarki, % wag. ogólnej	0,75	0,15	1,2—1,4	0,18	2,41	0,2
merkaptanowej	0,0003	—	—	—	—	—
Kokswalność 10-procentowej pozostałości	0,1	0,03	0,1	0,03	0,06	0,02

e. Schemat instalacji

Na rysunku IV.22 przedstawiono schemat instalacji stosowanej w ZSRR hydrowydobycie ropy naftowej z ropy romaszkińskiej³. Schemat dotyczy technologii z tzw. gorącą i zimną separacją. Ten system separacji był już omawiany w związku z hydrowydobyciem benzyn (rys. IV.10). W tamtym przypadku proces prowadzono jednak bez cyrkulacji gazu wodorowego, co jest bardzo rzadkie w procesie hydrowydobycia frakcji olejowych. Na rys. IV.22 uwidoczniło zasadnicze elementy systemu tej cyrkulacji, obejmującego odsiarczanie gazu z separatora 5 w kolumnie absorpcyjnej 9a i jego wtłaczanie sprężarką odśrodkową 12 do strumienia surowca zasilającego instalację. Mieszanka gazu wodorowego i surowca ogrzewana jest następnie w wymiennikach 1a i 1b strumieniami hydrowydobycia odbieranego z dołu kolumny stabilizacyjnej 6 oraz mieszaniny poreakcyjnej opuszczającej reaktor 3. Ostateczne ogrzewanie mieszaniny do temperatury reakcji następuje w piecu rurowym 2. Produkty reakcji z reaktora chłodzą się nieco w wymienniku 1b i są kierowane do „gorącego” separatora 4; odbierana z niego gazowa część produktów chłodzi się w wymienniku 1c (ogrzewanie hydrogenizatu tłoczonego z separatora 5 do kolumny 9), a następnie po dalszym ochłodzeniu w wymienniku 1d i chłodnicach 14 i 15 jest wprowadzana do „zimnego” separatora 5. Hydrowydobycia z obydwu separatorów (5 i 4) są łączone i podawane do kolumny stabilizacyjnej 6, której zadaniem jest usunięcie z hydrowydobycia oleju napędowego benzyny, siarkowodoru i gazów węglowodorowych. Parametry pracy tej kolumny powinny być dobrane tak, aby zapewnione było otrzymanie oleju napędowego nie zawierającego siarkowodoru i charakteryzującego się pożądaną temperaturą zapłonu (np. w kolumnie o 20 półkach ciśnienie 0,16 MPa, powrót 2:1, temperatura w dole $> 260^{\circ}\text{C}$, w miejscu wprowadzenia surowca 220°C , w górze 130°C)³. Temperaturę tę utrzymuje się regulując odpowiednio chłodzenie strumieni hydrogenizatu przed ich wprowadzeniem do kolumny stabilizacyjnej. Do kolumny tej doprowadza się również podgrzaną w piecu 3 część wydmuchowego gazu wodorowego. Ma to na celu obniżenie ciśnienia cząstkowego par hydrowydobycia.

Z górnej części kolumny stabilizacyjnej odbiera się mieszaninę benzyny, siarkowodoru i węglowodorów gazowych. W oddzielaczu 7 benzynę oddziela się od kondensatu wodnego i kieruje do kolumny odśrodkowej 8, w której usuwa się z niej siarkowodor (przedmuchiwanie odsiarczonym gazem węglowodorowym z kolumny 9b).

Gaz węglowodorowy z oddzielacza 7 i kolumny 8 oczyszcza się z siarkowodoru w kolumnie 9b (adsorpcja w roztworze monoetanoloaminy). W kolumnie absorpcyjnej 9a oczyszcza się z H_2S cyrkulujący gaz wodorowy odbierany z separatora 5 i tłoczy się go następnie sprężarką

12 w obieg. Roztwór monoetanolaminy regeneruje się w kolumnie 10 (desorpcja H_2S).

Powyższy schemat instalacji hydrowydobycia oleju napędowego charakteryzuje się zastosowaniem gorącej i zimnej separacji hydrowydobycia. Ten system separacji jest bardziej ekonomiczny w przypadku dysponowania tanim wodorem z instalacji reformingu. Ze względu na znaczenie procesu reformingu w nowoczesnych rafineriach, proces ten jest na tyle rozpowszechniony, że nie ma w zasadzie problemu z zaspokojeniem przez powstający w nim ubocznie wodór wszystkich potrzeb instalacji hydrowydobycia paliw silnikowych (benzyna, nafta, olej napędowy). Dlatego omówiony schemat jest stosowany obok drugiego wariantu schematu instalacji hydrowydobycia oleju napędowego, charakteryzującego się tzw. zimną dwustopniową separacją wodorowodoru, której zasada uwidoczniła się na rys. I.1. W przypadku dwustopniowej separacji „zimnej” w wysokociśnieniowym separatorze pierwszego stopnia oddziela się w temperaturze ok. $40^\circ C$ cyrkulujący gaz wodorowy, a w tzw. niskociśnieniowym separatorze drugiego stopnia¹⁾ wydzielają się z ciekłego hydrowydobycia rozpuszczony w nim gaz węglowodorowy. W strumieniach gazów z obu tych separatorów zawarty jest siarkowodor.

Wybór schematu separacji w projektowaniu instalacji hydrowydobycia jest dokonywany z uwzględnieniem warunków lokalnych.

f. Hydrowydobycie w produkcji niskokrzepnących olejów napędowych

W procesie hydrowydobycia frakcji oleju napędowego nie następuje istotna zmiana ich temperatur krzepnięcia (patrz tabl. IV.16). Oleje napędowe charakteryzujące się niską temperaturą krzepnięcia można otrzymać tradycyjnymi metodami przez odparafinowanie hydrowydobycia lub dodawanie do nich depresatorów²⁾. Coraz większego znaczenia nabiera również proces katalitycznej hydrowydobyci, polegający na przemianie zawartych w oleju napędowym wysokokrzepnących węglowodorów *n*-parafinowych w niskokrzepnące węglowodory izoparafinowe. W procesie katalitycznej hydrowydobyci stosuje się parametry ostrzejsze od parametrów hydrowydobyci. Zależnie od rodzaju przerabianego surowca (oleje z rop parafinowych, gace parafinowe, parafina) stosuje się ciśnienie 3—10 MPa, temp. $400\text{--}450^\circ C$, szybkość objętościową $0,5\text{--}2,0\text{ h}^{-1}$ ²²⁾. W procesie tym używa się katalizatorów dwufunkcyjnych opartych na metalach szlachetnych z grupy platynowców,

¹⁾ Ciśnienie w tym separatorze powinno być większe od ciśnienia w kolumnie stabilizacyjnej o ciśnienie zapewniające przepływ hydrowydobycia pomiędzy tymi aparatami (tj. z aparatu 9 do 10 rys. I.1).

²⁾ Depresatory — dodatki uszlachetniające obniżające temperaturę krzepnięcia frakcji olejowych.

osadzonych na tlenku glinowym lub syntetycznych zeolitach. Katalizatory te, jak wiadomo są bardzo wrażliwe na zatrucie związkami siarki i azotu. Z tego względu hydroizomeryzację musi poprzedzać hydrorafinacja surowca na katalizatorze Co-Mo/Al₂O₃, a więc wszystkie przemysłowe procesy hydroizomeryzacji są dwustopniowe. Należy jednak zaznaczyć, że intensywnie badane są dwufunkcyjne katalizatory hydroizomeryzacji, które w jednym stopniu pozwoliłyby uzyskać olej napędowy o znacznie obniżonej temperaturze krzepnięcia i jednocześnie odsiarczony w stopniu przekraczającym 90%. W Polsce badane były²³ w tym kierunku z pozytywnymi wynikami zmodyfikowane przez aktywowanie gazowym chlorem lub związkami fluoru typowe katalizatory „hydrorafinujące” (Co-Mo i W-Ni/Al₂O₃). Na katalizatorach aktywowanych związkami fluoru można uzyskać przy zadowalającym odsiarczeniu obniżenie temperatury krzepnięcia oleju napędowego o ok. 35% (wynik hydroizomeryzacji ok. 50% węglowodorów *n*-parafinowych).

Ze względu na wysoką temperaturę procesu hydroizomeryzacji otrzymany produkt zawiera więcej lżejszych frakcji ciekłych niż wyjściowy surowiec (efekt reakcji rozkładu¹⁾). Otrzymany olej napędowy (hydroizomeryzat) charakteryzuje się zatem nie tylko obniżoną temperaturą krzepnięcia, lecz także rozszerzonym składem frakcyjnym, co należy odpowiednio skorygować przez poddanie go rektyfikacji.

8. PROCESY HYDRORAFINACJI W PRZERÓBCE DESTYLATÓW PRÓŻNIOWYCH

a. Hydroodsiarczanie destylatów próżniowych w produkcji niskosiarkowych olejów opałowych

Informacje wstępne

Hydrorafinacja (hydroodsiarczanie) destylatów próżniowych jest procesem dobrze opanowanym w przemyśle rafineryjnym i stosowanym w schematach produkcji bazowych olejów smarowych, niskosiarkowych olejów opałowych oraz w przygotowaniu surowców dla instalacji krawingu katalitycznego.

W ostatnim dziesięcioleciu w technologii produkcji olejów opałowych zaszły duże zmiany wynikające z zaostrzających się wymagań co do ich jakości. Ze względu na przepisy ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniem dwutlenkiem siarki i wobec zwiększenia podaży rop siarkowych i wysokosiarkowych (p. I.4) coraz trudniej produkować w potrzebnych ilościach oleje opałowe o zawartości siarki nie

¹⁾ W temperaturze procesu równej 380°C dominują zachowawcze reakcje uwodornienia i hydroizomeryzacji, w temp. 420°C zaczynają nasilać się reakcje rozkładu i aromatyzacji²³.

przekraczającej wartości maksymalnie dopuszczalnych w coraz bardziej zaostrzonych normach. W krajach Europy dopuszcza się w oleju opałowym spalonym w dużych aglomeracjach miejskich zawartość maksimum 1,0—1,5% wag. siarki, w dużych miastach Japonii i Stanów Zjednoczonych 0,3—0,5%. Na rynkach światowych olej opałowy zawierający mniej niż 1% siarki ma cenę ok. dwukrotnie wyższą od oleju, w którym gwarantuje się zawartość siarki niższą od 3%. Na cenę oleju opałowego wpływa również jego temperatura krzepnięcia i zawartość wody. Z tych względów w każdej racjonalnie zaplanowanej produkcji rafinerijnej nie można sobie pozwolić na traktowanie oleju opałowego jako produktu ubocznego. W nowoczesnej rafinerii nie można zatem akceptować „wynikowego” produkowania niskojakościowych olejów opałowych, skoro istnieją technologie umożliwiające uzyskiwanie dobrej jakości także i tego produktu. Problem sprowadza się zatem do określonych inwestycji w rafineriach dostosowujących schematy produkcji do nowych wymagań. Inwestycje takie są obecnie uważane za niekwestionowaną konieczność w rafineriach czołowych firm światowych.

Oleje opałowe o zawartości siarki mniejszej od 1% wag, można stosunkowo łatwo produkować metodą hydrowyafinacji destylatów próżniowych. Problem leży jednak w tym, że destylaty te są wykorzystywane przede wszystkim jako surowce instalacji krakingu katalitycznego oraz przerabiane na baze oleje smarowe. Zapotrzebowanie na oleje opałowe może być z tego względu pokryte tylko dzięki przeznaczeniu na ten cel pozostałości ropnych, co postawiło trudny problem ich odpowiedniego odsiarczenia. Problem ten będzie szerzej omawiany w rozdz. VI. W schematach produkcji niskosiarkowych olejów opałowych z surowców pozostałościowych istotną rolę w tzw. pośrednim odsiarczaniu mazutu odgrywa proces hydroodsiarczenia destylatu próżniowego.

Hydroodsiarczanie destylatów próżniowych w schematach pośredniego odsiarczania pozostałości naftowych

Pośrednie odsiarczanie pozostałości naftowych polega na komponowaniu głębokich pozostałości ropnych z odsiarczonymi frakcjami ciężkich destylatów.

Najczęściej realizowany sposób pośredniego odsiarczania pozostałości ropnych obejmuje następujące podstawowe operacje technologiczne. 1) głęboka destylacja próżniowa pozostałości ropnych (najczęściej mazutów), 2) hydroodsiarczanie otrzymanego destylatu, 3) komponowanie odsiarczonego destylatu z pozostałością po głębokiej destylacji próżniowej. W efekcie uzyskuje się olej opałowy odsiarczony w 40—50% w stosunku do zawartości siarki w wyjściowym surowcu.

Podstawową zaletą metod pośrednich są mniejsze koszty inwestycyjne i ruchowe w porównaniu z metodami bezpośrednimi. W metodach

pośrednich procesowi hydroodsiarczania poddawany jest ciężki, destylat próżniowy. Surowiec ten zawiera jedynie niewielkie ilości składników asfaltenowo-żywicznych oraz tylko ok. 1—5% metali zawartych uprzednio w wyjściowej pozostałości ropnej. Ze względu na charakter surowca zużycie katalizatorów w procesie hydroodsiarczania destylatów naftowych jest znacznie mniejsze niż w procesie bezpośredniego odsiarczania pozostałości ropnych (rozdz. VI). Wpływa to istotnie na obniżenie kosztów procesu. Ponadto ze względu na małą zawartość składników asfaltenowo-żywicznych mniejszy jest udział reakcji hydrokrakowania, z czego wynika obniżenie zużycia wodoru, który obok katalizatora stanowi podstawowy element kosztów procesu. Mniejsze zużycie wodoru wynika z tego, że zawartość siarki w odsiarczanych destylatach jest mniejsza od zawartości siarki w pozostałości ropnej. W sumie zużycie wodoru jest 2—4 krotnie mniejsze niż w bezpośrednich metodach hydroodsiarczania mazutów.

Mała zawartość substancji asfaltenowo-żywicznych umożliwia prowadzenie reakcji hydroodsiarczania destylatów próżniowych pod niższym ciśnieniem wodoru (ok. 7 MPa), co istotnie wpływa na obniżenie kosztów inwestycyjnych instalacji hydroodsiarczania.

Koszty metod pośrednich stanowią 50—70% kosztów bezpośredniego odsiarczania pozostałości ropnych. Z tego powodu ok. 75% produkowanych na świecie odsiarczonych olejów pozostałościowych uzyskuje się z wykorzystaniem metod pośrednich.

Podstawową wadą metod pośrednich jest ich ograniczona skuteczność z punktu widzenia sumarycznego efektu odsiarczania. Zawartość siarki w destylującej części mazutu nie przekracza 30—40% całkowitej zawartości. Ponieważ głębokość odsiarczania destylatów wynosi zwykle ok. 90%, zatem możliwość odsiarczenia pozostałości ropnej jako całości metodami pośrednimi (przy zachowaniu pierwotnej proporcji destylatu do pozostałości próżniowej) nie przekracza 40%. Zwiększenie stopnia odsiarczenia można osiągnąć przez naruszenie pierwotnej proporcji destylatu do pozostałości ropnej w produkcji, tzn. mieszając hydroodsiarczony destylat tylko z częścią oddzielonej uprzednio pozostałości. Reszta tej pozostałości stanowi jednak wtedy produkt trudny do zagospodarowania. Z tego względu pośrednie odsiarczanie atmosferycznych pozostałości ropnych jest opłacalne i praktycznie skuteczne tylko wtedy, gdy chce się osiągnąć nie większy niż 50% stopień odsiarczenia, liczony w odniesieniu do zawartości siarki w wyjściowej pozostałości.

Metody pośrednie są przydatne w wytwarzaniu odsiarczonych olejów opałowych w następujących przypadkach:

- 1) produkcja z surowców wysokosiarkowych ($> 3\%$ siarki) o dużej zawartości metali, przy założeniu niezbyt wysokiego stopnia odsiarczenia produktu (1,5—2% siarki);
- 2) produkcja z surowców o stosunkowo małej zawartości siarki

(< 3⁰/o) lecz o dużej zawartości metali przy założeniu produkcji oleju o zawartości siarki 1—1,5⁰/o;

3) w warunkach niepełnego wykorzystania pozostałości próżniowej (komponowanie niezgodnie z bilansem pierwotnym), przy założeniu produkcji olejów pozostałościowych o zawartości siarki mniejszej niż 1⁰/o i mniej,

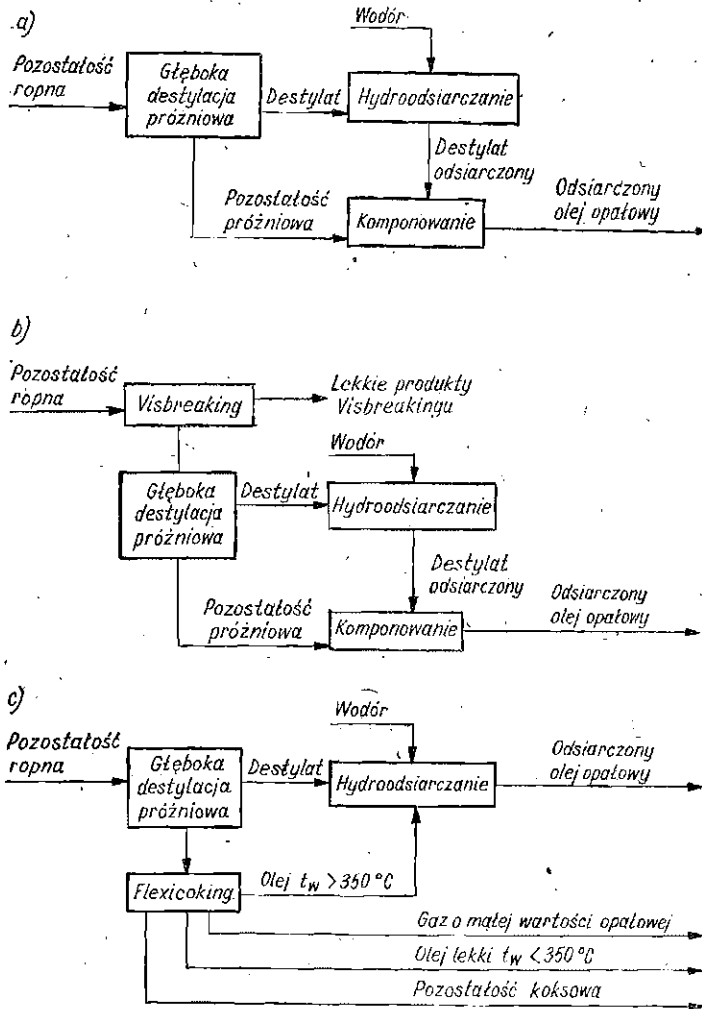
4) w warunkach istnienia możliwości wykorzystania innych niskosiarkowych produktów naftowych jako komponentów dodatkowych do produkcji olejów pozostałościowych o zawartości siarki mniejszej niż 1⁰/o.

Metody pośrednie nie mogą mieć zastosowania w przypadku głębokiego odsiarczania pozostałości ropnych, tj. np. w produkcji pozostałościowych olejów opałowych o zawartości siarki 0,5⁰/o. Do tego celu mogą być wykorzystane jedynie metody bezpośrednie. Ponieważ obserwuje się tendencję do obniżania limitów zawartości siarki w pozostałościowych olejach opałowych do wartości poniżej 1⁰/o, należy przypuszczać, że w przyszłości udział metod pośrednich w ogólnej mocy przerobowej instalacji hydroodsiarczania pozostałości ropnych będzie malał na korzyść metod bezpośrednich¹.

Najprostszy sposób pośredniego odsiarczania mazutu polega na poddaniu go destylacji próżniowej, hydroodsiarczeniu otrzymanego destylatu i następnie komponowaniu produktu odsiarczania z pozostałością z destylacji próżniowej. Obok tego sposobu proponowane są inne warianty odsiarczania pośredniego, w których w powiązaniu z destylacją próżniową i hydroodsiarczaniem wykorzystuje się procesy visbreakingu, rozpuszczalnikowego odasfaltowania, krakingu termicznego i koksowania.

Przykłady najważniejszych schematów pośredniego odsiarczania pozostałości ropnych przedstawiono na rys. IV.23. Najbardziej rozpowszechniony jest schemat podstawowy (a) obejmujący głęboką destylację i hydroodsiarczanie destylatu. Jest to najprostszy i najtańszy sposób pośredniego hydroodsiarczania. Może on być stosowany tylko do przeróbki (z tzw. zachowaniem bilansu) pozostałości ropnych zawierających 2,5—3⁰/o siarki na olej o zawartości siarki 1,5—2⁰/o. Sposób ten jest stosowany w produkcji odsiarczanych olejów opałowych z rop wenezuelskich.

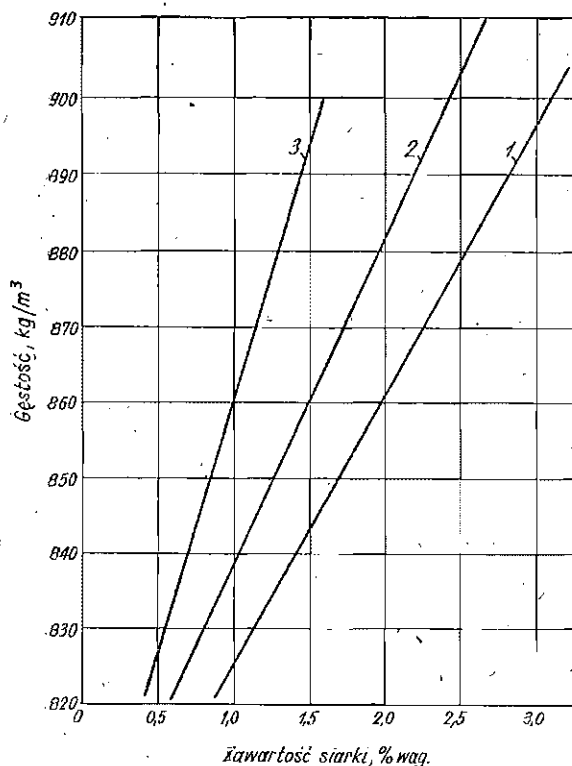
Interesujący technologicznie jest schemat (b) z włączeniem operacji visbreakingu do procesu pośredniego hydroodsiarczania. Sam visbreaking pozostałości ropnych umożliwia jedynie nieznaczne odsiarczanie surowca. Jednak w procesie tym, polegającym w swej istocie na krakingu ciężkich asfaltenowo-żywiczych składników pozostałości ropnej, następuje pożądane „przesunięcie” związków siarkowych z niedestylującej części pozostałości do frakcji destylatu. Zawartość siarki w destylatach otrzymywanych z produktu visbreakingu jest znacznie większa niż w destylatach otrzymywanych bezpośrednio z wyjściowej pozostałości ropnej. W efekcie po odsiarczeniu destylatów visbreakingu i ponownym



Rys. IV.23. Przykłady najważniejszych schematów pośredniego odsiarczania pozostałości ropnych: a) schemat podstawowy (prosty), b) schemat z zastosowaniem visbreakingu, c) schemat z zastosowaniem flexicokingu (str. 355).

zmieszaniu z pozostałością asfaltową uzyskuje się większy stopień odsiarczenia. Metodą tą można z zachowaniem bilansu osiągnąć ponad 50-procentowe odsiarczenie pozostałości ropnej. Korzystny efekt zastosowania visbreakingu w schemacie pośredniego hydroodsiarczania pozostałości jest tym bardziej wyraźny, im cięższa jest pozostałość ropna i im większa jest w niej zawartość siarki. Na rys. IV.24 przedstawiono porównanie zawartości siarki w surowych pozostałościach ropnych (z kilku rop wenezuelskich) i w produktach ich hydroodsiarczania prostą metodą pośrednią oraz metodą pośrednią z włączeniem visbreakingu. Wykresy przedstawiają uzależnienie tych zawartości od gęstości ropy surowej^{24,25}.

W procesie visbreakingu powstaje 10–15% produktów lekkich. Obniża to wydajność końcową oleju odsiarczonego, jednak wartość tych

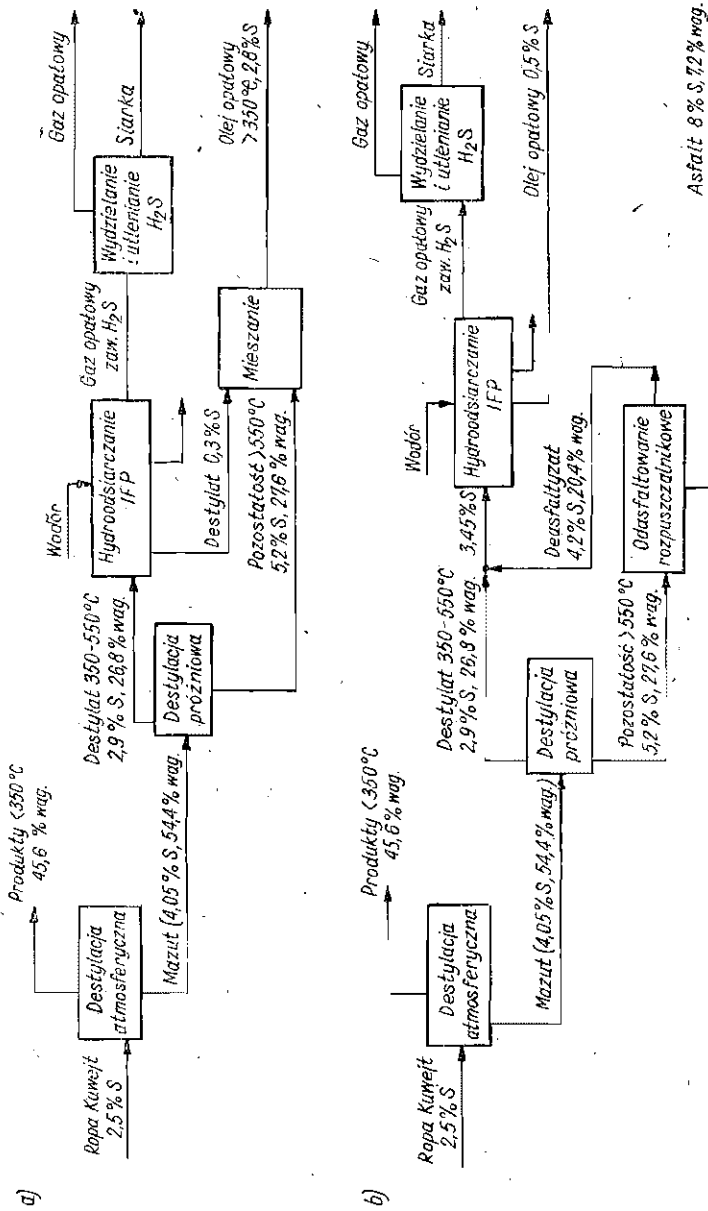


Rys. IV.24. Porównanie zależności zawartości siarki

1 — od gęstości rop surowca w surowych pozostałościach ropnych wrzących powyżej 370°C, 2 — w produktach pośredniego hydroodsiarczania tych pozostałości, 3 — w produktach ich pośredniego hydroodsiarczania z włączeniem procesu visbreakingu

produktów rekompensuje tę stratę. Zastosowanie visbreakingu w procesie pośredniego hydroodsiarczania jest ograniczone do pozostałości zawierających nie więcej niż 15% części nierozpuszczalnych w *n*-heptanie. W przypadku większej zawartości składników asfaltowo-żywicznych występują trudności ruchowe wynikające z koksowania surowca.

Inne warianty rozwiązań schematu pośredniego hydroodsiarczania nie znalazły zastosowania w praktyce, głównie ze względu na ich wysoki koszt. Dla przykładu włączenie do schematu procesu rozpuszczalnikowego odasfaltowania, jakkolwiek istotnie zwiększa stopień odsiarczenia, to jednak sprawia, że koszt produkcji odsiarczonego oleju opałowego jest większy od kosztu jego produkcji metodą bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości (rozdz. VI). Dla pełniejszego zobrazowania możliwości technologicznych tkwiących w wariacie pośredniego odsiarczania włączającym odasfaltowanie przedstawiono na rys. IV.25 schematy ideowe tego wariantu oraz wariantu podstawowego z rozszerzonym

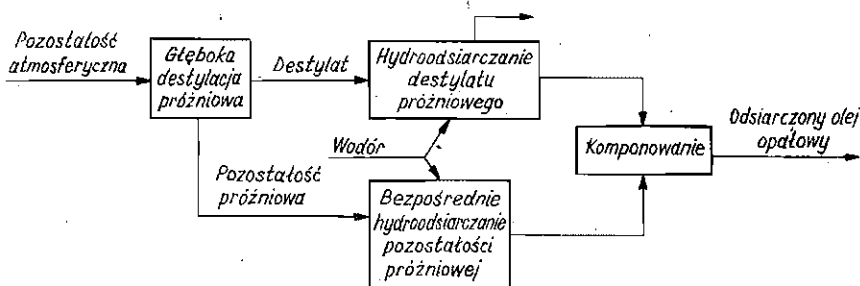


Rys. IV.25. Bilansowe schematy pośredniego odsarcania mazutu z ropy Kuwejt z zastosowaniem procesu hydroodsarcania IFP: a) schemat prosty, b) schemat z zastosowaniem odasfaltowania rozpuszczalnikowego

mi informacjami o jakości i wydajności poszczególnych strumieni półproduktów i produktów. Schematy te dotyczą przeróbki ropy Kuwejt z zastosowaniem procesu hydroodsiarczania IFP²⁶.

Włączenie do schematu pośredniego odsiarczania procesu koksowania pozwoliłoby wprawdzie uzyskać z wydajnością 75% olej opałowy zawierający mniej niż 0,3 siarki, ale nie ma możliwości wykorzystania ubocznie wytwarzanego koksu o bardzo dużej zawartości siarki. Obiecujący jest natomiast schemat pośredniego hydroodsiarczania pozostałości z zastosowaniem flexicokingu (rys. IV.23c). Z surowca zawierającego 4% siarki można uzyskać z wydajnością ponad 75% olej opałowy zawierający 0,3% siarki. Pewien problem stanowi zagospodarowanie niskokalorycznego gazu z gazyfikacji, gaz ten może być jednak wykorzystany do produkcji wysokokalorycznego gazu opałowego.

W ostatnim dziesięcioleciu opanowano i wprowadzono do praktyki procesy bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych (przede wszystkim mazutu). W związku z tym perspektywicznie możliwe staje się zastosowanie bezpośredniego hydroodsiarczania głębokiej pozostałości próżniowej w schemacie pośredniego odsiarczania pozostałości atmosferycznej (rys. IV.26). Ewentualność zastosowania tej technologii będzie wchodzić w grę tylko w przypadkach, w których wariant bezpośredniego hydroodsiarczania mazutu okaże się mniej ekonomiczny.



Rys. IV.26. Schemat ideowy pośredniego hydroodsiarczania z mazutu z zastosowaniem bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości próżniowej

Metody pośredniego odsiarczania pozostałości ropnych znajdują aktualnie szerokie zastosowanie w rafineriach zlokalizowanych w rejonie Morza Karaibskiego, które zaopatrują w oleje opałowe wschodnie wybrzeże Stanów Zjednoczonych. Rafinerie te w większości stosują jako surowiec pozostałości z rop wenezuelskich oraz jako dodatkowe komponenty importowane pozostałości z niskosiarkowej ropy afrykańskiej. Wielki kompleks instalacji do hydroodsiarczania metodą pośrednią, wytwarzający 7 mln t/r odsiarczonego oleju pozostałościowego, pracuje w rafinerii Bahamas Oil Co we Freeport na Wyspach Bahama. Rafineria ta

jest nastawiona wyłącznie na produkcję niskosiarkowych pozostałościowych olejów opałowych. Jeszcze większą moc produkcyjną (ok. 8 mln t/r) mają instalacje pośredniego odsiarczania pozostałości ropnych uruchomione w początkach lat siedemdziesiątych w wenezuelskiej rafinerii Amuay należącej do formy Creole Petroleum Co.

W całym rejonie Morza Karaibskiego produkuje się 30 mln t/r olejów opałowych pochodzących z pozostałości odsiarczanych metodami pośrednimi. Również ok. 30 mln t/r takich olejów produkuje się w Japonii. Świadczy to o aktualnym znaczeniu pośredniej metody odsiarczania pozostałości w światowym przemyśle rafineryjnym. Informacje o tej metodzie zaprezentowano w tym rozdziale z uwagi na to, że proces hydroosiarczania destylatów próżniowych odgrywa w niej podstawową rolę.

Procesy hydroosiarczania destylatów próżniowych

Schematy technologiczne instalacji hydroosiarczania destylatów próżniowych nie różnią się od schematów instalacji hydorafinacji ropy i oleju napędowego. Stosuje się jednostopniową lub dwustopniową „zimną” separację, oczyszczanie absorpcyjne cyrkulującego gazu wodorowego i sprężanie oczyszczonego strumienia surowca.

Parametry hydroosiarczania destylatów próżniowych porównano w tabl. IV.17 z parametrami hydorafinacji lżejszych destylatów. W światowym przemyśle rafineryjnym stosuje się wiele procesów hydroosiarczania tych destylatów. Procesy te są bardzo zbliżone technologicznie i oferowane przez większość firm wymienionych w p. IV.5. W dużej liczbie instalacji zastosowano między innymi proces Gofining. (technologia firmy Exxon Research and Eng. Co) wykorzystywany w dwudziestu kil-

Tablica IV.17. Porównanie podstawowych wyników i parametrów hydroosiarczania różnych destylatów naftowych metodą IFP³⁵

Surowiec hydroosiarczania	Zakres temperatury wrzenia surowca °C	Ciśnienie cząstkowe wodoru, MPa	Temperatura w reaktorze, °C	Szybkość objętościowa surowca, h ⁻¹	Zawartość siarki w odsiarczonym produkcie
Benzyna	70—170	0,5—0,8	330—370	5—8	1 ppm
Nafta	160—240	0,8—1,2	330—370	4—6	50—100 ppm
Lekki olej napędowy	240—350	1—2	340—400	4—6	0,1—0,2% wag.
Ciężki olej napędowy	300—380	2—3	350—400	2—4	0,1—0,3% wag.
Destylat próżniowy	350—550	2,5—4	360—400	1—3	0,2—0,4% wag.

ku instalacjach o łącznej zdolności przerobowej ok. 65 mln m³/r, w których poddaje się hydroosiarczaniu nie tylko destylaty próżniowe, lecz także oleje z visbreakingu i koksowania oraz oleje recykulacyjne z procesu krakingu katalitycznego. Osiąga się stopień odsiarczenia równy 98⁰/₀¹¹.

Tablica IV.18. Wyniki i wskaźniki hydroodsiarczania destylatów próżniowych metodami IFP²⁶ i Gofining¹¹

Wyszczególnienie	Hydroodsiarczanie Gofining		Hydroodsiarczanie IFP	
	surowiec -destylat próżniowy z ropy z Arabii Saud.	główny produkt hydroodsiarczania ¹⁾	surowiec -destylat próżniowy z ropy Gash-Saran	główny produkt hydroodsiarczania ¹⁾
Właściwości				
zakres temp. wrzenia, °C	370—565	200	321—566	200
gęstość, g/cm ³	0,9273	0,8899	0,9100	0,8930
zawartość siarki, % wag.	2,96	0,1	1,9	0,19
zawartość azotu, ppm	—	—	1700	120
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	72		40	
Krotność cyrkulacji gazu wodorowego, m ² /m ³	brak danych		250—300	
Wskaźniki techniczno-ekonomiczne				
koszt inwestycyjny	943—1886 ²⁾		27 mln F franc. ³⁾	
zużycie paliwa	63—335 kJ/m ³		48 · 10 ⁶ kJ/h	
zużycie energii elektr.	4,8—6,3 kWh/m ³		3300 kWh/h	
zużycie wody chłodzącej	0,7—1,2 m ³ /m ³		42 m ³ /h	

¹⁾ Uzyskiwany z wydajnością 100,6 % obj. Wydajność produktów lekkich o temperaturze wrzenia niższej od t_{10} surowca wynosi 1,28% obj.

²⁾ Dolarów na 1 m³ zdolności przerobowej (dane dla warunków Stanów Zjednoczonych w początku 1976 r.).

³⁾ Koszt inwestycyjny instalacji o zdolności 1,66 mln m³/r na bazie cen we Francji w początku 1974 r.

Wyniki procesów IFP i Gofining zestawiono w tabl. IV.18. Proces IFP (Institut Française du Petrole) wykazuje w ostatnich latach dużą ekspansję. W latach 1974—1976 uruchomiono w oparciu o licencję IFP kilka dalszych dużych instalacji hydroodsiarczania destylatów próżniowych, a mianowicie: w japońskich rafineriach Mizushima (zdolność przerobowa 1,66 mln m³/r) i Sakaide (1,54 mln m³/r) oraz we włoskiej rafinerii w Porto Torres (2,75 mln m³/r)²⁶.

Wyniki zbliżone do podanych w tabl. IV.18 uzyskuje się m.in. w procesie VGO Hydrotreating oferowanym przez firmę Chevron Research Co. Proces ten zastosowano w 25 instalacjach przemysłowych o łącznej zdolności przerobowej 50 mln m³/r¹¹. W instalacjach tych przerabia się destylaty próżniowe oraz ciężkie oleje różnego pochodzenia (deasfaltyzaty, ciężkie oleje napędowe z krakingu, koksowania i pirolizy).

b. Hydrotrefinacja surowców krakingu katalitycznego

Cel i znaczenie procesu

Wielkość światowych zasobów surowców energetycznych (duże zasoby węgla, znacznie mniejsze zasoby ropy i gazu ziemnego) oraz stopniowy, choć mniej szybki niż się uprzednio spodziewano, rozwój energetyki atomowej każą liczyć się w perspektywie dalszych dziesięcioleci ze zdecydowanym preferowaniem głębokiej przeróbki ropy na paliwa silnikowe

i inne szlachetne produkty naftowe, co jest jednoznaczne z ograniczeniem produkcji olejów opałowych. Z uwagi na to pojawiają się prognozy, że proces hydroodsiarczania tracić będzie powoli swe znaczenie w produkcji olejów opałowych, wzrastać będzie natomiast rola procesu hydrowerfinacji w przygotowaniu surowców krakingu katalitycznego.

Jakość surowca dla krakingu katalitycznego (destylaty próżniowe, deasfaltyzaty, oleje cyrkulacyjne, destylaty z procesów rozkładowych) ocenia się przede wszystkim w uzależnieniu od zawartości metali (niklu, wanadu), asfaltenów, związków siarki i węglowodorów aromatycznych. Wpływ uprzedniego (hydrowerfinacja) usunięcia tych niepożądanych zanieczyszczeń na wyniki procesu krakingu będzie omówiony dalej.

Miarą postępu w doskonaleniu efektywności krakingu katalitycznego jest przede wszystkim uzyskiwanie wzrostu wydajności benzyny krakingowej. Kolejne etapy wzrostu tej wydajności (w % obj.) wynikające z zastosowania nowych katalizatorów lub wprowadzenia nowych wariantów technologicznych (zmiany w konstrukcji reaktora, hydrowerfinacja wstępna surowców, uwodornienie olejów recykulacyjnych) przedstawiały się następująco:

1. Kraking katalityczny w obecności glinokrzemianów amorficznych	40 ¹⁾
2. Wprowadzenie katalizatorów zeolitowych	48
3. Wprowadzenie udoskonalonych katalizatorów zeolitowych	55
4. Wprowadzenie reaktorów rurowych	65
5. Zastosowanie łagodnej hydrowerfinacji surowca	68
6. Zastosowanie głębokiej hydrowerfinacji surowca	71
7. Zastosowanie uwodornienia (łagodnego hydrokrakingu) olejów recykulacyjnych	77

Jak widać z powyższego zestawienia, powiązanie procesów wodorowych z procesem krakingu katalitycznego (etapy 5, 6, 7) pozwoliło na zwiększenie wydajności benzyny w procesie krakingu katalitycznego o blisko 10%. W zestawieniu powyższym nie uwzględniono omawianego w rozdz. V powiązania typowego procesu hydrokrakingu destylatów z procesem krakingu katalitycznego. Wymienione w etapach 5—7 procesy wodorowe są bowiem procesami hydrowerfinacji surowców i uwodornienia olejów cyrkulacyjnych procesu krakingu. Powiązanie typowego procesu hydrokrakingu z procesem krakingu katalitycznego umożliwia uzyskanie dalszych korzyści, zarówno w zakresie stopnia przemiany jak i innych czynników wpływających na ogólną efektywność pracy instalacji krakingu katalitycznego.

Celowość powiązania procesów hydrowerfinacji, uwodornienia lub hydrokrakingu z procesem krakingu katalitycznego wynika z faktu, że we wszystkich wymienionych procesach wodorowych następują pożądane zmiany w składzie chemicznym surowców lub olejów cyrkulacyjnych, umożliwiające następnie ich głębszą przemianę w procesie krakingu.

¹⁾ Te wydajności benzyny dotyczą procesu prowadzonego w warunkach powstawania 6% wag. koksu na powierzchni katalizatora.

Surowiec dla procesu krakingu katalitycznego nie może charakteryzować się zbyt dużą zawartością węglowodorów aromatycznych, szczególnie niepożądane są węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych. W warunkach reakcji krakingu katalitycznego węglowodory te w małym tylko stopniu ulegają przemianie na pożądane produkty, natomiast w wyniku reakcji polimeryzacji i kondensacji tworzy się z nich koks osadzający się na powierzchni katalizatora. Zmniejszenie zawartości węglowodorów aromatycznych w surowcu krakingu osiągnąć można skutkiem ich uwodornienia w procesie hydrowodowania lub hydrokrakingu znacznie zwiększa stopień przemiany surowca oraz wydajność benzyny w produktach krakingu. Ponadto im mniejsza jest ilość węglowodorów aromatycznych w surowcu, tym mniejsza jest wydajność oleju recykulacyjnego, stanowiącego nie przereagowaną część surowca. Mniejsza jest również wydajność koksu liczona zarówno w stosunku do surowca, jak i katalizatora. Jest to bardzo istotne bo im mniejsza jest wydajność koksu, tym większa może być przepustowość instalacji krakingu katalitycznego przy danym stopniu przemiany surowca. Jednocześnie jest wtedy mniejsza krotkość cyrkulacji katalizatora w układzie reaktor — regeneratory, co obniża koszty eksploatacyjne procesu oraz zmniejsza szybkość zużycia (erozja) elementów aparatury (szczególnie tzw. linii transportowych pomiędzy reaktorem i regeneratorem).

Podstawowym celem powiązania procesów wodorowych (hydrowodowania lub hydrokrakingu) z procesem krakingu katalitycznego jest obniżenie zawartości siarki oraz węglowodorów aromatycznych w surowcach dla tego procesu. W przypadku surowców o średniej zawartości węglowodorów aromatycznych uwodornienie poprawia efektywność ich przeróbki w procesie krakingu katalitycznego. Natomiast w przypadku frakcji o wysokiej zawartości tych węglowodorów warunkuje ono zastosowanie tych frakcji jako surowca krakingu katalitycznego. Poddając uprzedniemu uwodornieniu (głęboka rafinacja lub hydrokraking) destylaty z procesu koksovania lub pirolizy można je następnie wykorzystać jako wsad surowcowy instalacji krakingu katalitycznego. Bezpośredni kraking tych destylatów nie jest możliwy ze względu na zbyt wysoką zawartość węglowodorów aromatycznych.

W procesie głębokiej hydrowodowania lub hydrokrakingu destylatów mających stanowić surowiec krakingu katalitycznego obok zasadniczej reakcji, jaką jest uwodornienie węglowodorów aromatycznych, przebiega głębokie odsiarczenie surowca, uwodornienie związków azotu oraz związków organicznych zawierających metale.

Zmniejszenie zawartości siarki w surowcu reakcji krakingu katalitycznego jest bardzo korzystne z trzech względów¹⁾:

¹⁾ W każdej rafinerii dysponującej instalacją krakingu katalitycznego trzeba lokalnie rozstrzygać alternatywę: hydrowodować surowiec czy też produkty tej instalacji. Decyzję podejmuje się w oparciu o analizę uwarunkowań technologicznych i z uwzględnieniem rachunku ekonomicznego.

1) uzyskiwana benzyna zawiera mniej siarki, co wpływa korzystnie na jej ewentualną dalszą przeróbkę w procesie reformingu katalitycznego;

2) mniejsza jest zawartość siarki w olejach cyrkulacyjnych, co pozwala zastosować je jako składniki olejów napędowych i niskosiarkowych olejów opałowych bez konieczności uprzedniego hydroodsiarczania;

3) osadzony na powierzchni katalizatora koks zawiera mniej siarki¹⁾, w wyniku czego gazy spalinowe z regeneratora zawierają mniej dwutlenku siarki, co ma bardzo istotne znaczenie z punktu widzenia ochrony powietrza atmosferycznego.

Zmniejszenie zawartości azotu wpływa korzystnie na aktywność katalizatora krakingu katalitycznego, gdyż zasadowe związki azotu powodują dezaktywację centrów kwaśnych tych katalizatorów. Ponadto z uwagi na koksotwórczy charakter związków azotu przy małej ich zawartości w surowcu ilość koksu powstającego na powierzchni katalizatora jest mniejsza. Mniejsza zawartość azotu w surowcu umożliwia zatem pracę instalacji z zastosowaniem mniejszej krotności cyrkulacji katalizatora.

Mniejsza zawartość metali wpływa istotnie na stopień zużycia katalizatora w procesach krakingu katalitycznego. Wanad i nikiel zawarte w surowcu powodują trwałą dezaktywację katalizatora. Katalizator zatruty metalami nie odzyskuje swej pierwotnej aktywności w procesie regeneracji utleniającej w regeneratorze. Im większa jest zawartość metali w surowcu, tym więcej katalizatora należy odprowadzać z układu, wprowadzając w to miejsce katalizator świeży. Ponadto wanad i nikiel katalizują reakcje odwodornienia, w wyniku których wzrasta wydajność wodoru i olefin przy zmniejszeniu wydajności i selektywności tworzenia się benzyny²⁾.

Odębne zagadnienie stanowi przeróbka w procesie głębokiej hydrotaliniacji bądź hydrokrakingu olejów recykulacyjnych z procesu krakingu katalitycznego. Oleje te stanowią nie przereagowaną część surowca i muszą być wyprowadzone z układu ze względu na dużą zawartość węglowodorów aromatycznych. Lekki olej cyrkulacyjny (100—350°C) zawiera 50—55% tych węglowodorów, a ciężki (wrzący powyżej 350°C) ok. 85%. Szczególnie dużą zawartością węglowodorów aromatycznych charakteryzują się oleje cyrkulacyjne uzyskiwane w procesie krakingu katalitycznego prowadzonego w obecności katalizatorów zeolitowych. Uwodornienie tych olejów umożliwia zawrótanie ich do procesu krakingu jako pełnowartościowego surowca. Drugi wariant stanowi poddanie ich hydrokrakingowi w celu całkowitej lub częściowej przemiany na frakcje paliwowe. W przypadku bardziej optymalnej przemiany części-

¹⁾ Ok. 20—25% siarki zawartej w surowcu krakingu przechodzi do koksu²⁾.

wej produkty hydrokrakingu wrzące w temperaturze wyższej niż frakcje paliwowe zawraca się jako pełnowartościowy surowiec do instalacji krakingu katalitycznego.

Już w końcu lat pięćdziesiątych (tj. przed wprowadzeniem procesu hydrokrakingu do przemysłu rafinerijnego) w niektórych rafineriach amerykańskich stosowano proces głębokiej hydrowy rafinacji i uwodornienia surowca dla procesu krakingu katalitycznego. Proces ten jest obecnie realizowany zarówno w instalacjach hydrowy rafinacji, jak i w instalacjach hydrokrakingu destylatów jako alternatywa ich wykorzystania. W roku 1970 proces głębokiej hydrowy rafinacji surowców dla krakingu katalitycznego stosowano w 12 rafineriach amerykańskich, a łączna moc przerobowa instalacji wynosiła ok. 16 mln m³/r²⁹. W roku 1976 wynosiła ona ponad 20 mln m³/r (wzrost o 25⁰/o w ciągu 6 lat)³⁰, co świadczy o znacznej przydatności tego procesu.

Proces głębokiej hydrowy rafinacji surowca dla krakingu katalitycznego można prowadzić w typowych instalacjach hydrowy rafinacji lub hydrokrakingu destylatów. W przypadkach wykorzystania w tym celu instalacji hydrokrakingu proces można prowadzić w instalacjach jednostopniowych lub z wykorzystaniem reaktora pierwszego stopnia w instalacjach dwustopniowych. Można również prowadzić proces głębokiej hydrowy rafinacji (szczególnie bardzo ciężkich surowców) z wykorzystaniem obu reaktorów w instalacjach dwustopniowych. Stosuje się wtedy zazwyczaj ten sam katalizator w obu stopniach procesu, prowadzonego często bez międzystopniowego rozdzielania produktów. Jedyną istotną różnicą technologiczną między procesem głębokiej hydrowy rafinacji surowca krakingu a typowymi procesami hydrokrakingu destylatów jest konieczność odsiarczania cyrkulującego gazu wodorowego (patrz str. 157), w szczególności w przypadku hydrowy rafinacji surowców o znacznej zawartości siarki. W procesie głębokiej hydrowy rafinacji powstaje znacznie mniej węglowodorów gazowych C₁—C₄, a cyrkulacyjny gaz wodorowy zawiera duże ilości siarkowodoru, które należy usunąć w absorberach ciśnieniowych przed zawróceniem gazu do obiegu. Operacja ta może nie być konieczna w przypadku przeróbki surowców o umiarkowanej zawartości siarki³¹.

Wpływ parametrów wstępnej hydrowy rafinacji surowców na wyniki procesu krakingu katalitycznego

Proces głębokiej hydrowy rafinacji surowców krakingu katalitycznego prowadzi się w obecności katalizatorów kobaltowo-molibdenowych, niklowo-molibdenowych³¹ bądź niklowo-wolframowych, osadzonych na tlenku glinowym. Są to więc typowe katalizatory hydrowy rafinacji odporne na

³¹ Zawierające np. 3.1% NiO, 14,5—18,5% MoO₃ i charakteryzujące się średnicą ziarn ok. 1,5 mm, gęstością pozorną ok. 700 kg/m³, objętością porów ok. 0,5 cm³/g i powierzchnią właściwą 150—200 m²/g³².

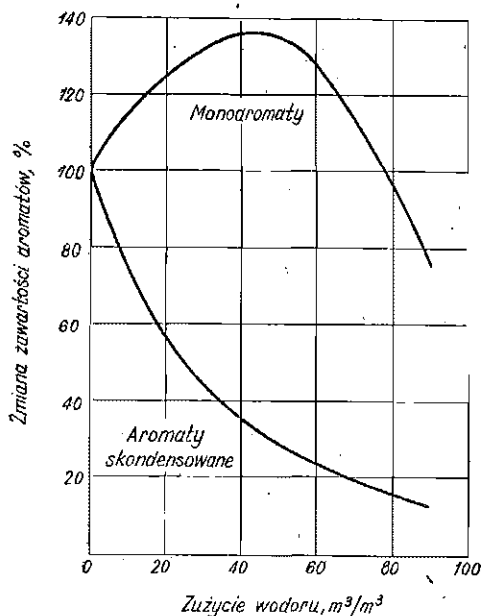
zatrucie związkami siarki i azotu. Żywotność katalizatorów w tym procesie, określona ilością przerobionego surowca na jednostkę masy katalizatora, wynosi średnio 18 m³/kg, po czym katalizator wymaga regeneracji. Jeden wsad katalizatora może być regenerowany średnio ok. 5 razy, co daje łączną żywotność jednego wsadu katalizatora wynoszącą ok. 90 m³ surowca na 1 kg katalizatora.

Proces głębokości hydrorafinacji surowca krakingu katalitycznego prowadzi się zwykle pod ciśnieniem 10—15 MPa. Temperatura reakcji zależy od rodzaju surowca (zawartości węglowodorów aromatycznych, siarki i azotu) oraz od pożądanego stopnia jego dearomatyzacji, odsiarczenia i odazotowania. Proces można prowadzić w temp. 350—420°C, przy czym niższa temperatura reakcji umożliwia uzyskanie produktów o mniejszej zawartości węglowodorów aromatycznych. Z uwagi na konieczność uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych optymalna temperatura w reaktorze wynosi ok. 370°C¹⁾. Wyższa temperatura nie jest zwykle z tego względu stosowana, pomimo że umożliwiałoby to znacznie głębsze uwodornienie związków siarki, a szczególnie związków azotu. Na przykład w procesie hydrorafinacji surowca dla krakingu katalitycznego, prowadzonym w temp. 370°C, uzyskano produkt o zawartości 140 ppm azotu i 14% obj. skondensowanych węglowodorów aromatycznych, natomiast w przypadku zastosowania temp. 425°C zawartość azotu w produkcie wynosiła tylko 28 ppm, jednak zawartość węglowodorów aromatycznych wzrosła do 19% obj.³¹. Prowadzenie procesu głębokiej hydrorafinacji w wyższej temperaturze powoduje również wzrost udziału lekkich frakcji w produktach i związany z tym wzrost zużycia wodoru. W temperaturze 370°C wydajność produktów wrzących poniżej 345°C wynosiła np. 2% wag. przy zużyciu wodoru 97 m³/m³ surowca, podczas gdy w temp. 425°C ilość lekkich produktów reakcji wynosiła 29%, a zużycie wodoru wzrosło do 127 m³/m³.

Proces hydrorafinacji surowców krakingu katalitycznego prowadzi się zwykle przy szybkości objętościowej surowca 1—3 h⁻¹. Wartość szybkości objętościowej zależy od temperatury reakcji oraz od założonego stopnia rafinacji surowca. Przy założeniu głębokiego usunięcia związków azotu trzeba zastosować mniejszą szybkość objętościową surowca.

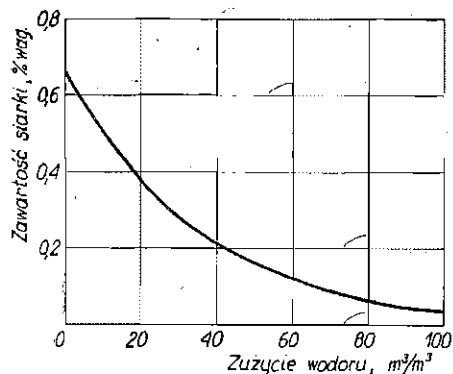
Zużycie wodoru w procesie hydrorafinacji surowców dla procesu krakingu katalitycznego zależy od rodzaju surowca i założonej głębokości jego hydrorafinacji. Na rys. IV.27—IV.29 pokazano zależności głębokości uwodornienia węglowodorów aromatycznych (rys. IV.27), odsiarczenia (rys. IV.28) oraz uwodornienia związków azotu (rys. IV.29) od wielkości zużycia wodoru w procesie głębokiej hydrorafinacji destylatu z ropy

¹⁾ Nieco niższa temperatura w reaktorze i wyższe ciśnienie cząstkowe wodoru odróżnia zwykle parametry procesu hydrorafinacji surowców krakingu katalitycznego od parametrów hydroodsiarczenia destylatów próżniowych w produkcji niskosiarkowych olejów opałowych (p. 8a).

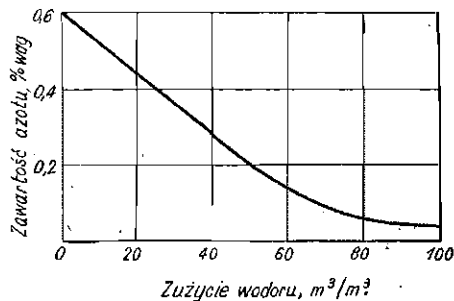


Rys. IV.27. Zależność względnego uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych od zużycia wodoru w procesie głębokiej hydrowodowania destylatu próżniowego z ropy West Texas³³

West Texas, mającego stanowić surowiec instalacji krakingu katalitycznego³³. Wraz ze wzrostem tego zużycia wzrasta stopień uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych i maleje ich zawartość w produkcie (rys. IV.27), natomiast wzrasta zawartość węglowodorów



Rys. IV.28. Zależność stopnia odsiarczenia destylatu z ropy West Texas od zużycia wodoru w procesie głębokiej hydrowodowania³³



Rys. IV.29. Zależność stopnia usunięcia azotu z destylatu z ropy West Texas od zużycia wodoru w procesie głębokiej hydrowodowania³³

aromatycznych jednopierścieniowych. Obecność alkilowych pochodnych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w surowcu dla krakingu katalitycznego jest korzystne, gdyż w warunkach tego procesu węglowodory te ulegają jedynie reakcjom krakingu podstawników,

a wiadomo, że alkilobenzeny o krótkich podstawnikach podwyższają liczbę oktanową benzyny krakingowej.

Z uwagi na stopień uwodornienia węglowodorów aromatycznych optymalne zużycie wodoru w procesie głębokiej hydrrafinacji surowców krakingu wynosi 35—60 m³/m³. Przy tym zużyciu wodoru stopień odsiarczenia surowca wynosi 75—90% wag. a stopień usunięcia azotu 65—85% wag. Dane przedstawione na rys. IV.27 i IV.28 dotyczą surowca o małej zawartości siarki. W przypadku przeróbki surowców o większej zawartości siarki (powyżej 2%) i dużej zawartości węglowodorów aromatycznych zużycie wodoru jest znacznie większe i osiąga 100—200 m³/m³ surowca.

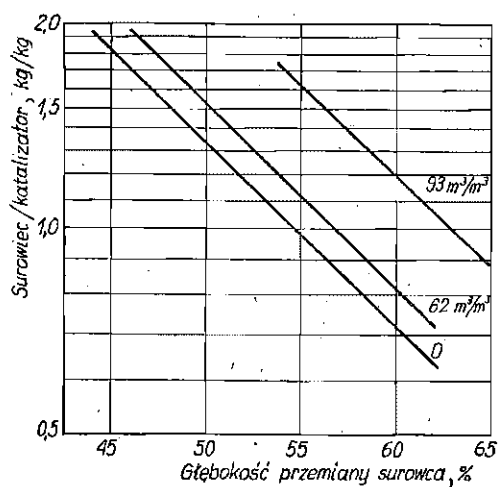
W tablicy IV.19 przedstawiono typowe wyniki głębokiej hydrrafinacji surowców dla procesu krakingu katalitycznego, oraz jej wpływ na podstawowe wskaźniki tego procesu, zobrazowany porównaniem z wynikami krakingu tych samych surowców bez ich uprzedniej hydrrafinacji³³. Przedstawione dane dotyczą przeróbki ciężkich destylatów próznowych z ropy West Texas i Kuwejt. Wynika z nich, że wydajność produktu rafinowanego wynosi ok. 95% wag. w stosunku do surowca (ok. 100% obj.). Produkt ten zawiera ok. 65% mniej niż surowiec skondensowanych węglowodorów aromatycznych oraz o 60—80% mniej azotu.

Tablica IV.19. Wyniki głębokiej hydrrafinacji surowców dla procesu krakingu katalitycznego oraz jej wpływ na podstawowe wskaźniki tego procesu

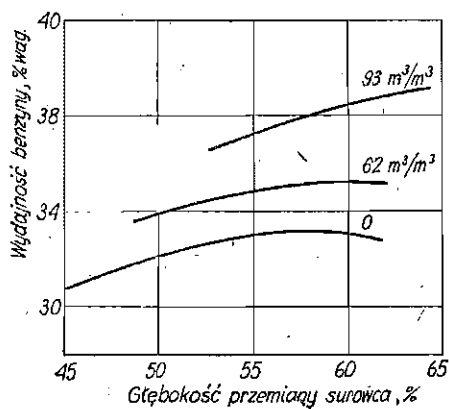
Lp.	Wyszczególnienie	Destylat próznowy z ropy	
		West Texas	Kuwejt
1	Własności surowców		
	Gęstość, g/cm ³	0,921	0,913
	Zawartości:		
	- siarki, % wag.	1,75	2,9
	- azotu, % wag.	0,17	0,08
	skondensowanych węglowodorów aromatycznych, mmol/100 g	64,5	62,8
2	Wydajność produktów wstępnej hydrrafinacji, % wag.		
	gazy C ₁ —C ₄ , H ₂ S, NH ₃	2,9	3,0
	benzyna C ₅ —230°C	1,9	3,3
	frakcja > 230°C (rafinowany surowiec dla krakingu katalitycznego)	96,2	94,5
	Razem:	101,1	101,7
3	Zużycie wodoru, m ³ /m ³	100	80
4	Własności frakcji > 230°C otrzymanej z produktu wstępnej hydrrafinacji surowca		
	Gęstość, g/cm ³	0,896	0,879
	Zawartość skondensowanych węglowodorów aromatycznych mmol/100 g	20	22
	Zawartość monoaromatów, mmol/100 g	78	97
	Zawartość siarki, % wag.	0,07	0,32
	Zawartość azotu, % wag.	0,03	0,03
5	Wskaźniki względne procesu krakingu katalitycznego surowca po uprzedniej hydrrafinacji (punkt 4) w odniesieniu do przyjętych za 100% wskaźników uzyskanych przy krakingu surowca nierafinowanego (punkt 1) prowadzonym z tym samym stopniem konwersji		
	wydajność koksu, %	32,3	44,6
	wydajność benzyny, %	110,3	113,8

W wyniku krakingu katalitycznego produktów hydrowyafinacji uzyskano wydajność benzyny większą o ponad 10% niż w przypadku krakingu surowca nie poddawanego uprzedniej hydrowyafinacji. Ilość koksu osadzającego się na katalizatorze wynosiła przy tym 35—45% ilości powstającej w warunkach krakingu katalitycznego surowców nierafinowanych.

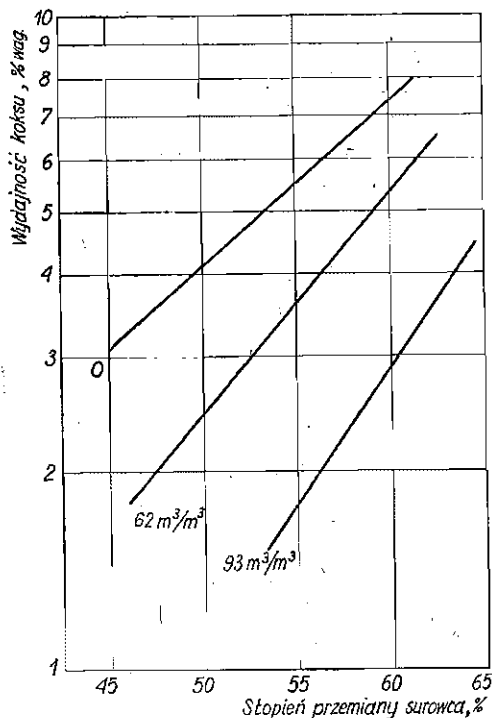
Wpływ stopnia hydrowyafinacji surowców procesu krakingu katalitycznego na efektywność i podstawowe wskaźniki tego procesu ilustrują rys. IV.30—IV.32³³. Na rysunkach tych pokazano zależności masowego stosunku surowca do katalizatora, względnej wydajności benzyny i wydajności koksu od stopnia przemiany surowca dla surowców nie poddanych hydrowyafinacji oraz dla tego samego surowca poddanego uprzedniej hydrowyafinacji z różnym stopniem przemiany wyrażonym wielkością zużycia wodoru. Dane dotyczą przeróbki destylatu z ropy West Texas, mającego charakterystykę podaną w tabl. IV.19.



Rys. IV.30. Zależność stosunku surowca do katalizatora od stopnia przemiany tego surowca w procesie krakingu katalitycznego. Poszczególne wykresy dotyczą krakingu surowców uprzednio hydrowyafinowanych z zużyciem wodoru 62 i 93 m³/m³ oraz surowca nierafinowanego (wykres oznaczony zerem)



Rys. IV.31. Zależność względnej wydajności benzyny od stopnia przemiany surowca w procesie krakingu katalitycznego. Poszczególne wykresy dotyczą krakingu surowców uprzednio hydrowyafinowanych z zużyciem wodoru 62 i 93 m³/m³ oraz surowca nierafinowanego. (wykres oznaczony zerem)



Rys. IV.32. Zależność wydajności koksowej od stopnia przemiany surowca w procesie krakingu katalitycznego. Poszczególne wykresy dotyczą krakingu surowców uprzednio hydororafinowanych z zużyciem wodoru 62 i 93 m³/m³ oraz surowca nierafinowanego (wykres oznaczony zerem)

Stosując w procesie krakingu katalitycznego surowce hydororafinowane można prowadzić ten proces z większym stopniem ich przemiany, niż to jest możliwe w przypadku przeróbki tych samych surowców nie poddanych uprzedniej hydororafinacji. Przy tym samym stopniu przemiany surowca możliwe jest znaczne zwiększenie stosunku surowca do katalizatora (rys. IV.30), a tym samym zwiększenie zdolności przerobowej instalacji krakingu katalitycznego. Na przykład zakładając, że stopień przemiany surowca w procesie krakingu katalitycznego ma wynosić 60%, w przypadku przeróbki surowca nierafinowanego można pracować z obciążeniem katalizatora wynoszącym tylko ok. 0,7 surowca na 1 kg katalizatora. W przypadku przeróbki surowca poddanego uprzedniej wstępnej hydororafinacji ten sam stopień przemiany surowca można osiągnąć przy obciążeniu katalizatora 1,2 kg/kg surowca¹⁾. Prowadząc wstępną hydororafinację surowca, można więc zwiększyć zdolność przerobową instalacji krakingu katalitycznego o ponad 70%.

W przypadku krakingu katalitycznego surowców poddanych wstępnej hydororafinacji wydajność benzyny jest ok. 20% większa od wydajności uzyskiwanej w przypadku bezpośredniej przeróbki surowca nierafinowanego (rys. IV.31).

Jak już podano w tabl. IV.19, przeróbka surowców po ich uprzedniej hydororafinacji powoduje osadzanie się na katalizatorze znacznie

¹⁾ Przy zużyciu wodoru 93 m³/m³ (rys. IV.30).

mniejszych ilości koksu (rys. IV.32). Na przykład przy założonym stopniu konwersji surowca wynoszącym 60% wydajność koksu w procesie krakingu katalitycznego destylatu z ropy West Texas nie poddawanego hydrotacji wynosiła ok. 7%. Natomiast podczas krakingu katalitycznego tego samego surowca po jego wstępnej hydrotacji ilość powstającego koksu wynosiła tylko 3% wag. Zmniejszenie ilości koksu przy zachowaniu tego samego stopnia przemiany surowca istotnie wpływa na obniżenie kosztów eksploatacyjnych instalacji krakingu katalitycznego, gdyż możliwe staje się zmniejszenie krotności cyrkulacji katalizatora oraz maleją koszty jego regeneracji.

Przedstawione powyżej wyniki dotyczyły zastosowania procesu hydrotacji poprzedzającego proces krakingu katalitycznego, prowadzony w obecności glinokrzemianów amorficznych jako katalizatorów. W tabl. IV.20 podano wpływ głębokości hydrotacji surowca na podstawowe wskaźniki procesu krakingu katalitycznego prowadzonego w obecności katalizatorów zeolitowych z zastosowaniem nowoczesnych rozwiązań konstrukcji aparatów i schematu bloku reaktorowego instalacji

Tablica IV.20. Wpływ hydrotacji surowca na wyniki procesu krakingu katalitycznego prowadzonego w obecności katalizatorów zeolitowych

Wyszczególnienie	Surowiec bez hydrotacji	Surowiec po uprzedniej hydrotacji		
		I	II	III
Własności surowca				
gęstość, g/cm ³	0,924	0,901	0,896	0,859
zawartość siarki, % wag.	2,68	0,53	0,28	0,01
Wyniki procesu krakingu katalitycznego:				
stopień przemiany surowca, % obj.	78,1	80,7	81,7	92,0
wydajność benzyny, % obj.	55,5	60,1	61,0	68,2
względna ilość koksu	1	0,78	0,76	0,43
liczba oktanowa benzyny krakingowej	93,8	93,9	94,0	92,0
stosunek zawartości izobutan: buteny w produktach krakingu	0,68	0,72	0,79	0,81

krakingu katalitycznego³⁴. Jak widać z danych przedstawionych w tej tablicy, zastosowanie wstępnej hydrotacji surowców dla współczesnych instalacji krakingu katalitycznego stosujących katalizatory zeolitowe daje również istotne korzyści. Pomimo że wskaźniki pracy tych instalacji w przypadku ich zasilania surowcami nie poddawanymi uprzedniej hydrotacji są stosunkowo dobre, to jednak zastosowanie tej hydrotacji umożliwia uzyskanie większej wydajności benzyny i zmniejszenie ilości powstającego koksu.

Omówione wyżej istotne zalety głębokiej hydrotacji surowca krakingu katalitycznego (większa wydajność benzyny, zwiększenie mocy przerobowej instalacji, mniejsza krotność cyrkulacji katalizatora,

zmniejszenie emisji dwutlenku siarki powstającego w procesie utleniającej regeneracji katalizatora) sprawiają, że zastosowanie tego procesu znajduje pełne uzasadnienie technologiczne i ekonomiczne. Zastosowanie głębokiej hydorafinacji takich surowców, jak destylaty z procesu koksowania, ciekłe produkty pirolizy węglowodorów czy deasfaltyzaty z rozpuszczalnikowego odasfaltowania, warunkuje często możliwość ich przeróbki w instalacji krakingu katalitycznego.

Jest oczywiste, że proces głębokiej hydorafinacji surowców krakingu jest uzasadniony tylko w przypadku przeróbki ciężkich surowców o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych bądź też wyżej wrzących frakcji surowców o umiarkowanej zawartości tych składników. W każdym przypadku możliwość wstępnego uwodornienia surowców dla krakingu katalitycznego w instalacji hydorafinacji lub hydrokrakingu (p. V.11) uniezależnia w znacznym stopniu wydajność produktów procesu krakingu katalitycznego od rodzaju surowca. Ma to istotne znaczenie dla ogólnej efektywności procesu przeróbki ropy naftowej w rafinerii.

c. Procesy hydorafinacji w produkcji olejów smarowych

Rola różnych procesów wodorowych w produkcji olejów smarowych

Znaczenie produkcji olejów smarowych. Oleje smarowe produkuje się z ropy naftowej w bardzo szerokim asortymencie dostosowanym do typu smarowanych maszyn. Według zastosowania podzielić je można na przemysłowe (maszynowe), silnikowe, cylindrowe, sprężarkowe, turbinowe, przekładniowe, hydrauliczne, elektroizolacyjne, konserwacyjne, do obróbki metali, farmaceutyczne, technologiczne. Oleje te różnią się gęstością, lepkością, smarownością, temperaturą krzepnięcia i innymi własnościami, które zależą od składu węglowodorowego olejów smarowych. Zagadnienia te badał — jako jeden z pierwszych w świecie — polski uczoney prof. S. Pilat³⁵. Badania te są do dziś kontynuowane³⁶.

Produkcja olejów smarowych jest w przemyśle rafineryjnym wyodrębnioną dziedziną o określonej specyfice technologicznej. Oleje te stanowią ok. 30% sumarycznej ilości produktów naftowych kierowanych na rynki światowe (2/3 stanowią oleje silnikowe)³⁷. W Polsce proporcje te układają się podobnie, z tym że udział olejów silnikowych w sumarycznej produkcji wszystkich olejów smarowych jest nieco mniejszy.

Rosnącemu stale zapotrzebowaniu na oleje silnikowe towarzyszy wzrost wymagań odnośnie ich fizyko-chemicznych i eksploatacyjnych własności oraz kształtowanie się nowych kryteriów oceny jakości olejów. Nowoczesne silniki spalinowe stwarzają olejom smarowym bardzo ciężkie i niesprzyjające warunki pracy. Znajdujący się w obiegu olej jest stale narażony na działanie wielu czynników, które przyspieszają proces jego utleniania i rozkładu. Zmiany konstrukcyjne, idące głównie w kierunku powiększenia mocy uzyskiwanych z jednostki pojemności silnika,

powodują powstawanie znacznie większych obciążeń i dynamicznych poszczególnych jego elementów. Pociąga to za sobą m.in. podwyższenie temperatury pracy silników i konieczność stosowania urządzeń do oczyszczania gazów spalinowych. Jednocześnie zaznacza się tendencja do stopniowego przechodzenia na nieetylizowane benzyny wysokooktanowe oraz do zwiększania czasu pracy olejów w silniku. Wszystkie te czynniki powodują zaostrzenie wymagań co do jakości silnikowych olejów smarowych³⁸. W zależności od rodzaju i charakterystyki silnika wymagania te są różne. Stąd też wynika konieczność nadania olejowi takich cech, które zabezpieczyłyby pracę silnika w podwyższonej temperaturze oraz przy zwiększonych obciążeniach i prędkościach obrotowych. Za najważniejsze cechy jakościowe oleju należy uznać odporność na utlenianie oraz zachowanie własności reologicznych; olej narażony na stałe działanie sił ścinających i podlegający ciągłym zmianom temperatury powinien mieć odpowiednią charakterystykę lepkościowo-temperaturową¹⁾ jak również niską temperaturę krzepnięcia. Obydwie cechy są szczególnie ważne w przypadku olejów wielosezonowych.

Produkcja olejów smarowych przeznaczonych do różnych celów i do pracy w różnych warunkach jest realizowana w rafineriach w ściśle współpracującym zespole instalacji, zwanym blokiem olejowym. Stosowane są różne schematy tego bloku, włączające przede wszystkim procesy rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi, odparafinowania rozpuszczalnikowego i różnych procesów wodorowych. Ostatnim etapem produkcji olejów smarowych jest komponowanie rafinowanych olejów bazowych z dodatkami uszlachetniającymi.

Procesy wodorowe w schematach produkcji olejów smarowych. Rafinacja kwasowo-lugowa olejów z ogólnie znanych względów jest obecnie praktycznie całkowicie zarzucona. Uzupełniająca rafinacja (po rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi i odparafinowaniu) za pomocą ziem odbarwiających jest wprawdzie jeszcze stosowana w niektórych rafineriach, ale ma wiele wad, z których wystarczy wymienić duże straty oleju, pracochłonność filtrowania ziemi oraz niezadowalającą jakość produktu (np. zła barwa). Z tego względu ostatnim etapem produkcji olejów smarowych jest obecnie zazwyczaj tzw. *hydrowalnicacja wykończająca* (hydrofinishing) prowadzona w stosunkowo łagodnych warunkach. Zastępuje ona rafinację ziemiami odbarwiającymi (lub kwasowo-lugo-

¹⁾ W tym zakresie oleje ocenia się wg wartości tzw. *wskaźnika lepkości (WL)*. Wskaźnik ten określa, jak zmienia się lepkość oleju w wyniku zmian temperatury. Konkretnie wartość WL wskazuje, jak zmienia się lepkość danego oleju w porównaniu ze zmianą lepkości dwóch olejów wzorcowych, dla których umownie przyjęto wartości WL jako równe 100 (dla oleju, którego lepkość mało się zmienia wraz z temperaturą) i 0 (dla oleju o złych własnościach lepkościowo-temperaturowych). Im wyższa jest wartość WL, tym olej ma zazwyczaj lepsze własności eksploatacyjne. Wartość WL zależy od składu chemicznego ropy naftowej, z której olej pochodzi oraz od zastosowanych metod rafinacji.

wą)¹⁾. W jej efekcie osiąga się poprawę barwy i stabilności oleju, zwiększenie jego odporności na utlenianie oraz obniżenie zawartości związków siarki, azotu i tlenu. W warunkach łagodnej hydrorafinacji nie ma natomiast możliwości osiągnięcia istotnego zwiększenia wskaźnika lepkości. W klasycznym schemacie produkcji olejów smarowych, zmodyfikowanym przez wprowadzenie hydrorafinacji wykończającej, uzyskuje się zatem oleje o wystarczającym często stopniu rafinacji, ale o wskaźniku lepkości niewiele tylko większym od wskaźnika lepkości surowego destylatu próżniowego lub deasfaltyzatu. Jeśli nawet destylat ten ma skład najbardziej pożądany z punktu widzenia produkcji olejów smarowych (np. gdy pochodzi z rop parafinowo-naftenowych), to w wymienionym zmodyfikowanym schemacie nie udaje się z niego wyprodukować olejów o wskaźniku lepkości większym od 105—115 w przypadku olejów lekkich i 95—100 w przypadku olejów ciężkich. Osiągnięcie większych wartości wskaźnika lepkości jest możliwe jedynie w wyniku zastosowania procesów technologicznych, podczas których przebiega przemiana zawartych w surowcu skondensowanych węglowodorów, aromatycznych i naftenowych oraz węglowodorów *n*-parafinowych odpowiednio w alkilobenzeny, jednopierścieniowe nafteny i węglowodory izoparafinowe. Wskaźnik lepkości jest bowiem tym większy, im więcej olej zawiera węglowodorów izoparafinowych o wysokim stopniu rozgałęzienia łańcucha oraz jednopierścieniowych węglowodorów naftenowych i węglowodorów aromatycznych z długimi podstawnikami bocznymi. Tego typu węglowodory charakteryzują się dużą lepkością, niską temperaturą krzepnięcia oraz wysokimi wskaźnikami lepkości.

Powyzszą pożądaną (wzrost WL!) głęboką zmianę struktury chemicznej węglowodorów wchodzących w skład surowców do produkcji olejów smarowych można osiągnąć, poddając te surowce procesowi hydrokrakingu. W grę wchodzić może wariant łagodnego hydrokrakingu (zwanego często głęboką hydrorafinacją) oraz wariant typowego hydrokrakingu jako metody produkcji olejów smarowych, zastępującej selektywną rafinację rozpuszczalnikiem (np. furfurolem). Obydwa te warianty będą omówione w punkcie V.12. W niniejszym rozdziale omówiona będzie tylko łagodna hydrorafinacja wykończająca. Dokonując takiego podziału omawiania zastosowania procesów wodorowych w produkcji olejów smarowych, należy jeszcze podkreślić, że w schemacie produkcji tych olejów proces hydrorafinacji wykończającej bywa również stosowany następczo po procesie głębokiej hydrorafinacji. W niektórych rafineriach frakcję olejową wydzieloną destylacyjnie z produktów głębokiej hydrorafinacji destylatów próżniowych (deasfaltyzatu) poddaje się bowiem odparafinowaniu, a deparafinat poddaje się hydrorafinacji wykończającej (p. V.12).

¹⁾ Dzięki temu eliminuje się poważny problem produktów odpadowych (tugów parafinacyjnych, kwaśnych smół, zużytych ziem odbarwiających). Jest to istotna korzyść z punktu widzenia ochrony środowiska.

Hydrowyafinacja wykończająca olejów smarowych (hydrofinishing)

Parametry i wyniki hydrowyafinacji wykończającej. Hydrowyafinację wykończającą olejów smarowych prowadzi się w fazie ciekłej w łagodnych warunkach, tj. w stosunkowo niskiej temperaturze 230—380°C¹⁾, pod ciśnieniem 2—5 MPa, z szybkością objętościową surowca 1—3,0 h⁻¹ i przy krotności cyrkulacji gazu wodorowego ok. 300—350 m³/m³ surowca. W procesie stosuje się nasiarczone katalizatory Co-Mo/Al₂O₃ i Ni-Mo/Al₂O₃. Dobre wyniki osiąga się również, wprowadzając do receptury katalizatora żelazo (proces Ferrofining, licencja BP).

W wyniku hydrowyafinacji wykończającej jakość olejów smarowych polepsza się znacznie. Barwa oleju polepsza się prawie trzykrotnie, zawartość siarki zmniejsza się o 30—40%. Ponadto znacznie wzrasta odporność oleju na utlenianie (stabilność). Natomiast wskaźnik lepkości wzrasta zaledwie o kilka jednostek. Przykładowe wyniki hydrowyafinacji wykończającej podano w tabl. IV.21.

Tablica IV.21. Wyniki hydrowyafinacji wykończającej olejów destylatowych i oleju pozostałościowego⁵

Własności	Oleje destylatowe				Olej pozostałościowy	
	lekki		średni		przed hydrowyafinacją	po hydrowyafinacji
	przed hydrowyafinacją	po hydrowyafinacji	przed hydrowyafinacją	po hydrowyafinacji		
Gęstość, g/cm ³	0,872	—	0,892	—	0,899	—
Lepkość, mm ² /s						
w temp. 50°C	18,03	17,20	40,80	39,70	168,31	154,29
w temp. 100°C	4,63	4,52	7,91	7,84	21,64	20,66
Wskaźnik lepkości	83	86	82	85	85	88
Zdolność do koksovania, % wag.	—	—	0,13	0,07	0,56	0,43
Temperatura, °C:						
zapłonu (w tyglu zamkniętym)	158	180	216	218	216	232
krzepnięcia	-17	-15	-18	-16	-17	-15
Zawartość siarki, % wag.	0,90	0,7	1,0	0,6	1,1	0,7
Barwa (w mm) przy rozcieńczeniu, %:						
50 : 50	22	75	—	—	—	—
15 : 85	—	—	34	100	17	50

Procesy hydrowyafinacji wykończającej. Proces wykończającej hydrowyafinacji olejów smarowych jest oferowany przez wiele firm wymienionych w p. IV.5. Schematy instalacji są typowe z zastosowaniem dwustopniowej „zimnej” separacji hydrowyafinatu (separatory wysokiego i niskiego ciśnienia). Od omówionych uprzednio schematów hydrowyafinacji różnią się one odmiennym sposobem końcowej obróbki produktu. Wynika to m.in. z konieczności dokładnego usunięcia wody, która nie może

¹⁾ W temperaturze bliższej dolnej granicy tego zakresu osiąga się tylko poprawę barwy i stabilności oleju. Znaczące obniżenie zawartości związków siarki osiąga się, stosując temperaturę zbliżoną do granicy górnej.

występować w handlowym oleju smarowym. Z tego względu olej rafinowany odbierany z kolumny stabilizacyjnej kieruje się do dodatkowego suszenia próżniowego w specjalnej kolumnie pracującej pod ciśnieniem 13 kPa wytwarzanym za pomocą skraplacza barometrycznego i dwustopniowych inżektorów. Zapewnia to pełne usunięcie wody z oleju, który następnie tłoczy się przez wymiennik ciepła do aparatu filtracyjnego (np. prasy ramowej) w celu odfiltrowania zanieczyszczeń mechanicznych i pyłu katalizatora¹.

Śród licencyjnych procesów wykończającej hydrorafinacji olejów smarowych¹⁾ wymieniono poniżej trzy przykładowe:

1. Proces Gulfinishing (firma Gulf Research Dev.) zastosowany w 10 instalacjach przemysłowych do poprawy barwy, stabilności oraz neutralizacji i rafinowania olejów smarowych, specjalnych i parafiny¹¹.

2. Proces Hydrogen finishing (Texaco Dev. Corp.) zastosowany w podobnych celach w 9 instalacjach przemysłowych.

3. Proces Ferrofining (British Petroleum Trading Ltd.) zastosowany w 8 instalacjach (w tym jedna w Polsce) w celu poprawienia barwy i stabilności olejów smarowych. Stosuje się w nim temperaturę reakcji 250—290°C, ciśnienie ok. 3 MPa oraz trójskładnikowy katalizator zawierający żelazo, charakteryzujący się żywotnością ok. 8 lat. Zużycie wodoru w tym procesie wynosi 4,45 m³/m³ surowca. Zużycie energii elektrycznej 4,4 kWh/m³, pary 1,4 MPa — 57 kg/m³, paliwa — 170 MJ/m³, wody chłodzącej — 2,4 m³/m³¹¹.

d. Hydrorafinacja olejów bezbarwnych i stałych węglowodorów naftowych

Hydrorafinacja w produkcji olejów bezbarwnych

Olejami bezbarwnymi (angielskie określenie *white oil* nie ma lepszego polskiego odpowiednika) nazywa się bezbarwne oleje o wysokim stopniu czystości, stosowane jako oleje farmaceutyczne, medyczne, spożywcze oraz przeznaczone do innych celów specjalnych. Oleje bezbarwne nie zawierają węglowodorów aromatycznych (zwłaszcza skondensowanych), nie mają zapachu ani smaku.

Konwencjonalne metody produkcji olejów bezbarwnych (rafinacja za pomocą oleum lub gazowego SO₃, zubożnianie warstwy olejowej ługiem, ekstrakcja rozpuszczalnych siarczanów, rafinacja końcowa ziemią odbarwiającą) są bardzo niedogodne ze względu na małe wydajności oleju bezbarwnego (ok. 75% w przypadku oleju lekkiego i ok. 60% w przypadku oleju ciężkiego)⁹⁹ oraz kłopotliwe produkty uboczne (trudności z wykorzystaniem, kolizje z przepisami ochrony środowiska). Ponadto stosując metodę rafinacji kwasowej bardzo trudno jest otrzymać oleje

¹⁾ Procesy te stosuje się również do hydrorafinacji olejów specjalnych i parafiny (p. 8d).

bezbarwne o dużej lepkości, szczególnie w przypadku ich produkcji z frakcji pochodzących z rop parafinowych.

Z powyższych względów w technologii produkcji olejów bezbarwnych coraz większego znaczenia nabierają procesy hydrrafinacji. Omówimy to na przykładzie nowoczesnej technologii produkcji tych olejów, opracowanej przez firmę Exxon Research and Eng. Co i zastosowanej od 1974 r. we francuskiej rafinerii w Port Jerome. Jest to dwustopniowy proces umożliwiający otrzymywanie olejów bezbarwnych z różnych destylatów pochodzących z rop naftenowych i parafinowych. Otrzymywane są oleje medyczne i spożywcze o różnych wartościach lepkości⁹⁹.

W pierwszym stopniu procesu surowiec (olej z selektywnej rafinacji) poddaje się głębokiemu odsiarczeniu z zastosowaniem typowych katalizatorów hydrrafinacji. Odsiarczenie jest konieczne z uwagi na możliwość zatrucia katalizatora stosowanego w drugim stopniu procesu. Produkt z pierwszego stopnia rozdziela się i stabilizuje, a następnie kieruje do reaktora drugiego stopnia. Obydwa stopnie pracują z cyrkulacją gazu wodorowego (zużycie wodoru ok. 65 m³/m³), którego strumień uzupełnia się świeżym gazem wodorowym z instalacji reformingu.

Zadaniem drugiego stopnia procesu jest głębokie uwodornienie węglowodorów aromatycznych. Konieczne jest zatem zastosowanie katalizatorów o silnej aktywności uwodorniającej (metale VIII grup — platyna, pallad), które pracują efektywnie tylko w przypadku zastosowania wysokiego ciśnienia cząstkowego wodoru i małej szybkości objętościowej surowca. Dla procesu Exxon udało się jednak opracować¹⁾ katalizator niklowy o wysokiej aktywności uwodorniającej, pracujący w stosunkowo łagodnych warunkach. Oznaczono go symbolem EK. Wprowadzając ten katalizator można zwiększyć kilkakrotnie szybkość objętościową surowca, nie zmieniając ciśnienia i temperatury. Otrzymuje się olej bezbarwny z wydajności 90—95% bez istotnej zmiany lepkości i gęstości (w stosunku do surowca). Olej ten odpowiada normom amerykańskim, zwłaszcza pod względem zawartości siarki, parafiny i koksowalności⁹⁹.

Powyższy proces może być również realizowany w wariacie jednostopniowym. Otrzymane oleje mogą być następnie bez większych trudności rafinowane kwasem lub ziemiemi. Można je też bezpośrednio stosować w przemysłach gumowym i tworzyw sztucznych.

Do produkcji olejów bezbarwnych (specjalnych olejów medycznych) bywa też wykorzystywany proces hydrotreatingu opracowany przez Instytut Français du Petrole. Proces ten jest prowadzony pod ciśnieniem 15—20 MPa. Został on zastosowany w trzech instalacjach przemysłowych.

Oleje bezbarwne otrzymywane z zastosowaniem procesu hydrrafinacji zawierają śladowe tylko ilości siarki i węglowodorów aromatycznych.

¹⁾ Efekt wspólnych prac badawczych z firmą Ketjen Catalyst Dept. — Akzo Chemie NV Amsterdam⁹⁹

nych, nie mają zapachu ani smaku, a ich gęstość i lepkość nie odbiegają wiele od lepkości i gęstości przerabianego surowca (zazwyczaj rafinatu z selektywnej rafinacji rozpuszczalnikami).

Hydorafinacja stałych węglowodorów naftowych

Pojęcie stałe węglowodory naftowe obejmuje parafiny, cerezyny, gacze parafinowe, wazeliny oraz smary plastyczne z zagęszczaczem węglowodorowym. Problemy klasyfikacji tych węglowodorów są obszernie nawiązywane w monografii Cz. Kajdasa⁴⁰. Zaproponowano w niej podział na tzw. krystaliczne woski naftowe (parafiny) oraz woski naftowe mikrokrystaliczne, czyli tzw. mikrowoski (cerezyny, wazeliny).

Stale węglowodory naftowe stosowane w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym wymagają szczególnie dokładnego oczyszczenia. Nie mogą one bowiem zawierać substancji działających szkodliwie na ustrój ludzki (zwłaszcza wielopierścieniowych skondensowanych węglowodorów aromatycznych mających działanie rakotwórcze). Ponadto stawia się im inne jeszcze wymagania wynikające z norm jakościowych obowiązujących w wymienionych wyżej przemysłach (np. bezbarwność, bezwonność, brak smaku).

Rafinacja stałych węglowodorów (wosków) naftowych powinna zapewnić usunięcie żywic, asfaltenów, związków nienasyconych oraz związków zawierających siarkę, azot, tlen czy struktury aromatyczne. Rafinację należy prowadzić tak, aby nie usunięto jednocześnie składników surowca nadających produktom pożądane własności (np. naftenów wielopierścieniowych).

Obok rafinacji kwasowo-lugowej i adsorpcyjnej wosków naftowych coraz ważniejszą rolę odgrywa hydorafinacja⁴⁰⁻⁴⁴, w szczególności hydorafinacja wykończająca (hydrofinishing). Prowadzi się ją zazwyczaj w temp. 260—370°C, pod ciśnieniem 3—15 MPa i przy szybkości objętościowej surowca ok. 0,5 h⁻¹. Stosuje się typowe katalizatory hydorafinacji. Własności parafiny rafinowanej wodorem (parametry rafinacji: 4 MPa, 325°C, 0,5 h⁻¹; katalizator Co-Mo/Al₂O₃) porównano w tabl. IV.22 z własnościami parafiny rafinowanej metodami klasycznymi^{40,41}. Jakość parafiny oczyszczonej metodą hydorafinacji jest więc wyraźnie lepsza. Ponadto przy metodzie tej nie tworzą się kłopotliwe produkty uboczne.

Spośród instalacji wykończającej hydorafinacji stałych węglowodorów naftowych pracujących w światowym przemyśle rafineryjnym można wymienić instalację w Hamburgu (Vaselinwerke Schumann) i w Stanlow (Wielka Brytania, zakład firmy Shell). W instalacji firmy Shell hydorafinuje się różne surowe parafiny i mikrowoski, otrzymane z szerokiej frakcji gaczu parafinowego przez jej rozdzielenie metodą destylacji próżniowej i odolejenie otrzymanych destylatów oraz pozostałości. Hydorafinację prowadzi się w obecności katalizatora NiS-WS/Al₂O₃, w temp. 300—315°C, pod ciśnieniem 12 MPa i przy szybkości objętościowej

Tablica IV.22. Własności parafiny rafinowanej wodorem i metodami klasycznymi^{40,41}.

Wskaźnik	Surowiec (parafina surowa)	Hydrorafinacja	Perkolacja	Rafinacja kwasowo-kontaktowa	Rafinacja kontaktowa
Wydajność	100	98,5	95,4	88,2	89,1
Temperatura topnienia, °C	56,6	57,6	57,0	57,6	56,7
Barwa wg KN-51, szkło nr 1, nm	—	280	250	250	250
Zawartość siarki, % wag.	0,120	nie zawiera	0,02	0,02	0,02
Gęstość (d ₄ ²⁰)	0,775	0,777	0,776	0,772	0,772
Masa cząsteczkowa	346	350	345	348	347
Zawartość oleju, % wag.	0,74	0,67	0,64	0,66	0,70

wej surowca 0,7⁻¹. Otrzymuje się wysokojakościowe parafiny o temperaturze topnienia 52—58°C, mikroskop plastyczny i mikroskop twarde⁴⁰.

Proces hydrorafinacji wykończającej stałych węglowodorów naftowych nie jest zbyt rozpowszechniony i jego wprowadzenie do praktyki przemysłowej nastąpiło praktycznie dopiero w latach sześćdziesiątych. Należy stwierdzić, że do tego celu po odpowiednim dostosowaniu nadają się wszystkie technologie stosowane do wykończającej hydrorafinacji olejów smarowych (np. Hydrogen finishing firmy Texaco Dev. Corp. czy Gulfinishing). Ze względu na swe niewątpliwe zalety hydrorafinacja stałych węglowodorów naftowych ma szanse coraz szerszego wykorzystywania w schematach rafineryjnych przeróbki rop parafinowych. Nie bez znaczenia jest przy tym fakt, że niezależnie od wspomnianych wyżej zastosowań węglowodory te są surowcem w ustawicznie badanym i udoskonalanym procesie produkcji koncentratów białkowo-witaminowych⁴¹. Koncentraty te mogą być stosowane jako tzw. białko paszowe stanowiące dodatek do karmy dla drobiu, świń oraz jako karma w hodowli ryb. Produkcja światowa koncentratów białkowo-witaminowych z gazu ziemnego oraz z frakcji naftowych (m.in. z węglowodorów stałych) wynosi obecnie ok. 2 mln t/r i jej udoskonalanie i rozwijanie stanowi niewątpliwą szansę, która może się w przyszłości coraz poważniej liczyć w rozwiązywaniu problemu wyżywienia ludzkości.

9. WYBRANE ZAGADNIENIA EKSPLOATACYJNE PRZEMYSŁOWYCH INSTALACJI HYDRORAFINACJI

a. Uwagi ogólne

We wszystkich (z wyjątkiem procesu H-Oil) rafineryjnych instalacjach hydrorafinacji, hydrodealkilowania (rozd. VII) i hydrokrakingu (rozd.

⁴¹ Pierwsze przemysłowe instalacje do ich produkcji uruchomiono w rafineriach Grangemouth (Szkocja) i Lavera (Francja).

V i VI) stosuje się reaktory z nieruchomym złożem katalizatora, pracujące pod ciśnieniem wodoru. Również niektóre inne aparaty wymienionych instalacji pracują pod ciśnieniem wodoru. Wyróżnić można typowy, powtarzający się zawsze układ tych aparatów: sprężarka gazu wodorowego — główne wymienniki ciepła — piec rurowy — reaktor — separator.

Z powyższych względów zasady eksploatacji wymienionych instalacji są do siebie podobne. Stwierdzenie to dotyczy podstawowych czynności technologicznych typowych dla tego rodzaju instalacji (np. sprawdzania szczelności, przedmuchiwania gazem obojętnym, przygotowania okresowej regeneracji katalizatora, wprowadzania i cyrkulacji gazu wodorowego, rozruchu oraz planowego i awaryjnego zatrzymywania, bezpiecznego obsługiwanie aparatury pracującej pod ciśnieniem wodoru itd.). Nie wyklucza to różnic w zasadach eksploatacji wynikających ze specyfiki zastosowanej technologii, wartości parametrów, układu aparatów, czy określonego powiązania instalacji z innymi instalacjami (np. hydrrorafinacji benzyn z reformingiem). Z uwzględnieniem tych różnic opracowywane są odpowiednie instrukcje eksploatacyjne konkretnych instalacji przemysłowych. Te szczegółowe zagadnienia technologiczne specyficzne dla warunków lokalnych i schematu każdej rafinerii nie będą tu rozważane. Omówione zostaną natomiast ogólne zagadnienia rozruchu i eksploatacji instalacji hydrrorafinacji w ograniczeniu do podstawowego układu technologicznego (główne wymienniki ciepła — piec — reaktor — separator — sprężarka gazu wodorowego). Eksploatacja węzła rozdzielania (stabilizacji) ciekłego hydrrorafinatu oraz instalacji odsiarczania gazu wodorowego (np. metodą absorpcji H_2S w monoetanoloaminie) stanowią zagadnienia odrębne, opisywane w licznych publikacjach^{4,5,7,13,14} i wychodzące poza zakres monografii o rafineryjnych procesach wodorowych.

b. Rozruch instalacji hydrrorafinacji

Załadunek katalizatora

Jednym z ważnych zagadnień eksploatacyjnych jest prawidłowe załadowanie katalizatora do reaktorów. Stosuje się następujące sposoby załadunku:

1. Metoda klasyczna polegająca na wsypywaniu katalizatora lub kulek korundowych z beczki poprzez tzw. rękaw zanurzony w reaktorze do poziomu nasypanej warstwy. Jest to metoda pracochłonna i nie zapewniająca usunięcia powstałych okruchów i pyłów.

2. Przygotowanie katalizatora poprzez zagęszczanie na wibratorze, które powoduje wzrost jego gęstości i eliminuje części osłabione mechanicznie. Dalszy załadunek — różnymi metodami.

3. Załadunek pneumatyczny — bardzo prosty i szybki, bez ko-

nieczności angażowania ludzi i sprzętu, jest szeroko stosowany w USA przez firmy specjalistyczne. Polega na pneumatycznym załadunku katalizatora lub kulek korundowych do reaktorów z jednoczesnym odsysaniem powstałych okruchów i pyłów. Jest to bardzo ważne, gdyż okruchy i pył pozostawione w reaktorze powodują szybki wzrost oporów przepływu przez warstwę.

Sprawdzanie szczelności i odtlenianie instalacji

W celu sprawdzenia szczelności układu podstawowych aparatów bloku reaktorowego (piece, wymienniki, reaktory, separatory, orurowanie) wykonuje się próbę próżniową¹⁾. Polega ona na obniżeniu za pomocą smoczków parowych ciśnienia w tym układzie do 0,05 MPa i kontroli trwałości utrzymywania się próżni. Uważa się, że aparatura jest szczelna, jeśli w ciągu 1 h wzrost ciśnienia nie przekroczy 665—1330 Pa (z uwzględnieniem korekty tej wartości stosownie do ewentualnych zmian warunków atmosferycznych czy pory dnia). W przypadku gdy w czasie próby próżniowej nastąpi wzrost ciśnienia większy niż 1330 Pa/h, konieczne staje się stworzenie nadciśnienia w układzie za pomocą gazu obojętnego (azot) i odszukanie miejsca nieszczelności z użyciem środka pianotwórczego. Po usunięciu nieszczelności powtarza się próbę próżniową. Próba ta jest stosowana tylko do sprawdzania szczelności aparatury bloku reaktorowego instalacji wodorowych (hydrorafinacje, hydrokraking, reforming itd.). W innych węzłach tych instalacji (np. kolumny destylacyjne i stabilizacyjne) wykonuje się próbę ciśnieniową.

Po udanej próbie próżniowej układ odtlenia się, dokonując kilkakrotnej wymiany gazu obojętnego aż do osiągnięcia stanu, w którym analiza wykaże, że w gazie tym nie ma więcej niż 0,5% obj. O₂.

Siarczowanie katalizatora

Celem siarczowania katalizatora jest przeprowadzenie tlenków Co, Mo (Ni) w siarczki. W przypadku hydrorafinacji surowców zawierających mniej niż 0,7% siarki (jak np. benzyny) katalizator siarczkuje się za pomocą związków siarki (np. dwumetylosiarczku), które wprowadza się pompką dozującą do strumienia benzyny kierowanego do reaktora. Robi się to tak długo (zwykle 2—3 doby), aż analiza wykaże, że zawartość siarki w strumieniu odbieranym z reaktora zrównała się z tą zawartością w strumieniu przed reaktorem.

Siarczowanie przeprowadza się w temp. 250—300°C. Jest ono dokonywane surowcem (tj. bez dodawania związków siarki), gdy jest nim olej zawierający > 0,7% siarki. Także i w tym przypadku siarczowanie prowadzi się bez gazu wodorowego, przepuszczając sam surowiec przez

¹⁾ Przed przystąpieniem do tej próby dokonuje się przeglądu stanu zamontowania aparatury oraz kompletności sprzętu bhp i p. poż.

warstwę katalizatora w reaktorze w temperaturze nieco niższej od właściwej w danym procesie. Siarczowanie katalizatora jest konieczne po każdej jego regeneracji.

Uruchamianie bloku reaktorowego

Wprowadzanie surowca do uprzednio nagrzanego reaktora następuje przy trwającej gorącej cyrkulacji w węźle stabilizacji i po uruchomieniu instalacji oczyszczania gazu. Rozróżnia się tzw. rozruch gorący (typowy w instalacjach hydrowy rafinacji benzyn) polegający na doprowadzeniu temperatury w reaktorze do pożądanej wartości za pomocą samego tylko gazu wodorowego ogrzewanego uprzednio w piecu rurowym. Dopiero później następuje wprowadzenie surowca. Rozruch zimny polega natomiast na ogrzewaniu reaktora za pomocą mieszaniny surowca i gazu wodorowego¹⁾. Surowiec cyrkuluje przy tym w układzie separator — piec rurowy, a gaz wodorowy jest kierowany z separatora do zakładowej sieci tego gazu lub do sieci gazu opałowego.

Sposób rozruchu zimnego nie jest stosowany w procesie hydrowy rafinacji benzyn. Jest on natomiast typowy w hydrowy rafinacji oleju napędowego, chociaż w tym przypadku można również zastosować rozruch gorący, jeśli pozwala na to konstrukcja kaskady głównych wymienników ciepła, wykluczająca utratę ich szczelności.

W technologii dogrzewania reaktora bardzo istotne jest, aby „podchodząc” od temperatur niższych uchwycić temperaturę ściśle odpowiadającą minimum niezbędnemu do osiągnięcia założonych wyników procesu. Z uwagi na to temperaturę zwiększa się małymi skokami. Po każdym z nich wykonuje się analizę zawartości siarki w hydrowy rafinacie. Jeśli zawartość ta jest jeszcze zbyt duża, zwiększa się znów temperaturę o kilka lub kilkanaście stopni, prowadzi proces przez kilka godzin i ponawia analizę siarki, w hydrowy rafinacie. Problem tkwi w tzw. *pamięci temperaturowej* katalizatorów. Polega ona na tym, że katalizator raz ogrzany np. do temp. 330° i ochłodzony potem do temp. 320°C nie zapewniżą pożądane go stopnia odsiarczenia surowca nawet wtedy, gdy przed tym podgrzaniem zapewniał w temp. 320°C wystarczające odsiarczenie. Jeśli więc w trakcie rozruchu przekroczy się „z rozpędu” niezbędną temperaturę minimalną, to trzeba zaczynać cykl produkcyjny instalacji w temperaturze nieco wyższej. Skraca to niepotrzebnie okres pomiędzy regeneracjami katalizatora.

Ostrożne zwiększanie temperatury w reaktorze w celu „utrąfienia” na właściwą początkową temperaturę minimalną pozwala zatem zmniej-

¹⁾ Wprowadzenie surowca do strumienia gazu wodorowego następuje początkowo z małym (5 — 10 m³/h) objętościowym natężeniem zasilania. Natężenie to zwiększa się stopniowo, tak aby nie spowodować wahań temperatury i skoków ciśnienia w aparatach bloku reaktorowego.

szyć częstość regeneracji i zoptymalizować proces z punktu widzenia efektywności odsiarczania i kosztów katalizatora.

Po osiągnięciu parametrów procesu i ustabilizowaniu się pracy bloku reaktorowego przerywa się gorącą cyrkulację surowca i kieruje hydrorafinat do kolumny stabilizacyjnej.

c. Normalna eksploatacja instalacji hydrorafinacji

Podstawowe zasady eksploatacji

Jak we wszystkich instalacjach przemysłu rafineryjnego podczas eksploatacji należy nieprzerwanie kontrolować parametry oraz zmieniać ich wartości we właściwym czasie i w sposób zgodny z instrukcją technologiczną procesu. W instalacjach hydrorafinacji (i w innych procesach wodorowych) należy w szczególności:

1) dysponować na bieżąco wynikami kontroli analitycznej składu i innych wskaźników jakości surowca i produktów;

2) utrzymywać właściwe wartości parametrów pracy aparatów (ciśnienie, temperaturę, natężenia przepływu strumieni itd.);

3) utrzymywać właściwe stężenie wodoru w gazie wodorowym przed reaktorem, regulując stosownie do potrzeb natężenie dopływu świeżego gazu wodorowego;

4) nieprzerwanie kontrolować pracę sprężarek oraz krotność cyrkulacji gazu wodorowego (dopuszczenie do jej obniżenia przyspiesza zakoksovanie katalizatora);

5) śledzić stale szybkość objętościową zasilania instalacji surowcem;

6) kontrolować stan warstwy katalizatora, obserwując wartość spadku ciśnienia w reaktorze;

7) stosować się ściśle do instalacji eksploatacyjnej ujmującej wszystkie specyficzne dla określonej instalacji problemy technologiczne oraz szczegółowe zalecenia co do sposobu wykonywania poszczególnych operacji i czynności;

8) przestrzegać zasady bezpiecznej obsługi aparatury, a w szczególności aparatów pracujących pod zwiększonym ciśnieniem wodoru.

Spośród wielu równie istotnych problemów eksploatacyjnych instalacji hydrorafinacji można przykładowo przytoczyć ogólnie uwagi dotyczące pracy głównego wymiennika ciepła (wymiana ciepła pomiędzy surowcem a strumieniem mieszaniny poreakcyjnej opuszczającej reaktor). Jest bardzo ważne, aby temperatura ochłodzonej mieszaniny opuszczającej ten wymiennik nie ulegała wahaniom. Wzrost temperatury strumienia wprowadzonego do separatora wysokiego ciśnienia prowadzi bowiem do szybkiego zwiększenia się gęstości cyrkulującego gazu wodorowego, co powoduje przeciążenie sprężarki. Ponadto unoszone z separatora węglowodory (zwłaszcza wtedy, gdy temperatura w separatorze przekro-

czy 60°C) gromadzą się w absorbencie instalacji odsiarczania gazu obiegowego, pogarszając efektywność jej pracy.

Z tych względów przestrzeganie parametrów pracy głównego wymiennika ciepła ma tak duże znaczenie. Uszkodzenie tego wymiennika może ponadto doprowadzić do mylnych wniosków co do przyczyn wzrostu zawartości siarki w hydrowyodróżnianiu. Nie zawsze jest to skutek spadku aktywności katalizatora, zdarza się bowiem, że w głównym wymienniku powstanie nieszczelność i nieodsączony surowiec przenika do przestrzeni, w której przepływa mieszanina odbierana z reaktora.

Dopuszczalne spadki ciśnienia w reaktorach

Spadek ciśnienia w reaktorze (Δp przed i za reaktorem) charakteryzuje stan warstwy katalizatora. Uważa się, że w reaktorze hydrowyodróżniania benzyn dopuszczalny jest spadek ciśnienia wynoszący do 0,3 MPa (do 0,5 MPa w przypadku reaktora hydrowyodróżniania oleju napędowego).

W instalacjach hydrowyodróżniania, hydrokrakingu i reformingu podobne trudności sprawia osadzanie się osadów w warstwie katalizatora lub w aparatach wymiany ciepła. Powoduje to konieczność zwiększania ciśnienia całkowitego, wytwarza w warstwie kanały tzw. przepływów preferencyjnych, utrudnia wymianę ciepła. Wzrost oporów złoża w reaktorach może być spowodowany niedostateczną wytrzymałością mechaniczną ziaren katalizatora lub wypełnienia inertnego oraz przedostawaniem się wraz z surowcem osadów będących produktami korozji aparatów i rurociągów. Wzrost oporów może być także spowodowany nadmiernym zakokosowaniem katalizatora.

Wzrost oporów przepływu przez reaktor jest często powodem wcześniejszego niż planowano postępu remontowego. W celu uniknięcia przyczyn tego wzrostu należy zregenerować katalizator, a następnie otworzyć reaktor, oczyścić filtry, usunąć wierzchnią warstwę złoża (kulki inertne) pokrytą najczęściej spieczoną skorupą produktów korozji.

Większość nowoczesnych instalacji hydrowyodróżniania i reformingu jest wyposażona w filtry surowca umieszczone na ssaniu pompy surowcowej oraz pomiędzy pierwszym piecem i reaktorem. Jest to szczególnie ważne wtedy, gdy instalacje są zasilane surowcem ze zbiornika, a nie bezpośrednio z instalacji współpracującej. Stwierdzono bowiem, że jedną z przyczyn powstawania osadów jest tlen rozpuszczony w czasie magazynowania. W celu wyeliminowania tlenu wiele rafinerii przechowuje np. benzyny mające stanowić surowiec wstępnej hydrowyodróżniania pod poduszką gazu obojętnego (np. azotu).

Problem zawartości związków chloru w surowcu instalacji hydrowyodróżniania benzyn

Gaz wodorowy z reformingu wprowadzany do instalacji wstępnej hydrowyodróżniania benzyn może zawierać chlorowodór wymyty z chlorowanego ka-

talizatora reformowania. W gazie wodorowym odbieranym z reaktora tej instalacji zawartość chlorowodoru może jeszcze wzrosnąć wskutek uwodornienia chlorków organicznych występujących często w benzynach z destylacji atmosferycznej stanowiących surowiec. Benzyny te mogą bowiem zawierać znaczną część związków chloru, jakie znajdowały się w ropie. Są to nie tylko organiczne związki chloru naturalnie występujące w ropach, lecz także i te, którymi aktywizowano złoża ropy czy płukano rurociągi przesyłowe lub zbiorniki. Ponadto w rafineriach, w których stosuje się odparafinowanie olejów mieszaniną dwuchloroetanu i chlorku metylenu (proces DI-ME) związki te mogą przenikać do ropy z kierowanymi do niej slopami z tego procesu.

Z przedstawionych względów konieczne jest ciągle kontrolowanie zawartości chloru w benzynach poddawanych hydrorafinacji. Powstający z nich chlorowodór powoduje bowiem intensywną korozję aparatury oraz innych instalacji rafineryjnych, do których kieruje się gaz wodorowy.

Regeneracja katalizatora

Podstawowym kryterium zatrzymania instalacji hydrorafinacji w celu przeprowadzenia regeneracji katalizatora jest osiągnięcie w reaktorze temperatury, w której wprowadzić można jeszcze przez jakiś czas prowadzić proces, ale już ze stopniowym pogarszaniem się jakości produktu. Pod uwagę należy również brać wzrost oporów przepływu przez reaktor.

Podczas przygotowań do przeprowadzenia regeneracji należy dokładnie usunąć produkty naftowe z systemu aparatów bloku reaktorowego. Aby zdesorbować tę część produktów, która została zaadsorbowana na katalizatorze zalecane jest prowadzenie przez kilka godzin gorącej cyrkulacji gazu wodorowego w roboczych warunkach procesu (aż do chwili, gdy skład gazu przed i za reaktorem stanie się jednakowy). Następnie obniża się temperaturę w aparatach bloku reaktorowego do 200°C i przedmucha je gazem obojętnym aż do uzyskania w tym gazie zawartości substancji palnych mniejszej od 0,5% obj.

W przypadku hydrorafinacji benzyn i paliwa odrzutowego katalizator przed regeneracją zawiera zwykle 8—9% wag. koksu i 0,5—1,0% wag. siarki (9—10% wag. koksu i 1—1,5% wag. S — w przypadku hydrorafinacji oleju napędowego)³.

Regeneracja polega na wypalaniu koksu z powierzchni katalizatora. Prowadzi się ją przez 3—4 dni za pomocą mieszaniny powietrzno-parowej zawierającej do kilku procent powietrza (z sieci zakładowej). Stosuje się też niekiedy (zwłaszcza w instalacjach hydrorafinacji benzyn) regenerację za pomocą mieszaniny azotu i tlenu, zawierającej 2—3% O₂. Para wodna lub azot odgrywają rolę nośnika ciepła odbierającego ciepło spalania. Ilość tych nośników trzeba dobierać tak, aby skrócić czas wypalania koksu, ale nie dopuścić do wzrostu temperatury katalizatora powyżej 520—550°C. Szybkość zmian tej temperatury nie powinna być

przy tym większa niż 40°C/h. Jest to ważne ze względu na konieczność zachowania mechanicznej wytrzymałości katalizatora.

Zakończenie regeneracji następuje wówczas, gdy w przekroju złoża nie stwierdza się wzrost temperatury, przy zachowaniu stałej temperatury mieszaniny regenerującej wprowadzonej do reaktora.

LITERATURA

1. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н.: Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Москва. Химия 1971.
2. Соркин Я. Г.: Особенности переработки сернистых нефтей. Москва. Химия 1975.
3. Аспель Н. Б., Демкина Г. Г.: Гидроочистка моторных топлив. Ленинград. Химия 1977.
4. Черный И. П.: Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. Москва. Химия 1973.
5. Czernożukow N.J.: Rafinacja produktów naftowych. Warszawa. WNT 1968.
6. Advances in petroleum chemistry and refining. Vol. 3. Ed. J. J. Mc Ketta. London, New York. Interscience Publ. 1960.
7. Modern petroleum technology. London Applied Science 1973.
8. Nelson W.L.: *Oil a. Gas J.*, 68, 52, 138 (1970) oraz 71, 44, 108 (1973).
9. *Oil a. Gas J.*, 75, 13, 97 (1977).
10. Письмен М. К.: Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. Москва. Химия 1976.
11. *Hydrocarbon Process.*, 55, 9, 105 — 230 (1976).
12. Raşeev S.D., Ionescu C.D.: Katalityczne reformowanie. Warszawa. WNT 1965.
13. Kohl A., Riesenfeld F.: Oczyszczanie gazu. Warszawa. WNT 1967.
14. Molenda J.: Gaz ziemny — surowiec i paliwo. Katowice. Wyd. Śląsk 1974.
15. Satchell D.P.: *Oil a. Gas J.*, 73, 48, 123 — 124 (1975).
16. Patent USA 3475327 (1969).
17. Jarecki J., Konopka M.: *Przem. Chem.*, 56, 11, 561 — 564 (1977).
18. Molenda J.: *Przem. Chem.*, 51, 2, 69 — 73 (1972).
19. Błaszczuk A.: Piroliza węglowodorów. Warszawa. WNT 1973.
20. Watson A.: *Oil a. Gas J.*, 74, 45, 179 — 182 (1976).
21. Derrien M.L., Andrews J.W., Bonnifay P.: *AJChE Symp. Ser.*, 69, 74 — 76 (1974).
22. Kajdas Cz., Borowiec Z.: *Przem. Chem.*, 56, 1, 17 — 19 (1977).
23. Grzechowiak J., Piwowarski F.: *Nafta*, 30, 1, 36 — 39 (1974).
24. Nelson W.L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 3, 99 (1968).
25. Rutkowski A.: Hydrokraking i hydroodsiarczanie pozostałości ropnych. Wrocław. Wyd. Politechniki Wrocławskiej 1973.
26. IFP Hydrodesulfurization Process. Institut Français du Pétrole. Technical Presentation 1974.
27. *Oil a. Gas J.*: 74, 20, 115 — 116 (1976).
28. Murphy J.R., Soudek M.: *Oil a. Gas J.*, 75, 3, 70 — 76 (1977).
29. Nelson W.L.: *Oil a. Gas J.*, 69, 38, 102 (1971).
30. *Oil a. Gas J.*, 74, 52, 201 (1976).
31. Arrey W.F., Kronenberg C.: *Oil a. Gas J.*, 67, 20, 131 (1969).
32. Mc Culloch D.C.: *Oil a. Gas J.*, 73, 29 — 58 (1975).
33. Abbott M.D., Archibald R.C., Dorn R.W.: *Oil a. Gas J.*, 56, 20, 144 (1958).
34. Hemler C., Wermillion W.L.: *Oil a. Gas J.*, 71, 45, 88 (1973).
35. Pilat S., Pilat E.: *Ind. Eng. Chem.* 32. 1382 (1941).
36. Kisielow W.: *Technika smarownicza*, 1, 1 (1970).

37. Karcia T., Kossowicz L.: *Przegląd Rafinerii Nafty*, 1, 13, 3 (1970).
38. Michałowska J.: Paliwa, oleje, smary. Warszawa. WKiŁ 1977.
39. Gilbert J. B., Olavesen Ch., Holder C. H., Lecomte J.: *Chem. Eng.*, 82, 19, 87 — 89 (1975) oraz *Hydrocarbon Process.*, 56, 4, 157 — 159 (1977).
40. Kajdas Cz.: Stale węglowodory naftowe. Warszawa. Biuro Wyd. Chemia 1972.
41. Вадыштова К. М., Рогачева Л. М.: *Химия и Тех. Топлив и Масел*, 5, 21 (1961).
42. Patenty USA: 2936281, 2956001, 2985579, 2998377, 3022245, 3089841, 3119762.
43. Patenty angielskie: 851969, 911813.
44. Demester J., Helion R.: *Erdöle — Erdgas — Zeitschrift*, 84, 164 (1968).

V. Hydrokraking destylatów naftowych

1. ROZWOJ TECHNOLOGII HYDROKRAKINGU

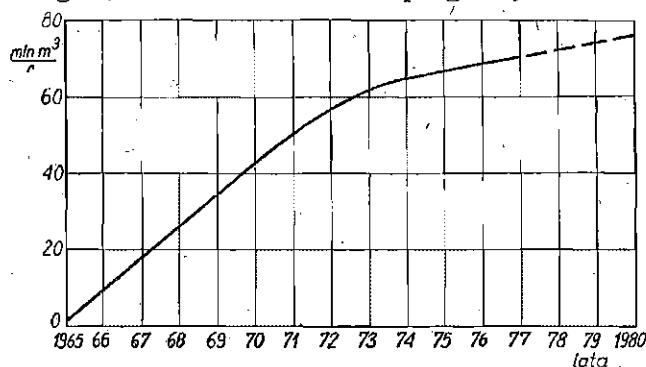
Podstawy teoretyczne procesu hydrokrakingu węglowodorów zostały opracowane w pierwszym ćwierćwieczu obecnego stulecia. W okresie tym proces hydrokrakingu traktowano jako sposób przeróbki surowców węglowodorowych pochodzenia węglowego, a technologia hydrokrakingu stanowiła element procesu upłynniania węgla. Proces hydrokrakingu zastosowano po raz pierwszy na skalę przemysłową w 1927 r. w Niemczech w zakładach upłynniania węgla w Leuna. Hydrokrakowaniu poddawano wysokoaromatyczne destylaty stanowiące produkty uwodornienia węgla w fazie ciekłej, otrzymując jako produkty głównie destylaty wrzące w zakresie temperatur wrzenia paliw silnikowych, z których przez dalszą przeróbkę uzyskiwano benzynę lotniczą. Proces prowadzono pod wysokim ciśnieniem wodoru (30—70 MPa) i w obecności katalizatorów wolframowych (siarczek wolframu)¹. W szczytowym okresie rozwoju procesu upłynniania węgla (Niemcy, 1942 r.), stosując hydrokraking jako etap technologiczny tego procesu, wyprodukowano ok. 4 mln ton benzyny lotniczej.

Termin *hydrokraking* w znaczeniu samodzielnego procesu technologicznego stał się popularny dopiero po jego zastosowaniu w przemyśle naftowym. Możliwość zastosowania tego procesu do przeróbki surowców naftowych była znana i rozważana już w latach trzydziestych. Dopiero jednak w latach 50-tych proces hydrokrakingu zrealizowano w skali przemysłowej w NRD² i w Czechosłowacji³ jako sposób przeróbki pozostałości ropnych.

Hydrokraking destylatów naftowych¹⁾ został zrealizowany po raz

¹⁾ Termin hydrokraking destylatów stosowany będzie w tym rozdziale (z wyjątkiem punktu 10) jako skrótowe określenie hydrokrakingu próżniowych destylatów olejowych.

pierwszy w 1959 r. w rafinerii Arkansas City w Stanach Zjednoczonych w instalacji o mocy 0,17 mln m³/r pracującej wg licencji firmy Universal Oil Products⁴. Przyczyną stosunkowo późnego wprowadzenia procesu hydrokrakingu do przemysłu rafineryjnego było kilka. Najbardziej istotną z nich była duża podaż i niskie ceny ropy naftowej, co nie stwarzało przesłanek ekonomicznych do ukierunkowania się na głęboką przeróbkę tego surowca. Ilustruje to fakt że wydajność paliw silnikowych wytwarzanych w procesie przeróbki ropy naftowej w Stanach Zjednoczonych wynosiła w 1945 r. tylko ok. 50%, podczas gdy w 1970 r. osiągnęła już 80%. Drugą przyczyną była konkurencyjność procesu krakingu katalitycznego jako sposobu przeróbki ciężkich destylatów naftowych na paliwa silnikowe. Dzięki temu procesowi w warunkach dużej podaży ropy na rynku światowym rafinerie mogły w pełni zaspokoić zapotrzebowania rynków na te paliwa. Trzecią wreszcie przyczyną stosunkowo późnego wprowadzenia procesu hydrokrakingu do przemysłu rafineryjnego był brak wodoru. Dopiero od chwili wprowadzenia procesu reformingu katalitycznego (1949 r.) rafinerie zaczęły dysponować własnym tanim wodorem, co stanowiło podstawowy warunek, od którego uzależniony był rozwój procesów wodorowych. Okres szybkiego rozwoju procesu hydrokrakingu w przemyśle rafineryjnym przypada na lata sześćdziesiąte. W okresie tym (1960—1970) moc przerobowa instalacji wzrosła z 0,75 do 35 mln m³/r⁵. Szczególnie dynamiczny rozwój procesu hydrokrakingu miał miejsce w przemyśle rafineryjnym w Stanach Zjednoczonych. W warunkach amerykańskich zastosowanie tego procesu było bowiem szczególnie uzasadnione dużym zapotrzebowaniem na lekkie paliwa silnikowe (benzyny samochodowe i paliwa lotnicze), co stwarzało korzystne warunki ekonomiczne do preferowania głębokiej przeróbki ropy naftowej metodami destrukcyjnymi. Ponadto w owym czasie jedynie amerykańskie firmy projektowe i konstrukcyjne wykorzystując duże doświadczenie i wysoki poziom techniczny przemysłu rafineryjnego były zdolne zaprojektować przemysłowe instalacje hydrokrakingu. Na rys. V.1. pokazano wzrost mocy przerobowej instalacji hydrokrakingu w latach 1965—1977 z prognozą do 1980 r. Bardzo duża dy-



Rys. V.1. Wzrost mocy przerobowej instalacji hydrokrakingu na świecie w latach 1965—1980

namika wzrostu mocy przerobowej instalacji hydrokrakingu w światowym przemyśle rafineryjnym uległa załamaniu w 1973 r., co było spowodowane ogólną regresją gospodarczą w krajach kapitalistycznych. W 1977 r. w różnych krajach świata były czynne 74 instalacje hydrokrakingu destylatów (w tym 49 w Stanach Zjednoczonych) o łącznej mocy przerobowej ok. 72 mln m³ surowca na rok (tabl. V.1). W latach 1970—1977 przyrost

Tablica V.1. Moc przerobowa instalacji hydrokrakingu w światowym przemyśle rafineryjnym (1977 r.)

Kraj	Liczba instalacji	Łączna moc, tys. m ³ /r	Kraj	Liczba instalacji	Łączna moc, tys. m ³ /r
Arabia Saudyjska	1	350	Jugosławia	1	1000
Argentyna	1	1200	Kanada	3	1850
Austria	1	230	Kuwejt	2	1200
Finlandia	1	500	Republika Płd. Afryki	1	500
Francja	1	1900	Singapur	1	1000
Hiszpania	3	1750	Stany Zjednoczone	49	52 000
Holandia	1	4750	Tajwan	1	100
Iran	3	2400	Wielka Brytania	1	1750
Japonia	2	600	Związek Radziecki	1	1200
			Świat ogółem	74	72 180

mocy przerobowej instalacji hydrokrakingu wyniósł 47%. Moc przerobowa instalacji hydrokrakingu w 1977 r. wynosiła ok. 2% przerobu ropy naftowej w światowym przemyśle rafineryjnym.

Własne opracowania licencyjne procesu hydrokrakingu posiada obecnie kilka firm amerykańskich, brytyjska firma British Petroleum oraz kooperacyjna spółka licencyjna francusko-niemiecka BASF-IFP. W tabl. V.2 podano wykaz firm, które dysponują licencją technologii hydrokrakingu destylatów naftowych oraz liczbę instalacji pracujących z zastosowaniem poszczególnych licencji.

Tablica V.2. Firmy dysponujące licencjami technologii hydrokrakingu destylatów (stan aktualny w połowie 1976 r.)⁶

Nazwa firmy	Licencyjna nazwa technologii	Liczba pracujących instalacji
Union Oil Company of California	Unicracking	23
Exxon Research and Engineering Co	Hycracking	22
Chevron Research	Isomax	21
Gulf Research and Development Co	H-G Hydrocracking	4
Badische Anilin und Soda Fabrik, I.G., Institut Français du Pétrole	IFP-BASF Hydrocracking	2
Standard Oil of California	Ultracracking	1
British Petroleum Trading Co	BP Hydrocracking	1
Hydrocarbon Research Incorporation	Hy-C Hydrocracking	1

W minionych dwudziestu latach stosowania technologii hydrokrakingu destylatów w przemyśle rafineryjnym proces ten w pełni wykazał

swą przydatność. Osiąga się dzięki niemu lepsze wywartościowanie procesu przeróbki ropy naftowej zarówno pod względem ilości najbardziej cennych produktów, jak i ich jakości. Doświadczenia z przemysłowej realizacji hydrokrokingu destylatów pozwalają dziś wyraźnie ocenić jego miejsce i znaczenie w procesie przeróbki ropy naftowej. W początkowym okresie wdrażania tego procesu w przemyśle rafineryjnym (lata 1960—1965) można było spotkać bardzo entuzjastyczne opinie na temat jego przyszłości. W okresie tym niektórzy specjaliści stwierdzili, że hydrokroking w niedalekiej przyszłości zastąpi kroking katalityczny, stając się podstawowym procesem w technologii wytwarzania paliw silnikowych. Na podstawie kilkunastoletnich doświadczeń przemysłowych jest dziś, oczywiście, że z wielu względów hydrokroking destylatów naftowych nie może być traktowany jako kluczowy proces w technologii ich przeróbki. Stanowi on jednak bardzo wartościowy proces uzupełniający. Jego zastosowanie jest celowe w każdej większej rafinerii ropy naftowej, a szczególnie w rafineriach, które realizują głęboką przeróbkę ropy naftowej z intensywnym wykorzystaniem procesów rozkładowych (kroking katalityczny, koksowanie).

W najbliższej przyszłości należy oczekiwać dalszego znacznego wzrostu liczby instalacji hydrokrokingu w światowym przemyśle rafineryjnym, przede wszystkim z uwagi na konieczność oszczędnego gospodarowania ropą naftową. Stale rosnące ceny oraz deficyt ropy naftowej w większości uprzemysłowionych rejonów świata uzasadniają przechodzenie na jej głębszą przeróbkę w celu produkcji maksymalnej ilości paliw silnikowych. We wszystkich krajach, w których ropa naftowa stanowiła podstawowy składnik w bilansie energetycznym, ogranicza się wykorzystanie tego surowca do bezpośredniego wytwarzania energii cieplnej i elektrycznej. Coraz powszechniejszy staje się dziś pogląd, że ropa naftowa powinna stanowić wyłącznie surowiec do wytwarzania paliw silnikowych oraz surowiec petrochemiczny. Wytwarzanie energii cieplnej i elektrycznej powinno być natomiast oparte na innych surowcach energetycznych, których zasoby są większe od zasobów ropy naftowej. Zgodnie z tym poglądem należy oczekiwać ograniczenia produkcji olejów opałowych, które dotąd stanowiły niejednokrotnie podstawowy ilościowo produkt przeróbki ropy naftowej. Wysokie ceny ropy naftowej oraz paliw silnikowych narzucają konieczność głębokiej przeróbki z uzyskiwaniem wysokiej (ponad 90%) wydajności paliw silnikowych jako podstawowych produktów. Tak głęboka przeróbka ropy naftowej na paliwa silnikowe nie jest możliwa bez zastosowania procesu hydrokrokingu destylatów. Problem głębokiej przeróbki ropy naftowej jest szczególnie ważny dla krajów, które nie mają własnych zasobów tego surowca, a swoje potrzeby pokrywają poprzez coraz bardziej kosztowny import. Zastosowanie procesu hydrokrokingu w przemyśle rafineryjnym tych krajów jest sposobem umożliwiającym zmaksymalizowanie produkcji paliw silnikowych przy

określonym ogólnym przerobie ropy naftowej. W wielu przypadkach można uzyskać znaczne korzyści ekonomiczne odczuwalne nie tylko w skali danej rafinerii lub przemysłu naftowego, lecz także w skali gospodarki danego kraju.

2. HYDROKRAGING WE WSPÓŁCZESNYM PRZEMYSŁE RAFINERYJNYM

W pojęciu technologicznym hydrokraking stanowi proces umożliwiający uzyskanie z surowców węglowodorowych produktów o znacznie mniejszej masie cząsteczkowej i niższej temperaturze wrzenia. Podstawowym zastosowaniem hydrokrakingu w przemyśle rafineryjnym jest przeróbka ciężkich destylatów naftowych i pozostałości ropnych na produkty o zakresie wrzenia paliw silnikowych.

Formalnie pojęciem hydrokrakingu określa się zarówno proces hydrokrakingu destylatów naftowych jak i pozostałości ropnych. Jednakże zdecydowanie różny charakter chemiczny pozostałości ropnych sprawia, że procesy hydrokrakingu tych surowców są zupełnie odmienne technologicznie zarówno pod względem podstaw chemicznych, jak i rozwiązań aparaturowych oraz parametrów ruchowych. Hydrokraking pozostałości ropnych jest operacją znacznie trudniejszą w realizacji przemysłowej, co jest przyczyną znacznie mniejszego rozpowszechniania tego procesu. Wystarczy przytoczyć, że proces hydrokrakingu pozostałości ropnych został wprowadzony do praktyki przemysłowej w 1963 r., a więc niewiele później od procesu hydrokrakingu destylatów, a w 1977 r. pracowało na świecie tylko 5 instalacji tego typu o łącznej mocy przerobowej ok. 6 mln m³/r⁷. Większość tych instalacji jest wykorzystana jednak do hydroodsiarczania pozostałości ropnych, a nie w celu właściwego hydrokrakingu. Z uwagi na zupełnie inną specyfikę hydrokrakingu pozostałości ropnych proces ten omówiono bardziej szczegółowo w rozdz. VI, w którym przedstawiono procesy wodorowe stosowane w przeróbce surowców pozostałościowych. W niniejszym rozdziale omówiono proces hydrokrakingu destylatów naftowych.

Możliwości przeróbki ciężkich surowców naftowych dają również inne procesy rozkładowe: kraking termiczny i katalityczny, koksowanie oraz piroliza. Zastosowanie tych procesów jest jednak uwarunkowane ograniczeniami związanymi zarówno z możliwym do przerabiania rodzajem surowca, jak i z możliwą do uzyskania głębokością przemiany. Na przykład w powszechnie stosowanym w przemyśle rafineryjnym procesie krakingu katalitycznego najbardziej przydatnymi surowcami są destylaty pochodzące z pierwszej destylacji ropy naftowej ($t_w < 500^\circ\text{C}$). Destylaty pochodzenia wtórnego (z koksowania lub pirolizy) można przerabiać jedynie w mieszaninie z destylatami pierwotnymi. W procesie krakingu katalitycznego nie jest możliwa przeróbka pozostałości ropnych. Ponadto głębokość

przeróbki surowca w procesach rozkładowych prowadzonych bez użycia wodoru jest ograniczona, a całkowita przeróbka surowca do pożądaných produktów nie jest możliwa. W tabl. V.3 podano przykładowo porównanie wydajności produktów w typowym procesie krakingu katalitycznego oraz w procesie hydrokrakingu podobnego surowca, przy czym w obu procesach podstawowy produkt stanowiła frakcja benzynowa. Wydajność tej frakcji w procesie krakingu katalitycznego wynosi ok. 50% obj. w stosunku do surowca, podczas gdy w procesie hydrokrakingu jest możliwa całkowita przemiana surowca, a wydajność benzyny wynosi 107% obj.

Tablica V.3. Wydajność produktów procesów krakingu katalitycznego i hydrokrakingu destylatu próżniowego^{8,9}

Wyszczególnienie	Kraking katalityczny	Hydrokraking
Właściwości surowca		
Gęstość, g/cm ³ (15°C)	0,9088	0,8995
Zakres temp. wrzenia, °C	366—492	360—535
Wydajności produktów, % obj.:		
Węglowodory, C ₁ —C ₃ , % wag.	8,2	2,8
Butany, % obj.	15,9	20,0
Benzyna, $t_{10} < 210^{\circ}\text{C}$, % obj.	49,0	107,6
Destylat olejowy $t_{10} < 330^{\circ}\text{C}$, % obj.	18,0	—
Olej ciężki, % obj.	18,8	—
Koks, % wag.	4,6	—
Razem prod. ciekłe (butan i cięższe), % obj.	101,7	127,6

Podstawową zaletą zastosowania procesu hydrokrakingu w rafinerii jest więc możliwość przeróbki dowolnych surowców naftowych na dowolne produkty o mniejszej od surowca masie cząsteczkowej i niższej temperaturze wrzenia. W procesie hydrokrakingu ciężkich destylatów próżniowych w zależności od potrzeb można uzyskać z bardzo wysoką wydajnością jako podstawowy produkt: lekki olej opałowy, olej napędowy, paliwo odrzutowe, benzynę, a nawet węglowodory C₃—C₄. Każdy z tych produktów można uzyskiwać z różnych destylatów naftowych, jak destylaty atmosferycznie i próżniowe z DRW, destylaty z koksowania, recyrkulaty z procesu krakingu katalitycznego oraz destylaty popirolityczne. Ta duża elastyczność procesu hydrokrakingu umożliwia pełne wykorzystanie wszelkich strumieni destylatów naftowych, jakimi dysponują rafinerie, jako surowców dla wytwarzania paliw silnikowych.

Zmiana surowca lub struktury uzyskiwanych z danego surowca produktów nie następuje większych trudności i może być dokonana bardzo szybko w czasie ruchu instalacji hydrokrakingu. Na przykład w instalacji hydrokrakingu Isomax zmiana surowca i parametrów procesu powodująca zmianę jego ukierunkowania z benzyny na paliwa odrzutowe może być dokonana w trakcie ruchu instalacji w ciągu ośmiu godzin¹⁰.

Kolejną zaletą procesu hydrokrakingu jest wysoka jakość uzyskiwanych produktów i to w zasadzie niezależnie od rodzaju surowca. Pro-

dukty hydrokrakingu nie zawierają węglowodorów olefinowych oraz dienów, co sprawia, że charakteryzują się one wysoką stabilnością. Zawartość związków siarki i azotu w produktach hydrokrakingu destylatów jest tak znikoma, że zupełnie nie przeszkadza w dalszej przeróbce oraz w bezpośrednim praktycznym wykorzystaniu tych produktów.

Ciężka benzyna hydrokrakingowa jest zwykle poddawana reformingowi w celu zwiększenia jej liczby oktanowej. Pozostałe frakcje paliw silnikowych uzyskiwane w procesie hydrokrakingu są od razu produktami handlowymi o wysokiej jakości i nie wymagają uzupełniającego oczyszczania. Szczególnie cenna jest możliwość bezpośredniego uzyskiwania w procesie hydrokrakingu wysokojakościowych paliw do lotniczych silników odrzutowych.

Proces hydrokrakingu destylatów naftowych jest bardzo selektywny, gdy dobierając odpowiednio parametry można uzyskać bardzo wysoką (zwykle powyżej 100% obj. w stosunku do surowca) wydajność założonego produktu głównego. Jedynym produktem ubocznym są węglowodory gazowe C_1-C_4 , w których przeważającym składnikiem jest izobutan, stanowiący wartościowy surowiec rafineryjny i petrochemiczny. Proces hydrokrakingu destylatów jest jedynym procesem rozkładowej przeróbki surowców naftowych, w którym wytwarza się koks ani też ciężkie recyrkulaty będące nie przereagowaną częścią surowca. Wszystkie te zalety sprawiają, że proces hydrokrakingu jest obecnie najbardziej uniwersalnym procesem przerobczym w rafinerii i według zdania wielu specjalistów powinien być znacznie szerzej wykorzystywany w rafineriach niż to ma miejsce obecnie (w skali światowej jedna na blisko dwadzieścia rafinerii dysponuje tym procesem; w Stanach Zjednoczonych jedna na pięć). Podstawową przeszkodą w szerokim wykorzystaniu procesu hydrokrakingu jest jednak wysoki koszt inwestycyjny oraz znaczne koszty eksploatacyjne.

Proces hydrokrakingu prowadzi się pod ciśnieniem wodoru 7—15 MPa i w temperaturze do 450°C. Z parametrów tych wynikają odpowiednie wymagania co do konstrukcji aparatów oraz doboru materiałów konstrukcyjnych. Ponadto obecność wodoru pod znacznym ciśnieniem i w stosunkowo wysokiej temperaturze stwarza warunki sprzyjające korozji wodorowej materiałów konstrukcyjnych — szczególnie pieców grzewczych i reaktorów. Z tego względu aparaty ciśnieniowe instalacji hydrokrakingu muszą być budowane z kosztownych stali stopowych (stałe molibdenowe) charakteryzujących się dużą odpornością na korozję wodorową. Ponadto wytworzenie tego typu aparatów możliwe jest tylko w krajach dysponujących odpowiednio dobrym, specjalistycznym zapleczem przemysłowym.

Stosunkowo wysokie ciśnienie ogranicza wielkość jednostkową instalacji hydrokrakingu, a tym samym jej jednostkową moc przerobową. Mała moc przerobowa jednostek hydrokrakingu pogarsza wskaźniki eko-

“nomiczne instalacji oraz wydłuża okres amortyzacji. Przeróbka większej ilości surowca w procesie hydrokrakingu nie może być jednak ze względów technicznych realizowana w jednej dużej instalacji, lecz wymaga budowy w rafinerii kilku równolegle pracujących instalacji hydrokrakingu, co oczywiście znacznie podwyższa koszt całego przedsięwzięcia. Największy na świecie zespół instalacji hydrokrakingu Isomax o łącznej mocy przerobowej 3,75 mln m³/r, który pracuje w rafinerii firmy Standard Oil Co of California w Richmond (zachodnie wybrzeże St. Zjednoczonych), składa się z ośmiu jednostek¹¹. Każda jednostka posiada reaktor o średnicy około 3 m, wysokości 33 m, pojemności 230 m³ i masie 500 t. Takie wymiary reaktorów hydrokrakingu są obecnie maksymalne. W przeliczeniu na jeden reaktor moc przerobowa przy typowym dla procesu hydrokrakingu obciążeniu surowcem wynosi ok. 1200 m³/dobę, tj. ok. 0,45 mln m³/r. Jest to wartość blisko 20-krotnie mniejsza od mocy przerobowej największych instalacji krakingu katalizacyjnego.

Istotnym czynnikiem rzutującym na koszty eksploatacyjne instalacji hydrokrakingu destylatów naftowych jest znaczne zużycie wodoru, które wynosi 200—500 m³/m³ surowca, tj. ok. 2—5% wagowych. Hydrokraking destylatów jest więc jednym z najbardziej wodorochłonnych procesów. Z tego względu budowa instalacji hydrokrakingu w rafinerii pociąga zwykle ze sobą konieczność budowy wytwórni wodoru. Wodór pochodzący z instalacji reformingu zużywa się bowiem przede wszystkim w innych instalacjach wodorowych (hydrorafinacje) i nie wystarcza już na potrzeby instalacji hydrokrakingu. Konieczność budowy wytwórni podwyższa znacznie koszt inwestycyjny związany z wprowadzeniem procesu hydrokrakingu do schematu rafinerii, a duże zużycie wodoru poważnie rzutuje na koszt wytworzenia produktów tego procesu. W tabl. V.4 podano procentowy udział poszczególnych elementów składowych kosztów eksploatacyjnych oraz jednostkowe zużycia w instalacji hydrokrakingu o mocy przerobowej 580 tys. m³/r w warunkach amerykańskich w końcu lat sześćdziesiątych¹². Dane dotyczą dwóch przypadków procesu hydrokrakingu destylatów, prowadzonego z różnym zużyciem wodoru: 175 i 530 m³/m³ surowca.

Procentowy udział kosztów wodoru w kosztach eksploatacyjnych instalacji hydrokrakingu zależy od chemicznego zużycia wodoru w procesie oraz od względnego udziału innych kosztów eksploatacyjnych. Udział kosztów wodoru jest jednak w każdym przypadku wielokrotnie większy od udziału każdego innego elementu kosztów eksploatacyjnych, gdyż stanowi on 65—75% tych kosztów. Znaczny udział w kosztach eksploatacyjnych instalacji hydrokrakingu ma energia elektryczna zużytkowana do napędu pomp surowcowych i sprężarek gazowych. Stosunkowo mały jest natomiast udział kosztów katalizatora.

Wysokie koszty inwestycyjne oraz duże zużycie wodoru są w zasa-

Tablica V.4. Struktura kosztów eksploatacyjnych instalacji hydrokrakingu destylatów o mocy 0,58 mln m³/r dla dwu różnych wartości zużycia wodoru

Element kosztów eksploatacyjnych	Zużycie jednostkowe	Udział w kosztach (%) przy zużyciu wodoru:	
		175 m ³ /m ³	530 m ³ /m ³
Robocizna:			
Dozór techniczny	0,5—1 osoby/zmianę	1,0—1,3	0,4—0,7
Obsługa instalacji	3—6 osób/zmianę	4,7—5,3	1,9—3,3
Kontrola analityczna	0,3—0,8 osoby/zmianę	0,5—0,8	0,2—0,4
Inne (konserwacja remonty)	—	3,2—2,8	6,5—7,1
Materiały:			
Paliwo	$0,5 \cdot 10^6$ — $1,8 \cdot 10^6$ kJ/m ³	3,3—16,8	1,1—6,7
Energia elektryczna	$14,3 \cdot 10^3$ — $35,2 \cdot 10^3$ kWh/m ³	11,9—13,2	7,9—1,4
Para	28,5—114,2 kg/m ³	1,0—3,4	0,4—1,7
Woda chłodząca	12—30 m ³ /m ³	2,0—3,4	0,6—1,4
Katalizator i chemikalia	0,1—0,3 kg/m ³	8,5—9,9	5,1—6,9
Wodór	175 i 530 m ³ /m ³	64,1—42,4	76,0—62,4
Razem:		100	100

dzie jedynymi czynnikami ograniczającymi większe rozpowszechnienie procesu hydrokrakingu destylatów. Oczywiście nie oznacza to, że czynniki te przesądzają, iż wprowadzenie procesu hydrokrakingu nie ma uzasadnienia ekonomicznego. Omówione wyżej zalety tego procesu sprawiają bowiem, że pomimo wysokich kosztów jego zastosowanie nie tylko poprawia elastyczność i efektywność pracy rafinerii, lecz daje również wymierne zyski. Według danych amerykańskich w 1970 r.¹³ wyposażenie rafinerii w instalacje hydrokrakingu umożliwia uzyskanie znacznie większej wartości produktów handlowych niż przy przeróbce ropy bez udziału tego procesu. Ta różnica wartości produktów jest tym większa, im bardziej ciężka jest ropa poddawana rafineryjnej przeróbce. Jeśli przyjąć, że wartość produktów uzyskiwanych z przeróbki danej ropy bez procesu hydrokrakingu wynosi 100, to wartości produktów uzyskiwanych z włączeniem procesu hydrokrakingu do przeróbki rop o gęstości 0,966; 0,876 i 0,825 kg/dm³ wynoszą odpowiednio 137, 124 i 116%. W przypadku przeróbki ciężkich (asfaltowych) rop naftowych z udziałem procesu hydrokrakingu wartość handlowa uzyskanych produktów jest o ponad 1/3 większa od wartości produktów uzyskiwanych podczas przeróbki tej samej ropy bez udziału tego procesu. Tak duża różnica wartości produktów powoduje, że po uwzględnieniu kosztów eksploatacyjnych instalacji hydrokrakingu oraz odpisów amortyzacyjnych zysk rafinerii posiadającej proces hydrokrakingu jest większy od zysku rafinerii, w której przeróbkę ropy naftowej prowadzi się bez tego procesu. Z uwagi na wysoki koszt inwestycyjny i eksploatacyjny nie należy jednak traktować hydrokrakingu jako podstawowego procesu przeróbczego, na który liczy się w wytwarzaniu najważniejszych produktów rafinerii.

Wszystkie wskaźniki technologiczne hydrokrakingu jako procesu służącego do wytwarzania paliw silnikowych są korzystniejsze od odpo-

wiednich wskaźników krakingu katalitycznego. Ze względów ekonomicznych nie jest jednak możliwe zastąpienie procesu krakingu katalitycznego przez hydrokraking. Decydują o tym wymienione wyżej przyczyny (mała moc przerobowa instalacji, wysokie koszty inwestycyjne i ruchowe).

W rafinerii w drugiej połowie lat siedemdziesiątych hydrokraking destylatów należy uznać za bardzo wartościowy uzupełniający proces przeróbczy, który jakkolwiek kosztowny, to jednak przy racjonalnym wykorzystaniu może istotnie przyczynić się do poprawy efektywności technologicznej i ekonomicznej procesu przeróbki ropy naftowej. Jest w pełni uzasadnione, aby każda współczesna większa rafineria dysponowała przynajmniej jedną instancją hydrokrakingu destylatów. Z uwagi na wysokie koszty inwestycyjne instalacje hydrokrakingu są jednak obecnie budowane głównie w tych zakładach, które mają znaczne możliwości rozwojowe.

Zastosowanie procesu hydrokrakingu w technologii przeróbki ropy naftowej może być bardzo różnorodne. Przede wszystkim proces hydrokrakingu stanowić może w rafinerii uzupełniające źródła paliw silnikowych o wysokiej jakości: benzyn motorowych, paliw do lotniczych silników odrzutowych oraz olejów napędowych. Paliwa te można produkować metodą hydrokrakingu z destylatów pierwotnych w przypadku, gdy moc przerobową instalacji krakingu katalitycznego jest zbyt mała w stosunku do ilości tych destylatów wytwarzanych w rafinerii. Szczególnie duże znaczenie ma proces hydrokrakingu jako sposób wytwarzania paliw silnikowych z destylatów, które z uwagi na swój charakter chemiczny nie mogą być przerabiane w instalacji krakingu katalitycznego. Jak wiadomo w procesie tym nie wolno poddawać bezpośrednio przeróbce surowców wysokoaromatycznych, np. recyrkulatów olejowych z tego procesu, czy też destylatów z termicznych procesów rozkładowych i koksovania pozostałości ropnych oraz pirolizy. Jeżeli rafineria nie posiada instalacji hydrokrakingu, wykorzystanie tych destylatów jest mało efektywne. Można je zastosować w niewielkich ilościach jako składniki paliw silnikowych, co zwykle powoduje pewne pogorszenie jakości tych paliw; mogą one też być stosowane jako składniki różnego rodzaju olejów opałowych. W procesie hydrokrakingu destylaty te mogą być w całości przerobione na wysokojakościowe paliwa silnikowe. Szczególnie wartościową jest możliwość przeróbki olejów cyrkulacyjnych z procesu krakingu katalitycznego (jest ich znaczna ilość), których przeróbka na paliwa silnikowe bardzo korzystnie wpływa na efektywność przeróbki ropy naftowej w rafinerii.

Jako surowce w procesie hydrokrakingu mogą być również stosowane deasfaltyzaty z procesu odasfaltowania rozpuszczalnikowego. Przeróbka deasfaltyzatów na paliwa silnikowe w procesie krakingu katalitycznego jest bardzo trudna z uwagi na ich dużą masę cząstkową oraz

znaczną zawartość związków azotu i organicznych związków metali. Natomiast w procesie hydrokrakingu możliwa jest zupełna przeróbka deasfaltyzatorów na te paliwa. Zastosowanie powiązania procesów odasfaltowania pozostałości ropnych oraz hydrokrakingu deasfaltyzatorów umożliwia znacznie zwiększenie wydajności paliw ciekłych przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości wytwarzanych pozostałości próżniowych, których wartość handlowa jest znacznie mniejsza.

Bardzo efektywnym wariantem wykorzystania procesu hydrokrakingu w rafinerii jest współpraca instalacji hydrokrakingu z instalacją krakingu katalitycznego. Polega ona na poddawaniu hydrokrakingu (łagodnie warunki procesu, małe zużycie wodoru) olejów cyrkulacyjnych z instalacji krakingu katalitycznego. Wskutek znacznej dearomatyzacji tych olejów następującej w warunkach hydrokrakingu część produktów stanowi dogodny surowiec dla instalacji krakingu katalitycznego. W ogólnym bilansie uzyskuje się znaczny wzrost wydajności frakcji paliwowych.

Proces hydrokrakingu może być źródłem wysokojakościowych olejów smarowych. W łagodnych warunkach hydrokrakingu ciężkich destylatów olejowych w wyniku reakcji uwodornienia i izomeryzacji uzyskuje się destylaty, z których otrzymuje się oleje smarowe o wysokich wartościach wskaźnika lepkości i bardzo wysokim stopniu rafinacji. Jakość olejów smarowych uzyskiwanych z produktów hydrokrakingu jest znacznie lepsza od jakości olejów otrzymywanych tradycyjnymi metodami produkcji, tj. z procesu rafinacji selektywnymi rozpuszczalnikami. Ten wariant wykorzystania procesu hydrokrakingu jest obecnie wykorzystywany w wielu rafineriach dysponujących tym procesem.

Znane i stosowane są sposoby powiązania procesu hydrokrakingu z procesem reformingu. W systemie hydrokraking-reforming instalacja hydrokrakingu zastępuje w pewnym sensie reaktor wstępnej hydrrafinacji surowca w instalacji reformingu. W procesie hydrokrakingu obok głębokiej hydrrafinacji przebiega izomeryzacja, w wyniku której otrzymuje się następnie w procesie reformingu ciężkiej benzyny hydrokrakingowej reformat o dodatkowo zwiększonej liczbie oktanowej. System hydrokraking-reforming jest szczególnie korzystny, gdy oprócz wysoko-oktanowej benzyny chce się również otrzymać węglowodory gazowe C_3-C_4 .

Jeżeli w rafinerii lub w kompleksie rafineryjno-petrochemicznym istnieje zapotrzebowanie na węglowodory C_3-C_4 , to proces hydrokrakingu może być wykorzystany w celu głębokiej przemiany lekkich destylatów naftowych w te węglowodory. Możliwość ta jest wykorzystywana w kilku rafineriach do produkcji izobutanu. Znane są również możliwości zastosowania procesu hydrokrakingu w technologii wytwarzania innych surowców petrochemicznych.

Wymienione wyżej zalety tego procesu oraz różnorodność jego za-

stosowań stanowią czynnik stymulujący coraz szersze wykorzystywanie procesu hydrokrakingu destylatów w przemyśle rafineryjnym, pomimo stosunkowo znacznych kosztów związanych z budową i pracą instalacji hydrokrakingu. W najbliższej przyszłości należy oczekiwać dalszego dynamicznego wzrostu mocy przerobowej instalacji hydrokrakingu destylatów w światowym przemyśle rafineryjnym. Zastosowanie tego procesu jest bowiem w pełni usadzone i celowe w każdej nowoczesnej rafinerii jako procesu uzupełniającego pracę podstawowych instalacji przerobowych, który wpływa istotnie na poprawę efektywności przeróbki ropy naftowej, gdyż umożliwia uzyskanie większych ilości produktów finalnych o wysokiej wartości.

3. SUROWCE I KATALIZATORY PROCESU HYDROKRACKINGU DESTYLATÓW

a. Rodzaje surowców i specyfika ich przeróbki

Zakres temperatury wrzenia surowców

W miarę rozwoju procesu hydrokrakingu w latach 60-tych stawała się możliwa przeróbka surowców ciężkich o wyższej temperaturze wrzenia. Na przykład w procesie hydrokrakingu Isomax w latach 1960—1966 temperatura-końca wrzenia surowców poddawanych przeróbce wzrosła z 300 do 600°C. Współczesne procesy hydrokrakingu destylatów naftowych umożliwiają przeróbkę praktycznie wszystkich strumieni destylatów naftowych, zarówno pochodzących z destylacji ropy naftowej, jak i destylatów wtórnych pochodzących z rafineryjnych procesów rozkładowych. Każdy z tych destylatów może stanowić surowiec w procesie hydrokrakingu i być przerobiony w zasadzie do dowolnych produktów o mniejszej masie cząsteczkowej i niższej temperaturze wrzenia. Pomimo tej uniwersalności procesu hydrokrakingu w stosunku do surowców poddawanych przeróbce, rodzaj surowca wpływa decydująco na wybór parametrów tego procesu oraz na własności uzyskiwanych produktów. Warunki technologiczne procesu hydrokrakingu a nawet rozwiązania aparaturowe są dostosowane do rodzaju surowca i bardzo różne dla surowców znacznie różniących się własnościami.

Decydujący wpływ na dobór parametrów procesu hydrokrakingu danego surowca ma jego charakter chemiczny, a w szczególności zawartości węglowodorów aromatycznych, związków azotu i siarki oraz składników żywicznych i asfaltenów. Zawartości tych związków w destylatach naftowych zależą od ich temperatury wrzenia i masy cząsteczkowej. Jakość destylatu naftowego jako surowca dla procesu hydrokrakingu określa zatem w sposób najbardziej ogólny zakres jego temperatury wrzenia. Wraz ze wzrostem średniej temperatury wrzenia destylatów

zwiększa się zawartość węglowodorów aromatycznych oraz związków siarki i azotu. W wysokowrzących destylatach próżniowych możliwe jest występowanie wielkocząsteczkowych składników żywicznych i asfaltów.

Współczynnik charakterystyczny surowca

Oprócz zakresu temperatur wrzenia bardzo istotne znaczenie ma pochodzenie destylatu mającego stanowić surowiec w procesie hydrokrakingu, a więc charakter chemiczny wyjściowy ropy naftowej oraz rodzaj procesu technologicznego, w wyniku którego uzyskano dany destylat.

W celu liczbowego określenia charakteru destylatu, z uwzględnieniem zarówno jego zakresu wrzenia, jak i pochodzenia, używana jest często wartość tzw. *współczynnika charakterystycznego*. Jest to zwykle oznaczany symbolem CF (characterization factor) lub K_s i wyliczany

$$CF = K_s = \frac{\sqrt[3]{T}}{S}$$

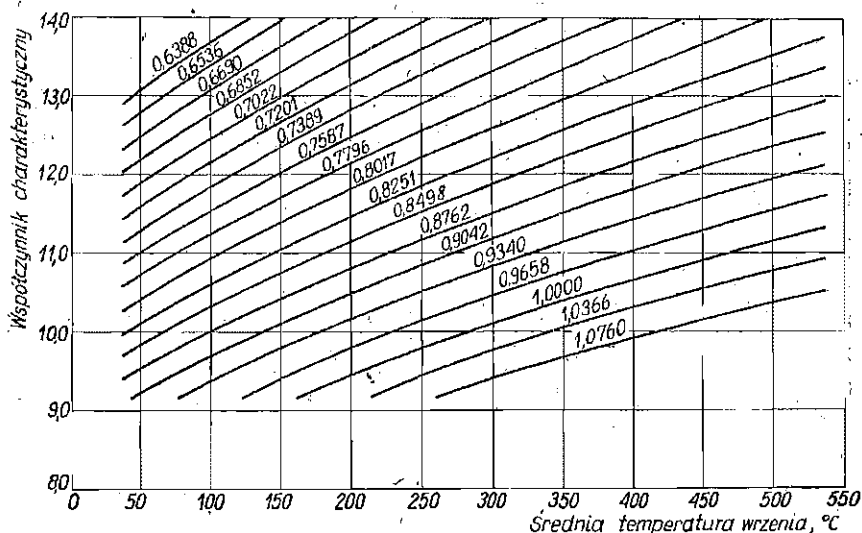
gdzie: T — średnia temperatura wrzenia destylatu w skali Rankina ($^{\circ}F + 460$),

S — gęstość destylatu w stosunku do wody w temp. $60^{\circ}F$ ($15,5^{\circ}C$).

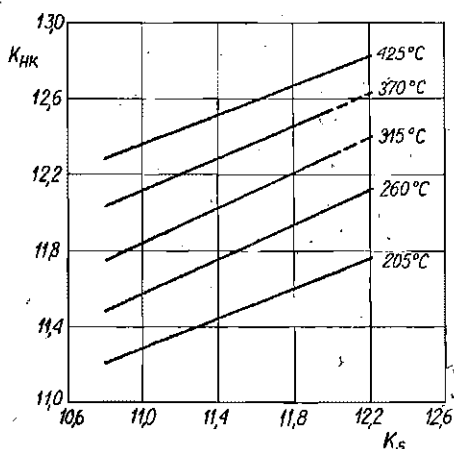
Wartość gęstości w pewnym stopniu uwzględnia pochodzenie destylatu, gdyż im bardziej aromatyczny charakter ma ropa naftowa, tym większa jest gęstość destylatów o danym zakresie wrzenia, uzyskanych z tej ropy. Również destylaty pochodzące z procesów rozkładowych (wtórne) mają większą gęstość niż destylaty pierwotne.

Na rysunku V.2 pokazano zależność współczynnika charakterystycznego destylatów naftowych od gęstości i temperatury wrzenia. Wartość współczynnika charakterystycznego wzrasta wraz z temperaturą wrzenia destylatu, a w przypadku destylatów o danej temperaturze wrzenia wzrasta wraz ze wzrostem ich gęstości. Wykresy przedstawione na rys. V.2 są bardzo pomocne przy interpretacji danych z bogatego piśmiennictwa poświęconego hydrokrakingowi.

Jakkolwiek w procesie hydrokrakingu, prowadzonym z zastosowaniem recyrkulacji surowca, z dowolnego surowca można uzyskać dany produkt o niższej temperaturze wrzenia, to jednak w danych warunkach procesu i bez recyrkulacji surowca własności uzyskiwanych produktów zależą od zakresu temperatur wrzenia i pochodzenia surowca poddanego przeróbce. Im cięższy jest surowiec przerobiony przy określonych parametrach procesu hydrokrakingu, tym wyższa jest średnia temperatura wrzenia uzyskiwanych produktów. Ilustruje to rys. V.3, na którym pokazano zależność pomiędzy współczynnikiem charakterystycznym surowca poddanego przeróbce w procesie hydrokrakingu K_s , a wartością współczynnika charakterystycznego produktów hydrokrakingu o różnej średniej temperaturze wrzenia. (K_{HK}). Z rysunku widać, że w przypadku każ-



Rys. V.2. Zależność współczynnika charakterystycznego od temperatury wrzenia i gęstości dla destylatów naftowych¹⁴



Rys. V.3. Zależność współczynnika charakterystycznego produktów hydrokrakingu od współczynnika charakterystycznego surowca i średniej temperatury wrzenia produktów¹⁵.

dej frakcji produktów hydrokrakingu określonej wartością średniej temperatury wrzenia (205—425°C) wartość jej współczynnika charakterystycznego K_{HK} wzrasta wraz ze wzrostem wartości współczynnika charakterystycznego surowca. Wykres ten dotyczy procesu hydrokrakingu destylatów ciężkich, prowadzonego w celu uzyskania maksymalnej wydajności frakcji benzynowej. Jest on bardzo przydatny do oceny charakterystyki uzyskiwanych produktów.

Zawartość węglowodorów aromatycznych

Surowce o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne, ulegają dość opor-

nie przemianom w procesie hydrokrakingu. Z tego względu konieczne jest zastosowanie katalizatorów o znacznej aktywności uwodorniającej (aby umożliwić uwodornienie pierścieni aromatycznych) oraz prowadzenie procesu pod ciśnieniem wodoru wyższym niż w przypadku hydrokrakingu surowców parafinowych. Hydrokraking surowców aromatycznych jest związany ze znacznym zużyciem wodoru. W reakcji hydrokrakowania 1 mola węglowodorów parafinowych zużywa się bowiem tylko 1 mol wodoru, podczas gdy np. w reakcji hydrokrakowania naftalenu do węglowodorów parafinowych zużycie wodoru wynosi nie mniej niż 7 mol na 1 mol naftalenu. Zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu naftowych surowców aromatycznych wynosi 3—5% wag. (w przeliczeniu na surowiec).

Z uwagi na duży udział silnie ezotermicznych reakcji uwodornienia proces hydrokrakingu surowców aromatycznych biegnie ze znacznym efektem cieplnym. Powoduje to konieczność odprowadzania nadmiernych ilości ciepła z przestrzeni reakcyjnej, co istotnie rzutuje na konstrukcję reaktora i warunki procesu.

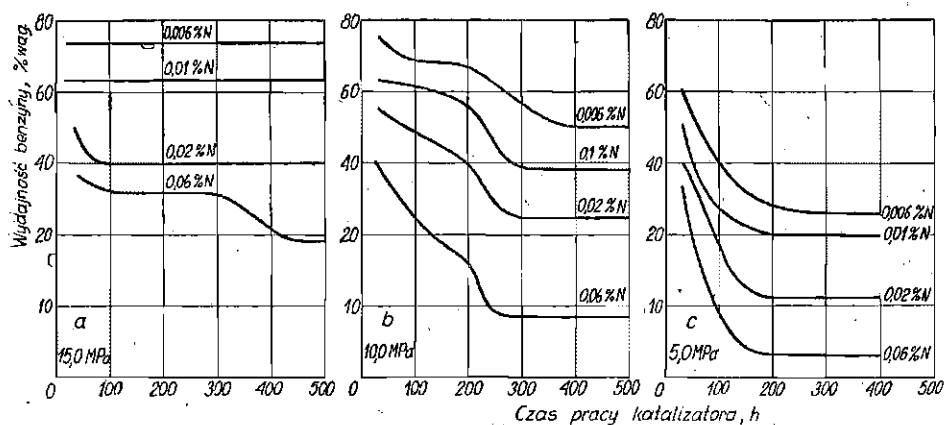
Ponadto w procesie hydrokrakingu surowców o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych czas pracy katalizatorów jest krótszy, co powoduje konieczność ich częstszej regeneracji i skraca cykl efektywnej pracy instalacji. Proces hydrokrakingu ciężkich destylatów o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych prowadzony z założeniem głębokiej przemiany surowca jest zwykle realizowany w instalacjach dwustopniowych z intensywną recyrkulacją nieprzereagowanej części surowca.

Wszystkie wymienione wyżej czynniki powodują, że hydrokraking surowców aromatycznych, jakkolwiek w pełni możliwy, jest procesem trudnym, a koszty eksploatacyjne instalacji są znacznie większe niż w przypadku hydrokrakingu surowców o małej zawartości węglowodorów aromatycznych.

Zawartość związków azotu

Związki azotu zawarte w surowcu (w szczególności zawierające heterocykliczne atomy azotu o charakterze zasadowym) stanowią silną truciznę katalizatorów reakcji hydrokrakowania. Dwufunkcyjne katalizatory hydrokrakingu mają aktywne centra kwaśne, na których w warunkach reakcji następuje trwała adsorpcja związków azotowych, powodująca ich szybką dezaktywację.

Na rysunku V.4 pokazano zależność między wydajnością benzyny w procesie hydrokrakingu destylatów próżniowych o różnej zawartości azotu a czasem pracy katalizatora. Dane dotyczą procesu prowadzonego w obecności katalizatora glinokrzemianowego pod ciśnieniem 5, 10 i 15 MPa, w temp. 425°C przy szybkości objętościowej surowca 1,0 h⁻¹ i krotności cyrkulacji gazu wodorowego 1000 m³/m³ surowca, w obecności ka-



Rys. V.4. Zależność wydajności benzyny w produktach hydrokrakingu od czasu pracy katalizatora w procesie przeróbki destylatów próżniowych o różnej zawartości azotu pod ciśnieniem 15 MPa (rys. a), 10 MPa (rys. b), 5 MPa (rys. c)

talizatora glinokrzemianowego¹⁶. W czasie 500 h pracy wysoka aktywność katalizatora (wydajność frakcji benzynowej $> 60\%$) utrzymywała się przez cały czas jedynie w przypadku surowców zawierających poniżej 0,01% azotu i to tylko w procesie hydrokrakingu prowadzonym pod ciśnieniem 15 MPa. Większa zawartość azotu (np. 0,06% wag.) powodowała (nawet pod ciśnieniem 15 MPa) szybką dezaktywację katalizatora, czego efektem była mała wydajność benzyny (30%). W przypadku prowadzenia procesu pod niższym ciśnieniem (5 MPa), tak mała nawet zawartość azotu w surowcu jak 0,006% wag. powodowała szybką dezaktywację katalizatora w czasie pierwszych 100–200 h jego pracy oraz w efekcie zmniejszenie wydajności benzyny, np. do mniej niż 5% wag. przy hydrokrakingu surowców zaw. 0,006% N (rys. V.4c).

Duża podatność katalizatorów hydrokrakingu na zatrucie związkami azotu uniemożliwia bezpośredni hydrokraking surowców o znacznej zawartości azotu. Jako górną, dopuszczalną jeszcze granicę zawartości azotu w surowcu przyjmuje się zwykle wartość 0,03% wag. Niestety większość destylatów naftowych (szczególnie ciężkie destylaty próżniowe z rop aromatycznych oraz destylaty pochodzenia wtórnego) zawierają znacznie większe ilości azotu, zwykle powyżej 0,2%.

Surowce zawierające powyżej 0,05% azotu wymagają wstępnego oczyszczenia w procesie głębokiej hydrowyafinacji. Dlatego proces hydrokrakingu surowców o znacznej zawartości azotu prowadzi się dwustopniowo. W pierwszym stopniu reakcji w obecności katalizatorów uwodorniających osadzonych na nośnikach obojętnych lub słabo kwaśnych następuje głęboka rafinacja surowca. Produkt reakcji pierwszego stopnia, charakteryzuje się śladową zawartością związków azotowych. Jest on następnie poddawany właściwemu hydrokrakingowi w drugim stopniu

procesu. Z uwagi na odporność związków azotowych na uwodornienie dwustopniowy proces hydrokrakingu musi być prowadzony pod ciśnieniem wodoru wynoszącym ok. 15 MPa¹⁶.

Zawartość związków siarki

Zawartość związków siarki w surowcu nie stanowi zwykle przeszkody w procesie hydrokrakingu. Przeciwnie, znaczna zawartość związków siarki sprawia (z uwagi na małą energię wiązań C—S), że surowiec taki łatwiej ulega reakcji hydrokrakowania. W przypadku procesu hydrokrakingu, w którym stosowane są katalizatory zawierające metale szlachetne (ulegają one zatruciu w obecności związków siarki), proces musi być prowadzony w dwóch stopniach. Głębokie odsiarczenie surowca jest jednak znacznie łatwiejsze od usuwania związków azotu i jest w pełni osiągnięte w pierwszym stopniu dwustopniowego procesu hydrokrakingu.

Jak wiadomo destylaty naftowe mogą zawierać znaczne ilości siarki (dotyczące do 3% wag). W procesie hydrokrakingu wysokosiarkowych destylatów charakterystyczne jest większe zużycie wodoru.

Zawartość substancji asfaltenowo-żywicznych

Surowce poddawane procesowi hydrokrakingu nie powinny zawierać wielkocząsteczkowych substancji koksotwórczych, jak żywice lub asfalteny, bowiem powstaje z nich koks osadzający się na powierzchni katalizatora, co pociąga za sobą konieczność jego częstej regeneracji. Zawartość niewielkich ilości tych składników nie ma znaczenia jedynie w ciężkich destylatach próżniowych lub deasfaltyzatach, które zwykle poddaje się przeróbce w dwustopniowym procesie hydrokrakingu. Jeżeli zawartość wymienionych składników koksotwórczych jest nadmierna, to ulegają one uwodornieniu już w pierwszym (rafinacyjnym) stopniu reakcji i nie zakłócają przebiegu właściwego procesu hydrokrakingu.

Surowce a produkty procesu hydrokrakingu

Generalnie można stwierdzić, że proces hydrokrakingu ciężkich destylatów naftowych musi być prowadzony w ostrzejszych warunkach, tj. w wyższej temperaturze, pod większym ciśnieniem wodoru oraz w wariantcie dwustopniowym, zwykle z recyrkulacją nie przereagowanej części surowca. Zużycie wodoru oraz katalizatora w procesie hydrokrakingu wysokowrzących surowców jest zwykle większe w porównaniu z hydrokrakingiem lekkich i średnich destylatów, a tym samym koszt eksploatacyjny przeróbki ciężkich surowców jest większy.

Rodzaj surowców poddawanych przeróbce w procesie hydrokrakingu zależy w pewnym stopniu od tego, jakie produkty są przede wszystkim pożądane. W przemyśle rafineryjnym Stanów Zjednoczonych, gdzie istnieje duże zapotrzebowanie na lekkie paliwa silnikowe

(benzyna i paliwo lotnicze), podstawowym produktem uzyskiwanym w większości instalacji hydrokrakingu są lekkie frakcje paliwowe. Podstawowym surowcem poddawanym przeróbce w tych instalacjach są średnie destylaty naftowe oraz oleje cyrkulacyjne z procesu krakingu katalitycznego¹⁷. Natomiast w Europie istnieje większe zapotrzebowanie na cięższe paliwa silnikowe, a szczególnie na olej napędowy. Większość instalacji hydrokrakingu jest zatem nastawiona na wytwarzanie tych właśnie produktów. Dlatego w europejskich instalacjach hydrokrakingu podstawowym surowcem są ciężkie destylaty próżniowe¹⁷.

b. Katalizatory

Rozwój historyczny katalizatorów hydrokrakingu destylatów węglowych i naftowych

Proces hydrokrakingu destylatów naftowych prowadzi się w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych o aktywności uwodorniająco-rozszczepiającej. W piśmiennictwie przedmiotu oraz w literaturze patentowej istnieje bardzo dużo opisów różnorodnych katalizatorów aktywnych w reakcji hydrokrakowania węglowodorów. Jednak w publikowanych opracowaniach technologicznych na temat tego procesu podawane są jedynie fragmentaryczne wzmianki na temat rodzaju stosowanych katalizatorów. Brak jest natomiast szczegółowych danych dotyczących składu chemicznego i własności fizykochemicznych katalizatorów stosowanych w danym procesie hydrokrakingu. Z tego względu jakkolwiek uzyskanie katalizatorów aktywnych w reakcji hydrokrakowania nie przedstawia poważniejszego problemu, to ciągle jednak uzyskanie wysokoaktywnych katalizatorów przemysłowych o długich cyklach pracy nie jest proste i wymaga znacznego doświadczenia. W licznych materiałach opublikowanych w czasie ponad 50-letniej historii procesu hydrokrakingu dostępne jest jednak sporo danych na temat katalizatorów stosowanych w instalacjach przemysłowych. Na ten temat istnieje również kilka godnych polecenia opracowań przeglądowych¹⁸⁻²¹.

W procesach hydrokrakingu stosowanych przed II wojną światową w technologii upłynnienia węgla stosowano w pierwszym okresie (do 1935 r.) jako katalizatory tlenki molibdenu (MoO_3 53,5%, ZnO 30,0%, MgO 16,5%) oraz od 1931 r. siarczki wolframu. Ten ostatni katalizator wykazywał wysoką aktywność uwodorniającą i odporność na zatrucia, przy nieco słabszej jednak aktywności rozszczepiającej. Z tego względu uzyskiwane w obecności tego katalizatora lekkie produkty hydrokrakingu-frakcje benzynowe miały małą liczbę oktanową.

Dla zwiększenia aktywności rozszczepiającej siarczku wolframu katalizator ten stosowano od 1935 r. w postaci osadzonej na nośnikach. Jako nośniki stosowano bentonity montmorylonitowe aktywowane kwasem fluorowodorowym²². Katalizator ten był czuły na zatrucie związkami

azotu, których zawartość w destylatach pochodzących z procesu przeróbki węgla jest duża. Z tego względu jego zastosowanie wymagało wstępnej rafinacji surowca.

Katalizatory, w których wolfram był podstawowym składnikiem aktywnym, trudno było regenerować. Ich regeneracja utleniająca powoduje powstanie tlenku wolframu. Uzyskanie z tlenku aktywnej postaci siarczkowej jest dość trudne i wymaga złożonych zabiegów chemicznych.

W ostatnim okresie pracy instalacji upłynniania węgla (1942—1944) stosowano w procesie hydrokrakingu katalizatory wolframowo-niklowe i niklowe osadzone na aktywowanych kwasem fluorowodorowym bentonitach montmorylonitowych²³.

W pierwszych instalacjach procesu hydrokrakingu destylatów naftowych stosowano katalizatory molibdenowo-wolframowe, molibdenowo-niklowe oraz kobaltowo-molibdenowe. Katalizatory te osadzono na tlenku glinowym aktywowanym jonami chlorkowymi lub fluorkowymi albo też na tlenku glinowym z domieszką glinokrzemianów syntetycznych. Katalizatory te były dość odporne na zatrucie związkami azotu, miały jednak ograniczoną aktywność rozszczepiającą. Aktywne katalizatory procesu hydrokrakingu uzyskiwano przez osadzenie wyżej wymienionych składników na syntetycznych glinokrzemianach o silnych własnościach kwaśnych. Tego typu katalizatory ulegają zatruciu w obecności związków azotu i mogą być stosowane w zasadzie tylko w procesach dwustopniowych.

Stosowane obecnie katalizatory hydrokrakingu można podzielić na trzy grupy: 1) katalizatory dla jednostopniowego procesu hydrokrakingu; 2) katalizatory dla pierwszego stopnia reakcji (hydrorafinacja surowca) w metodach dwustopniowych; 3) katalizatory dla drugiego stopnia reakcji (właściwy hydrokraking) w metodach dwustopniowych.

W jednostopniowych procesach hydrokrakingu dobór katalizatora jest uzależniony od rodzaju surowca. Przeróbka surowców ciężkich o znacznej zawartości azotu wymaga zastosowania katalizatorów o znacznej przewadze aktywności uwodorniającej nad aktywnością rozszczepiającą. W przypadku przeróbki surowców lekkich (koniec wrzenia poniżej 360°C) o małej zawartości azotu katalizatory jednostopniowego procesu hydrokrakingu nie różnią się istotnie od katalizatorów stosowanych w drugim stopniu reakcji w procesie dwustopniowym.

Obecnie praktycznie wszystkie instalacje hydrokrakingu służące do przeróbki ciężkich surowców pracują w systemie dwustopniowym. Jedynie w pierwszym okresie wprowadzania metod hydrokrakingu stosowano rozwiązania jednostopniowe do przeróbki ciężkich surowców. W tych przypadkach stosowano katalizatory podobne jak w procesach hydrorafinacji, a więc głównie kobaltowo-molibdenowe i niklowo-molibdenowe w postaci siarczkowej osadzone na tlenku glinowym o podwyższonej kwasowości. Podwyższenie kwasowości katalizatorów „rafinacyjnych”

w ich zastosowaniu do procesu hydrokrakingu jest niezbędna w celu nadania im odpowiedniej aktywności rozszczepiającej i izomeryzującej. Jako czynniki podnoszące kwasowość nośnika stosuje się promotory lub domieszki strukturalne. Jako promotory stosuje się jony chlorkowe lub fluorkowe. Najbardziej rozpowszechnionym sposobem promotowania aktywności izomeryzująco-rozszczepiających tlenku glinowego jest wprowadzenie do nośnika jonów fluorkowych do zawartości fluoru 0,3—2,5% wag. Jako domieszki strukturalne podwyższające kwasowość nośnika stosuje się syntetyczne glinokrzemiany lub zeolity, co obniża znacznie odporność katalizatorów na zatrucie związkami azotu. Dlatego w metodach jednostopniowych katalizatory tego typu mogą być stosowane jedynie w przypadku przeróbki surowców o małej zawartości zasadowych związków azotu.

Typowy katalizator hydrokrakingu zawiera 10—20% tlenku lub siarczku molibdenu oraz 2—7% tlenku lub siarczku kobaltu albo niklu. Często zamiast związków molibdenu składnikiem uwodorniającym katalizatora jest siarczek wolframu. Jako nośnik stosowany jest tlenek glinowy promotowany jonami chlorowców lub modyfikowany glinokrzemianami syntetycznymi. Znane są również katalizatory stosowane w procesie hydrokrakingu, które zawierają składniki uwodorniające (kobalt, molibden) osadzone na aktywnym katalizatorze krakingu katalitycznego²⁴. Katalizatory te mają dużą aktywność umożliwiając uzyskanie dużych stopni konwersacji surowca w stosunkowo niskiej temperaturze reakcji (< 370°C), jednak są szczególnie czułe na zatrucie związkami azotu. Żywotność tych katalizatorów w jednostopniowym procesie hydrokrakingu wynosi średnio ok. 4 lat.

Katalizatory pierwszego stopnia procesu hydrokrakingu

Katalizatorami pierwszego stopnia reakcji w dwustopniowych metodach hydrokrakingu są typowe katalizatory hydrorafinacji, charakteryzujące się przewagą aktywności uwodorniającej nad rozszczepiającą. Stosowane są katalizatory kobaltowo-molibdenowe i niklowo-molibdenowe osadzone na tlenku glinowym o słabych własnościach kwaśnych. Zadaniem tych katalizatorów jest możliwie głębokie uwodornienie związków siarki i azotu zawartych w surowcu. W przypadku hydrokrakingu destylatów naftowych aktywność uwodorniająca katalizatorów pierwszego stopnia hydrokrakingu nie powinna być zbyt duża, aby nie powodować uwodornienia jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, których obecność w produktach hydrokrakingu wpływa korzystnie na wartość liczby oktanowej frakcji benzynowych.

Katalizatory pierwszego stopnia hydrokrakingu są stosowane zwykle w postaci siarczkowej, która charakteryzuje się wysoką aktywnością hydrorafinacyjną przy jednocześnie umiarkowanej aktywności w stosunku do niepożądanego uwodornienia węglowodorów aromatycznych.

nych. Zastosowanie w pierwszym stopniu reakcji katalizatorów osadzo-nych na nośnikach kwaśnych nie jest wskazane, gdyż zwykle powoduje obniżenie ich aktywności w stosunku do reakcji uwodornienia związków siarki i azotu²⁵. Katalizatory pierwszego stopnia hydrokrakingu destylatów mają dobrą żywotność i można je regenerować. Żywotność tych katalizatorów wynosi ok. 5 lat (w warunkach przeróbki średnich destylatów naftowych), co umożliwia przerób ok. 80 m³ surowca na 1 kg wsadu katalizatora w reaktorze. Czas pracy tych katalizatorów między regeneracjami wynosi 1—2 lat²⁶.

Katalizatory drugiego stopnia procesu hydrokrakingu

W metodach dwustopniowych stosuje się typowe katalizatory dwufunkcyjne a aktywności uwodorniająco-rozszczepiającej. Współczesne katalizatory drugiego stopnia hydrokrakingu destylatów naftowych zawierają jako składnik uwodorniający nikiel lub metale szlachetne: platynę, pallad, osm lub iryd^{27,28}. Metale te osadzone są na kwaśnych nośnikach o silnej aktywności rozszczepiającej jak syntetyczne glinokrzemiany amorficzne oraz nośniki zeolitowe. Szczególnie aktywne są katalizatory osadzone na nośnikach zeolitowych, które zawierają wysokokrzemowe zeolity typu Y, w których jako kationy wymienne znajdują się metale ziem rzadkich iterb, lantan lub prazeodym^{29,30}.

Katalizatory niklowe i platynowe osadzone na nośnikach kwaśnych, a szczególnie na nośnikach zeolitowych, mają znacznie większą aktywność od katalizatorów kobaltowo-molibdenowych lub wolframowych stosowanych we wcześniejszych rozwiązaniach technologii procesu hydrokrakingu destylatów.

W tabelicy V.5 przedstawiono porównanie efektywności procesu hydrokrakingu przykładowego destylatu olejowego w obecności katalizatorów wolframowego, niklowego i platynowego, osadzonych na kwaśnych

Tabela V.5. Wydajność produktów w procesie hydrokrakingu destylatu olejowego¹⁾ w obecności katalizatorów: wolframowego, niklowego i platynowego

Wyszczególnienie	Katalizator		
	10% WS ₂ na mońt-morylonicie	5% Ni na glinokrzemianie	0,5% Pt na glinokrzemianie
Temperatura reakcji, °C	428	438	454
Wydajność produktów, % obj.:			
gazy C ₁ —C ₃	4,4	7,5	1,9
butany	6,9	19,7	8,1
lekka benzyna	9,7	23,8	14,8
ciężka benzyna	16,2	45,0	54,4
lekki olej	47,0	20,6	40,4
recyrkulat $t_w > 340^\circ\text{C}$	27,6	5,0	1,1
Stopień przemiany surowca:			
na frakcję wrzącą poniżej 200°C	25,4	74,4	58,5
na frakcję wrzącą poniżej 343°C	72,4	95,0	98,9
Zużycie wodoru m ³ /m ³	153	241	271

¹⁾ Temperatura końca wrzenia tego destylatu 475°C, zawartość azotu 0,08% wag., siarki 0,8% wag.

glinokrzemianach. Proces hydrokrakingu prowadzono w różnych temperaturach, pod ciśnieniem 10,5 MPa, przy szybkości objętościowej surowca $0,5 \text{ h}^{-1}$ i krotności cyrkulacji gazu wodorowego $2,6 \text{ m}^3/\text{m}^3$ surowca²¹. Jak widać z danych przedstawionych w tabl. V.5, zarówno katalizator platynowy jak i nikłowy mają znacznie większą aktywność od klasycznego katalizatora wolframowego.

Wprowadzenie katalizatorów niklowych oraz platynowych osadzonych na nośnikach kwaśnych zdecydowanie poprawiło efektywność procesu hydrokrakingu w przeróbce destylatów naftowych w przemyśle rafineryjnym. W obecności tych katalizatorów możliwa jest głęboka przeróbka ciężkich destylatów naftowych, w wyniku której można otrzymywać z dużą wydajnością dowolne frakcje produktów lekkich.

W obecności katalizatorów niklowych uzyskuje się w procesie hydrokrakingu większe wydajności lekkich produktów reakcji: frakcji butanowo-pentanowej oraz lekkiej benzyny. Frakcja benzynowa uzyskana w obecności tych katalizatorów charakteryzuje się dużą wartością liczby oktanowej (ponad 90). Zawartość niklu w katalizatorach hydrokrakingu wynosi 5—7% wag. w stosunku do nośnika. Wadą katalizatorów niklowych jest ich mała odporność na zatrucie związkami siarki i azotu. Surowiec, który ma być poddawany reakcji w obecności tych katalizatorów, musi być zatem uprzednio szczególnie starannie rafinowany. Katalizatory nikłowe osadzone na nośnikach zeolitowych są szczególnie przydatne w przypadku hydrokrakingu średnich destylatów naftowych, prowadzonego w celu uzyskania lekkich frakcji benzynowych o dużej wartości liczby oktanowej.

Katalizatory platynowe uzyskuje się przez osadzenie 0,2—0,5% platyny na nośniku kwaśnym. Obecnie jako nośniki tych katalizatorów stosuje się wysokokrzemowe zeolity Y. W porównaniu z katalizatorami nikłowymi katalizatory te są nieco bardziej odporne na zatrucie związkami siarki i azotu. Ich odporność na zatrucie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości platyny w granicach 0,1—0,5%. Dalsze zwiększanie zawartości tego metalu w katalizatorze nie ma już tak istotnego wpływu na jego odporność na zatrucie. W obecności katalizatorów platynowych proces hydrokrakingu przebiega z większą selektywnością. Jako podstawowe produkty uzyskuje się frakcje benzyny ciężkiej, wrzące w granicach 70—200°C. Wydajność frakcji butanowo-pentanowej oraz benzyny lekkiej jest mniejsza niż w przypadku zastosowania katalizatorów niklowych. Ogólny stopień przemiany surowca w obecności katalizatorów platynowych jest większy. Powstające węglowodory gazowe C_1 — C_5 zawierają 80—95% węglowodorów C_4 — C_6 , wśród których przeważają węglowodory izoparafinowe.

W tablicy V.6 podano wydajność i własności produktów otrzymanych w procesie hydrokrakingu destylatu próżniowego z ropy kaliforniskiej (zakres temperatur wrzenia 270—480°C, zawartość azotu 0,027%,

Tablica V.6. Wyniki procesu hydrokrakingu destylatu próżniowego z ropy kalifornijskiej prowadzonego w obecności katalizatorów niklowego i platynowego

Wyszczególnienie	Katalizator	
	niklowy ₃	platynowy
Wydajność produktów		
gazy C ₁ —C ₃ , m ³ /m ³	26	9
produkty ciekłe:		
— butany, % obj.	12,1	8,2
— benzyna lekka C ₅ —C ₆ , % obj.	35,2	18,2
— benzyna ciężka (heptan i cięższe), % obj.	40,6	34,1
— paliwo odrzutowe, % obj.	45,0	61,1
Zużycie wodoru, m ³ /m ³ surowca	308	343
Własności produktów		
Benzyna lekka (C ₅ —C ₆):		
— liczba oktanowa (+3 cm ³ czteroetyliku)	99,0	98,0
Benzyna ciężka (heptan i cięższe):		
— liczba oktanowa (+3 cm ³ czteroetyliku)	87,0	84,7
— zaw. naftenów + węglowodorów aromatycznych, % obj.	70,1	68,2
Paliwo odrzutowe:		
— gęstość, g/cm ³	0,8373	0,8265
— zaw. węglowodorów aromat., % obj.	34	19
— wysokość niekopiącego płomienia, mm	13,6	20,1
— temperatura zapłonu, °C	47,2	52,2
— temperatura krzepnięcia, °C	-46	-50
— zakres temp. wrzenia (10%—95%), °C	178—268	181—265

zawartość siarki 1,30%, katalizator niklowy lub platynowy). Jako główny produkt uzyskiwano szeroką frakcję paliwową, z której otrzymywano benzynę silnikową i paliwo odrzutowe³². Dane zawarte w tabl. V.5 i V.6 ilustrują typowe różnice w wydajności i jakości produktów uzyskiwanych w procesach hydrokrakingu, prowadzonych z zastosowaniem katalizatorów niklowego i platynowego.

Wartość liczby oktanowej benzyn uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu w obecności katalizatorów platynowych jest niższa od LO benzyn uzyskiwanych w obecności katalizatorów niklowych. Z uwagi na charakterystykę uzyskiwanych produktów katalizatory platynowe są stosowane zwykle w procesie hydrokrakingu średnich i ciężkich destylatów olejowych, w którym podstawowym produktem są ciężkie destylaty paliw silnikowych (np. dla silników odrzutowych) lub oleje opałowe. Zastosowanie tych katalizatorów w procesie hydrokrakingu destylatów w celu uzyskania frakcji benzynowych jest mniej powszechne. Zamiast platyny można stosować inne metale o aktywności uwodorniającej, jak pallad, iryd, osm lub ruten. Zastosowanie przemysłowe katalizatorów zawierających te kosztowne metale jest jednak znacznie mniejsze niż katalizatorów platynowych.

Dane na temat żywotności katalizatorów drugiego stopnia procesu hydrokrakingu są bardzo różne. Na przykład w rafinerii firmy Kerr Mc Gee Refining Corp. w Oklahomie katalizator pracował przez 11 lat; w tym czasie poddawano go trzykrotnej regeneracji. Jako surowiec stoso-

wano lekki olej³ cyrkulacyjny z procesu krakingu katalitycznego, wrzący do temp. 370°C²⁶. Według innych źródeł informacji czasy pracy katalizatorów drugiego stopnia hydrokrakingu są krótsze. Można przyjąć, że czas ten wynosi średnio 3—8 lat pracy z trójkrotną regeneracją utleniającą katalizatora w tym okresie. Żywotność katalizatora zależy oczywiście w sposób istotny od rodzaju surowca oraz efektywności jego hydorafinacji w pierwszym stopniu procesu. Katalizatory drugiego stopnia hydrokrakingu można wprawdzie regenerować, jednak każda regeneracja katalizatora powoduje pewne zmniejszenie jego aktywności w stosunku do aktywności początkowej. Przyczyną tego są zmiany strukturalne nośnika, następujące w wyższej temperaturze i w atmosferze utleniającej (warunki regeneracji), oraz oddziaływanie między nośnikiem a zdyspergowanymi na nim mikrokryształami metali. Z tego względu średnio liczba regeneracji, jakim poddawane są katalizatory drugiego stopnia hydrokrakingu, nie przekracza trzech. W dwustopniowym procesie hydrokrakingu żywotność katalizatorów drugiego stopnia jest zwykle 1,5—2 raza większa od żywotności katalizatorów pierwszego stopnia procesu.

W większości instalacji hydrokrakingu katalizatory stosuje się w reaktorach w warstwie nieruchomej. Z uwagi na konieczność odprowadzenia ciepła w reaktorach znajduje się 3—5 warstw katalizatora. Po między te warstwy w zależności od potrzeb doprowadza się zimny gaz wodorowy, co obniża temperaturę wrzenia strumienia reagentów.

W reaktorach z warstwami nieruchomymi stosuje się katalizatory w postaci wytłoczek (ekstruderów) o średnicy 0,5—1 mm i długości 10—15 mm. Zastosowanie katalizatorów o mniejszym rozdrobnieniu podwyższa wprawdzie ogólną aktywność katalizatora, jednak powoduje nadmierny wzrost oporów przepływu strumienia reagentów przez reaktor. Jedynie w nielicznych rozwiązaniach procesu hydrokrakingu z ruchomą warstwą katalizatora mogą być stosowane katalizatory mikrosferyczne o mniejszych wymiarach ziarn.

4. PARAMETRY PROCESU HYDOKRACKINGU

a. Temperatura reakcji i szybkość objętościowa surowca

Temperatura reakcji w procesie hydrokrakingu destylatów oraz szybkość objętościowa surowca w przestrzeni reakcyjnej stanowią współzależne parametry tego procesu. Zmiana jednego z tych parametrów lub jednocześnie zmiana wartości obu parametrów stanowi sposób sterowania procesem hydrokrakingu — zależnie od założonych wydajności i własności produktów reakcji oraz stanu aktywności katalizatora.

Temperatura reakcji stanowi najbardziej istotny parametr procesu hydrokrakingu o dość szerokim zakresie zmienności i zależy istotnie od rodzaju surowca, produktów hydrokrakingu oraz stanu aktywności ka-

talizatora. Proces hydrokrakingu może być prowadzony w szerokim zakresie temperatur 250—450°C. Jak wiadomo, wraz ze wzrostem temperatury szybkość reakcji krakowania węglowodorów wzrasta. Wyższą temperaturę reakcji stosuje się zatem w procesie przeróbki ciężkich surowców przy założeniu dużego stopnia ich przemiany na produkty lekkie. W przypadku hydrokrakingu destylatów naftowych za wysoką temperaturę reakcji uważa się zakres 400—450°C, przy czym jedynie w wyjątkowych przypadkach proces prowadzi się w temperaturze wyższej od 430°C.

Zbyt wysoka temperatura reakcji obniża znacznie selektywność, przy czym wzrasta wydajność produktów gazowych. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji maleje również wartość stosunku zawartości węglowodorów izoparafinowych do *n*-parafinowych w produktach procesu. Zwiększa się natomiast zużycie wodoru — przede wszystkim z powodu małej selektywności procesu i znacznej wydajności gazowych produktów reakcji. Żywotność katalizatorów hydrokrakingu w wyższej temperaturze jest krótsza, zarówno z uwagi na ich szybszą dezaktywację pod wpływem związków azotu, jak i z uwagi na szybsze powstawanie osadów koksowych na powierzchni katalizatora.

Zastosowanie temperatury 400—430°C jest niezbędne tylko w przypadku hydrokrakingu ciężkich destylatów o znacznej zawartości azotu. Zawartość azotu w surowcu szczególnie rzutuje na dobór zakresu temperatury reakcji. Na przykład w procesie hydrokrakingu oleju cyrkulacyjnego z procesu krakingu katalitycznego temperaturę reakcji dobiera się w następującym uzależnieniu od zawartości azotu w tym oleju³³:

% wag. N	Temperatura reakcji, °C
0,004	355 — 365
0,1	385 — 395
0,16	430 — 435

W niskiej temperaturze wartość stopnia przemiany surowca jest mała z powodu małej szybkości reakcji krakowania. Ponadto w niskiej temperaturze w warunkach procesu hydrokrakingu dominują reakcje uwodornienia węglowodorów aromatycznych, co powoduje wzrost zużycia wodoru i prowadzi do zmniejszenia wartości liczby oktanowej uzyskiwanych frakcji benzynowych. W procesie hydrokrakingu za niską uważa się temperaturę 270—370°C.

Prowadząc proces hydrokrakingu w niskiej temperaturze uzyskuje się większą selektywność reakcji. Zawartość węglowodorów gazowych w produktach reakcji nie jest duża, natomiast stosunek węglowodorów izoparafinowych do *n*-parafinowych w tych produktach ma dużą wartość, znacznie większą od wartości równowagowych. Ponadto w niższej temperaturze reakcji żywotność katalizatorów procesu hydrokrakingu

oraz czas pracy między regeneracjami są dłuższe, co ma istotny wpływ na efektywność ekonomiczną procesu.

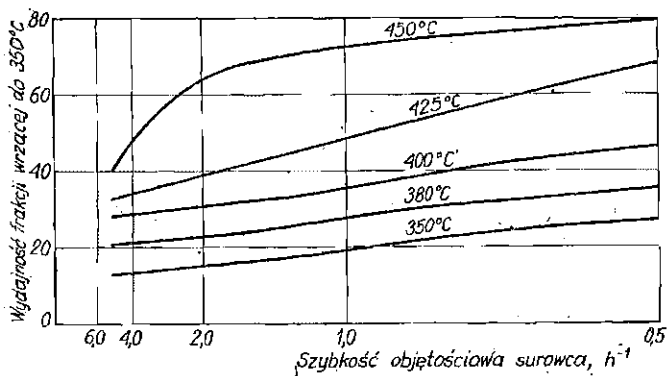
W tablicy V.7 podano wyniki dwustopniowego procesu hydrokrakingu destylatu próżniowego prowadzonego w wysokiej i niskiej temperaturze reakcji²⁴. W temperaturze wyższej (400—425°C) uzyskuje się znacznie większe wydajności produktów lekkich i gazowych, a zużycie wodoru jest znacznie większe niż w procesie prowadzonym w niższej temperaturze (360—420°C).

Tablica V.7. Wydajność produktów hydrokrakingu destylu próżniowego w zależności od temperatury reakcji

Wydajność produktów, % wag.	Temperatura reakcji, °C	
	360—420	400—425
Siarkowódor	2,3	2,3
Węglowodory C ₁ —C ₂	5,7	6,5
Węglowodory C ₃ —C ₄	4,3	10,6
Węglowodory C ₅ —C ₆	2,6	17,6
Benzyna C, do 180°C	12,7	33,4
Olej napędowy 180—350°C	66,9	25,4
Recyrkulat 350—450°C	7,9	8,3
Zużycie wodoru, % wag.	2,4	4,1

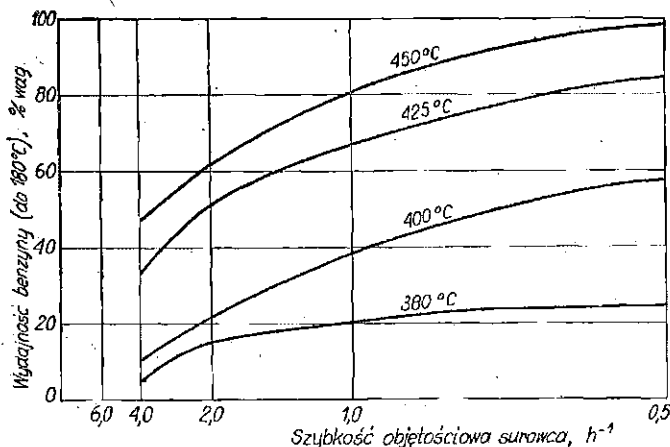
Z omówionych względów korzystne jest prowadzenie procesu w możliwie niskiej temperaturze. Obniżenie temperatury reakcji w procesie hydrokrakingu jest możliwe w przypadku przeróbki lekkich i średnich destylatów, prowadzonej w obecności aktywnych katalizatorów o silnej aktywności rozszczepiającej. Szczególne możliwości prowadzenia procesu hydrokrakingu w niskiej temperaturze (około 300°C) dają katalizatory osadzone na nośnikach zeolitowych. Warunkiem umożliwiającym realizację niskotemperaturowego procesu hydrokrakingu w obecności tych katalizatorów jest uprzednie staranne usunięcie związków azotu z surowca (pierwszy stopień procesu).

Temperatura reakcji w procesie hydrokrakingu zależy od szybkości objętościowej surowca w przestrzeni reakcyjnej; szybkość ta jest odwrotnie proporcjonalna do czasu zetknięcia surowca z katalizatorem (umowny czas reagowania — patrz rozdz. IV). Obniżając szybkość objętościową surowca można zatem prowadzić proces w niższej temperaturze i uzyskiwać założony stopień przemiany surowca przez przedłużenie czasu reagowania. Na rys. V.5 przedstawiono zależność wydajności destylatu wrzącego do 350°C w produktach hydrokrakingu destylatów próżniowych od szybkości objętościowej surowca przy różnej temperaturze reakcji. Przy szybkości objętościowej surowca 0,5 h⁻¹ tę samą wydajność produktów (40% wag.) można uzyskać w temperaturze 380°C jak w temp. 425°C przy szybkości objętościowej surowca 2,0 h⁻¹. Na rys. V.5 przedstawiono wydajność szerokiej frakcji produktów hydrokrakingu w



Rys. V.5. Zależność wydajności szerokiej frakcji (t_w do 350°C) produktów hydrokrakingu od szybkości objętościowej surowca przy kilku różnych wartościach temperatury reakcji

zależności od szybkości objętościowej surowca. Zależność ta jest bardziej wyraźna w przypadku ograniczenia się do wydajności frakcji benzynowej. Odpowiednie wnioski można wyprowadzić z rys. V.6; zmniejszając szybkość objętościową surowca z 2,0 do 0,5 h⁻¹, można zmniejszyć temperaturę reakcji z 425°C do poniżej 400°C przy zachowaniu 50% wydajności frakcji benzynowej w produktach hydrokrakingu.



Rys. V.6. Zależność wydajności frakcji benzynowej w produktach hydrokrakingu od szybkości objętościowej surowca dla kilku różnych wartości temperatury reakcji (wg L.N. Osipowa)

Współzależność temperatury reakcji i szybkości objętościowej surowca wykorzystuje się w sterowaniu procesem hydrokrakingu. Zwykle korzystne jest prowadzenie procesu hydrokrakingu w niskiej temperaturze i przy małych wartościach szybkości objętościowej surowca. Zmniejszenie szybkości objętościowej surowca obniża wprawdzie odpowiednio przepustowość instalacji, jednak lepsza selektywność reakcji, większa

wydajność pożądaných produktów, mniejsze zużycie wodoru oraz większa żywotność katalizatora są efektami na tyle korzystnymi, że uzasadniają prowadzenie procesami hydrokrakingu w tych warunkach. Na przykład w przemysłowych instalacjach procesu hydrokrakingu Isomax, przy przeróbce średnich destylatów naftowych na benzyny prowadzi się proces w temp. 260—370°C i przy szybkości objętościowej surowca 0,3—0,5³⁵.

W procesie hydrokrakingu lekkich destylatów olejowych o małej zawartości azotu, prowadzonym w obecności aktywnych katalizatorów, stosuje się następujące typowe wartości omawianych parametrów: temperatura 300—370°C, szybkość objętościowa surowca 0,3—0,7. Przeróbkę ciężkich destylatów próżniowych i recyrkulatów prowadzi się zwykle w wyższej temperaturze (370—430°C) i przy szybkości objętościowej surowca 0,5—1,2.

W instalacjach hydrokrakingu z katalizatorem w warstwie nieruchomej konieczne jest stopniowe zwiększenie temperatury reakcji wraz z czasem pracy katalizatora. Katalizator w miarę upływu czasu ulega bowiem stopniowej dezaktywacji, co zwykle powoduje obniżenie stopnia przemiany surowca. Aby skompensować skutki dezaktywacji katalizatora i utrzymać wydajność produktów na stałym (założonym) poziomie stopniowo zwiększa się temperaturę reakcji. Zakres tej zmiany zależy od temperatury początkowej — im jest ona niższa tym większy może być ten zakres. Tym samym uzyskuje się dłuższą pracę katalizatora do momentu konieczności jego regeneracji lub wymiany. Jeżeli temperatura początkowa wynosi np. 320°C, to temperatura końcowa może nawet osiągnąć wartość ok. 420°C. Przy wyższej temperaturze początkowej możliwość podwyższenia temperatury reakcji jest zwykle ograniczona do 30—50°C.

Szybkość zmiany temperatury reakcji we współczesnych instalacjach hydrokrakingu jest bardzo wolna i nie przekracza 10—20°C rocznie, przy założeniu, że przeciętny czas pracy katalizatora pomiędzy regeneracjami wynosi około 3 lat. W przypadku katalizatorów regenerowanych konieczna jest zarówno wyższa temperatura początkowa, jak i większa szybkość zmiany temperatury reakcji w porównaniu z katalizatorami świeżymi. Ponieważ żywotność katalizatorów w procesie hydrokrakingu w decydujący sposób zależy od czystości surowca, zatem szybkość zmiany temperatury reakcji w reaktorze drugiego stopnia hydrokrakingu jest zależna od rodzaju surowca i efektywności jego rafinacji w pierwszym stopniu procesu.

Temperatura reakcji w reaktorach pierwszego stopnia w dwustopniowych instalacjach hydrokrakingu jest zwykle wyższa od temperatury reakcji we właściwym reaktorze hydrokrakingu. Temperatura reakcji w reaktorach „rafinacyjnych” zależy od rodzaju surowca oraz pożądanego stopnia rafinacji i zwykle utrzymuje się ją w granicach 350—420°C.

Im wyższa jest ta temperatura, tym lepsza jest rafinacja surowca oraz tym wolniejsza jest dezaktywacja katalizatora hydrokrakingu (tj. w reaktorze drugiego stopnia). W wyższej temperaturze w reaktorze pierwszego stopnia powstają pewne ilości lekkich produktów reakcji, które ulegając dalszej przemianie we właściwym reaktorze hydrokrakingu powodują nadmierny wzrost wydajności gazowych produktów procesu. Tego niekorzystnego zjawiska można uniknąć przez zastosowanie międzystopniowej destylacji produktów z pierwszego stopnia procesu. Stosując ten sposób postępowania podwyższono w jednej z rafinerii amerykańskich temperaturę reakcji w pierwszym stopniu procesu z 350 do 370°C, co pozwoliło obniżyć szybkość zwiększania temperatury w drugim stopniu procesu z 0,25 do 0,05°C na dobę³⁶.

b. Ciśnienie wodoru

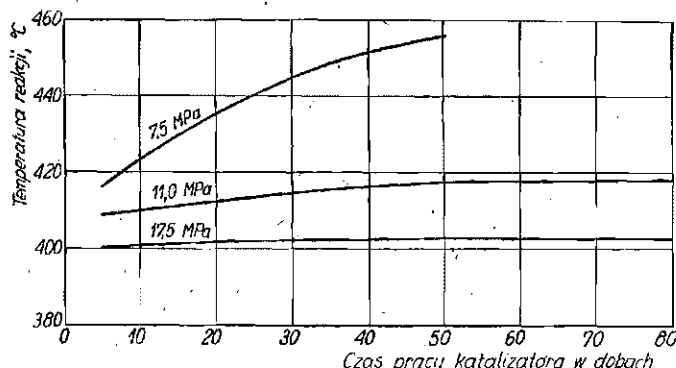
Zarówno ze względów termodynamicznych, jak i technologicznych proces hydrokrakingu musi być prowadzony pod dużym ciśnieniem wodoru. Odpowiednia wartość ciśnienia cząstkowego wodoru jest niezbędna dla zapewnienia odpowiedniej szybkości reakcji uwodornienia produktów krakowania węglowodorów. Reakcja ta stanowi zasadniczy element złożonej reakcji hydrokrakowania. Prowadząc proces pod dużym ciśnieniem wodoru uzyskuje się produkty nasycone o dużej stabilności i małej zawartości siarki. W tabl. V.8 przedstawiono porównanie wydajności i jakości produktów procesu hydrokrakingu destylatu próżniowego, prowadzonego w celu uzyskania oleju napędowego jako podstawowego produktu. Proces prowadzono pod różnymi ciśnieniami w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego, w temp. 425°C i przy szybkości objętościowej surowca 1,0 h⁻¹. Z danych przytoczonych w tabl. V.8 wynika, że wraz ze wzrostem ciśnienia wzrasta wydajność destylatowych produktów reakcji, przy czym wzrost ten jest szczególnie wyraźny przy podwyższeniu ciśnienia z 5 do 10 MPa; dalszy wzrost ciśnienia nie ma większego

Tablica V.8. Zależność wydajności i jakości produktów hydrokrakingu od ciśnienia wodoru

Wyszczególnienie	Surowiec	Produkty otrzymane pod ciśnieniem, MPa			
		5	10	15	25
Charakterystyka jakościowa					
zawartość siarki, % wag.	2,20	0,26	0,10	0,08	0,06
zawartość azotu, % wag.	0,1	0,08	0,02	0,01	0,01
gęstość, g/cm ³	0,916	0,876	0,859	0,847	0,839
zawartość węglowodorów aromatycznych, % wag.	49,5	42,5	36,6	32,2	25,3
Wydajność					
frakcji wrzącej do 180°C, % wag.	—	2,7	4,3	5,0	6,2
frakcji wrzącej 180—350°C, % wag.	10	46,4	52,2	52,4	55,5
pozostałość wrząca powyżej 350°C, % wag.	90	50,9	43,5	42,6	38,3

wplywu na wydajność produktów. Również jakość produktów uzyskiwanych pod większym ciśnieniem wodoru jest znacznie lepsza.

Ciśnienie wodoru wpływa istotnie na żywotność katalizatora i długość okresu jego pracy pomiędzy kolejnymi regeneracjami. Wyższe ciśnienie wodoru zapobiega tworzeniu się koksu na powierzchni katalizatora oraz przeciwdziała zatruciu katalizatorów kwaśnymi zasadowymi związkami azotu. Na rys. V.7 przedstawiono dla różnych wartości ciśnienia wodoru zależności temperatury reakcji od czasu pracy katalizatora w procesie hydrokrakingu destylatu próżniowego (350—510°C) z ropy Kuwejt. Proces prowadzono przy założeniu 70-procentowej przemiany surowca na produkty lżejsze³⁷. Jak widać z rysunku, jedynie pod ciśnie-



Rys. V.7. Wpływ ciśnienia na szybkość dezaktywacji katalizatora w procesie hydrokrakingu destylatu próżniowego z ropy Kuwejt (350—510°C) przy głębokości przemiany surowca równej 70%

niem powyżej 10 MPa przebieg krzywych wzrostu temperatury reakcji wraz z czasem pracy katalizatora jest płaski, co świadczy o małej szybkości dezaktywacji. Pod ciśnieniem 7,5 MPa katalizator ulega dezaktywacji już po 60 dniach pracy.

Wybrana wartość ciśnienia zależy istotnie od rodzaju surowca, przy czym obowiązuje reguła: im cięższy jest surowiec oraz im większa w nim zawartość węglowodorów aromatycznych, tym wyższe powinno być ciśnienie wodoru w warunkach procesu hydrokrakingu. W przypadku hydrokrakingu ciężkich destylatów naftowych optymalna wartość ciśnienia wynosi 10—15 MPa. Jeżeli jednak surowcem są frakcje o szczególnie dużej zawartości węglowodorów aromatycznych (np. ciekłe surowce karbochemiczne), to proces hydrokrakingu musi być prowadzony pod znacznie wyższym ciśnieniem wodoru, a mianowicie 20—30 MPa.

Lekkie i średnie destylaty naftowe o małej zawartości azotu mogą być poddawane hydrokrakingowi pod niższym ciśnieniem wodoru: 7,5—10 MPa. Wyższe ciśnienie nie jest wskazane z uwagi na uwodornianie jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, co powoduje ob-

niżenie liczby oktanowej otrzymywanej frakcji benzynowej oraz wzrost zużycia wodoru.

Na wartość ciśnienia w procesie hydrokrakingu destylatów wpływa zawartość wodoru w gazie wodorowym. Przy obniżonej zawartości wodoru konieczne jest stosowanie wyższego ciśnienia ogólnego, co pozwala na utrzymanie odpowiedniego ciśnienia cząstkowego wodoru. Z innych względów we współczesnych instalacjach hydrokrakingu jest stosowany gaz wodorowy o dużej zawartości wodoru (ponad 90%). Wpływ składu takiego gazu wodorowego na wartość ciśnienia w procesie hydrokrakingu jest więc mniej istotny.

Im wyższe ciśnienie wodoru, tym większy jest koszt inwestycyjny i eksploatacyjny instalacji hydrokrakingu, jednak obniżanie ciśnienia poniżej poziomu dopuszczalnego dla danego surowca powoduje zmniejszenie żywotności katalizatora i wydajności produktów. Pogarsza to oczywiście wskaźniki ekonomiczne pracy instalacji.

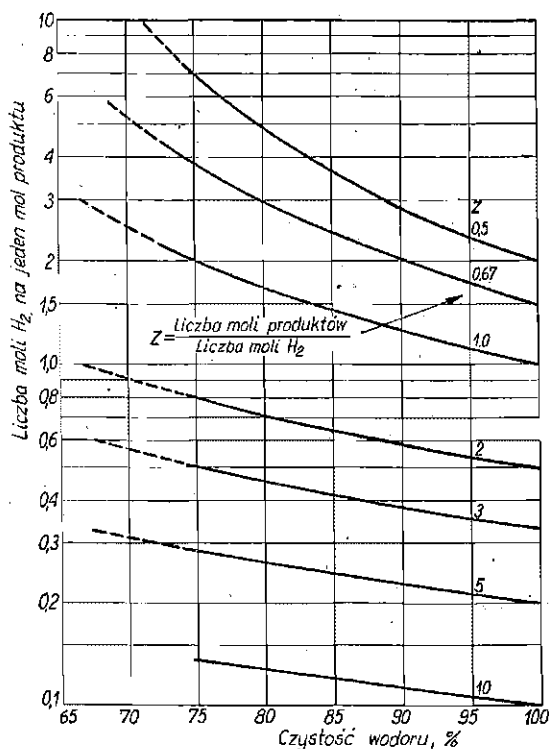
Nie jest praktycznie możliwe zrealizowanie procesu hydrokrakingu destylatów naftowych w instalacjach z katalizatorem w warstwie nieruchomej, jeśli zastosuje się ciśnienie niższe od 7 MPa. Jedynie w nielicznych technologiach procesu hydrokrakingu z ruchomą warstwą i ciągłą regeneracją katalizatora jest możliwe znaczne obniżenie ciśnienia. Na przykład w procesie z ruchomą warstwą katalizatora, opracowanym w skali laboratoryjnej w Związku Radzieckim, możliwość ciągłej regeneracji katalizatora i pracy w układzie cyrkulacji ziarn katalizatora pozwoliła na obniżenie ciśnienia do 3 MPa. Zwykle jednak nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne związane z budową i ruchem instalacji hydrokrakingu z ruchomą warstwą katalizatora nie zostają skompensowane oszczędnościami wynikającymi ze stosowania niższego ciśnienia.

c. Krotność cyrkulacji gazu wodorowego

W warunkach hydrokrakingu konieczne jest utrzymanie nadmiaru wodoru w przestrzeni reakcyjnej, co jest niezbędne ze względu na zmiany stężenia wodoru w tej przestrzeni. Część wodoru świeżego doprowadzonego wraz z surowcem jest zużyta w reakcjach chemicznych procesu hydrokrakingu, a pozostała ilość ulega rozcieńczeniu przez powstające produkty, które w warunkach reakcji znajdują się w fazie gazowej (jak np. lekkie węglowodory, siarkowodór, amoniak). W całej przestrzeni reakcyjnej trzeba utrzymać wystarczające stężenie wodoru (ciśnienie cząstkowe), neodzwonne ze względów stechiometrycznych i kinematycznych reakcji hydrokrakowania surowca. W reaktorze utrzymywany jest zatem nadmiar wodoru w stosunku do ilości stechiometrycznej, tzn. w stosunku do chemicznego zużycia wodoru. To niezbędne stężenie wodoru uzyskuje się przez utrzymanie odpowiedniej krotności cyrkulacji gazu wo-

dorowego, podobnie jak w przypadku procesów hydrotorafinacji (rozdz. IV). Jak już omawiano w poprzednim rozdziale, w warunkach przemysłowych procesów hydrotorafinacji i hydrokrakingu w recyrkulacyjnym strumieniu oczyszczonego z H_2S i NH_3 gazu wodorowego oprócz wodoru znajdują się inne składniki, głównie węglowodory: metan i etan. Wartość krotności cyrkulacji wodoru zwykle przyjmuje się za krotność cyrkulacji gazu wodorowego o określonym stężeniu wodoru. Krotność ta zależy istotnie od dwóch czynników: chemicznego zużycia wodoru w procesie hydrokrakingu oraz od czystości gazu wodorowego. Krotność cyrkulacji gazu wodorowego można obliczyć znając wartość całkowitego zużycia wodoru w procesie hydrokrakingu (w reakcjach hydrokrakowania, hydroodsiarczania i hydroodazotowania surowca) oraz zakładając wartość objętościowego stosunku wodoru do produktów reakcji w gazach poreakcyjnych u wylotu z reaktora.

Zużycie wodoru można obliczyć na podstawie składów surowca i produktów reakcji lub uzyskać z bilansu materiałowego pracy instalacji. U wylotu reaktora 0,5—3 mol produktów przypada zwykle na 1 mol wodoru, przy czym zazwyczaj proces hydrokrakingu prowadzi się, utrzymując większe wartości z podanego zakresu (tj. ok. 3 : 1 mol). Na podstawie tych danych i w oparciu o zależności podane przez Nelsona³⁸ można obliczyć stosunek molowy gazu wodorowego o danym stężeniu wodoru wprowadzanego do przestrzeni reakcyjnej na 1 mol produktów reakcji. Na rys. V.8 przedstawiono wykres, który ilustruje zależność liczby moli gazu wodorowego wprowadzanego do przestrzeni reakcyjnej na 1 mol produktu reakcji od stężenia wodoru w gazie wodorowym. Krzywe wykreślono dla kilku wartości stosunku liczby moli produktów reakcji do liczby moli wodoru u wylotu z reaktora. Znając chemiczne zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu i korzystając z wykresu przedstawionego na rys. V.8, można obliczyć krotność cyrkulacji gazu wodorowego. W tabl. V.9 przedstawiono wartości krotności cyrkulacji gazu wodorowego zawierającego 80 i 90% obj. H_2 dla kilku wartości stosunków liczby moli produktów reakcji do liczby moli wodoru w gazie poreakcyjnym u wylotu z reaktora. Podane wartości krotności cyrkulacji należy traktować jako wartości średnie charakterystyczne dla typowego procesu hydrokrakingu. W różnych źródłach są poddawane różne wartości — od 350 do 1800 m^3/m^3 , a więc w zakresie szerszym od podanego w tabl. V.9. Małe wartości krotności cyrkulacji gazu wodorowego (poniżej 500 m^3/m^3) są możliwe jedynie w przypadku bardzo łagodnego procesu hydrokrakingu, przy małych stopniach przemiany surowca. Takie wartości są bardziej charakterystyczne dla procesu hydrotorafinacji niż hydrokrakingu. Wartości powyżej 1500 m^3/m^3 są charakterystyczne dla głębokiego hydrokrakingu ciężkich surowców, jak np. pozostałości ropnych, w przypadku których chemiczne zużycie wodoru jest duże. W procesie hydrokrakingu destylatów krotność cyrkulacji gazu wodo-



Rys. V.8. Zależność stosunku molowego wodoru do surowca w procesie hydrokrakingu od czystości gazu wodorowego dla kilku założonych wartości stosunku liczby moli produktów reakcji do liczby moli wodoru u wylotu reaktora³⁸

Tablica V.9. Krotność cyrkulacji gazu wodorowego w procesie hydrokrakingu destylatów naftowych

Zawartość wodoru w gazie, % obj.	Liczba moli produktów ¹⁾		Krotność cyrkulacji, m ³ /m ³
	Liczba moli wodoru		
90	2,0		620
90	0,7		1144
80	3,0		662
80	2,0		753
80	1,0		1075
80	0,7		1540

¹⁾ W gazie poreakcyjnym u wylotu z reaktora

rowego wynosi 800—1200 m³/m³ i jest zwykle 2—4 razy większa od chemicznego zużycia wodoru. Wartość krotności jest tym większa, im cięższy jest surowiec, im większy jest stopień przemiany surowca oraz im lżejsze są produkty procesu hydrokrakingu.

Im większa jest krotność cyrkulacji gazu wodorowego tym wyższe

są koszta eksploatacyjne procesu hydrokrakingu wskutek kosztów oczyszczania, sprężania i ogrzewania większych strumieni gazu wodorowego na jednostkę objętości surowca. Ponieważ istotny wpływ na wartość krotności ma stężenie wodoru w gazie wodorowym (rys. V.8, tabl. V.9), dlatego korzystne jest staranne oczyszczanie recyrkulującego gazu wodorowego. Wzrost zawartości wodoru w gazie wodorowym z 80 do 90% obj. pozwala na obniżenie krotności cyrkulacji tego gazu o ponad 20%, co zmniejsza koszty tłoczenia i rzuca korzystnie na koszty eksploatacyjne całego procesu.

d. Zużycie wodoru

Wielkość zużycia wodoru w procesie hydrokrakingu w decydujący sposób wpływa na koszty eksploatacyjne procesu oraz koszty inwestycyjne instalacji. Zużycie to niejednokrotnie rzuca na efektywność ekonomiczną i opłacalność pracy instalacji hydrokrakingu w rafinerii. Na przykład (według danych amerykańskich z końca lat 60-tych), koszt instalacji hydrokrakingu o mocy ok. 1 mln m^3/r , pracującej przy zużyciu wodoru $530 m^3/m^3$ surowca, jest blisko siedmiokrotnie większy od kosztów inwestycyjnych instalacji tej samej mocy przerobowej, lecz zużywającej wódór w ilości $170 m^3/m^3$. Udział kosztów wodoru w kosztach eksploatacyjnych instalacji hydrokrakingu wynosi 40—75% (w zależności od wielkości zużycia wodoru), co ma podstawowe znaczenie w ocenie efektywności zastosowania procesu hydrokrakingu w rafinerii.

O ogólnej wartości zużycia wodoru w procesie hydrokrakingu destylatów naftowych decyduje rodzaj reakcji chemicznych zużywających wódór. W procesie hydrokrakingu reakcje te można podzielić na trzy grupy: 1) właściwa reakcja hydrokrakowania, 2) reakcje uwodornienia węglowodorów aromatycznych, 3) reakcje hydroodsiarczania oraz uwodornienia związków azotowych.

Zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu będzie zatem tym większe, im większy jest stopień przemiany surowca, a ściślej im większy jest stosunek średniej masy cząsteczkowej surowca do masy cząsteczkowej produktów reakcji. W przypadku surowców parafinowych na każdy mol surowca potrzeba 2—6 mol wodoru (w zależności od charakteru surowca i stopnia przemiany).

Szczególnie wodorochłonna jest reakcja uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Na jeden mol dwu- i trójpierścieniowych skondensowanych wodorów aromatycznych przy założeniu ich całkowitego uwodornienia (bez hydrokrakingu) potrzeba odpowiednio 5 i 7 mol wodoru, z tego względu koszt eksploatacyjny instalacji hydrokrakingu surowców o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych jest bardzo wysoki. Dlatego w przypadku hydrokrakingu surowców aromatycznych

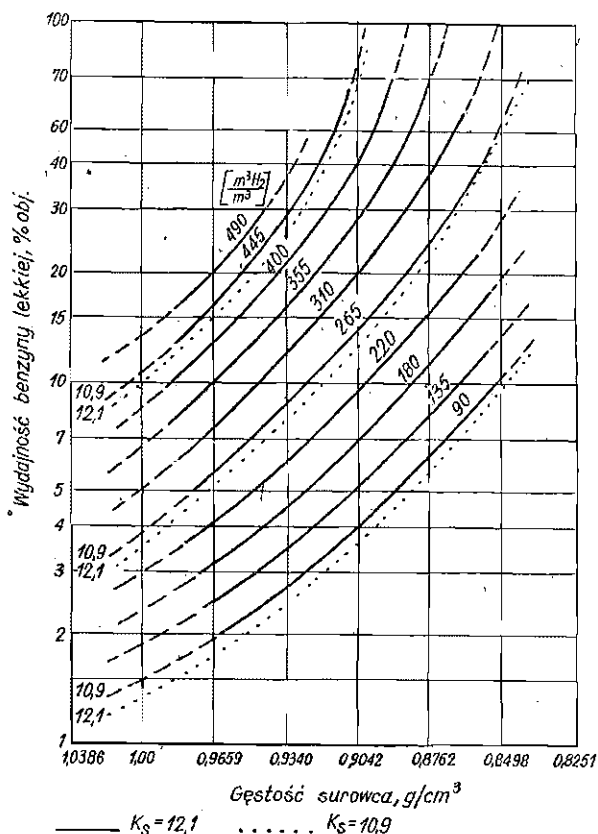
szczególne znaczenie ma selektywność reakcji uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Pożądaną reakcją jest częściowe uwodornienie tych węglowodorów do związków hydroaromatycznych, z których w reakcji hydrokrakowania otrzymuje się jednopięścieniowe pochodne węglowodorów aromatycznych. Natomiast wysoce niepożądana jest reakcja całkowitego uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych.

Zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu wrasta istotnie wraz ze wzrostem zawartości siarki i azotu w surowcu. Uwodornienie 1 kg siarki zawartego w surowca wymaga ok. $2,5 \text{ m}^3$ wodoru, a uwodornienie tej samej ilości azotu ok. 5 m^3 wodoru. Zużycie wodoru zależy w decydujący sposób od zawartości siarki w surowcu. Zawartość azotu jest bowiem wielokrotnie mniejsza i nie rzutuje w sposób istotny na zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu. Zwykle ilość wodoru zużytego na uwodornienie związków azotowych wynosi $1,7\text{--}5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ surowca, co stanowi poniżej 1% ogólnego zużycia wodoru w tym procesie. Natomiast podczas hydrokrakowania surowców o dużej zawartości siarki następuje zwykle ponad 90-procentowe odsiarczenie surowca i wódor zużyty w tym celu stanowi istotną (ok. 10%) część ogólnego zużycia wodoru w procesie.

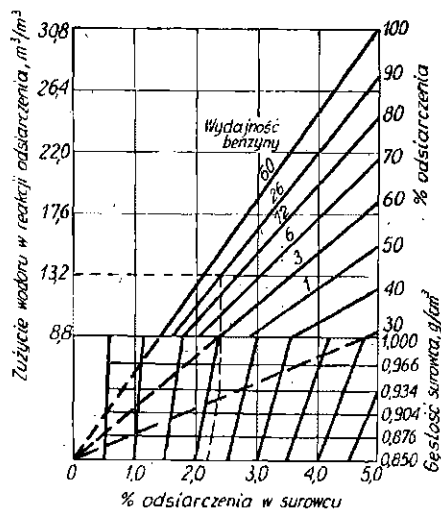
Wielkość koniecznego zużycia wodoru można stosunkowo łatwo obliczyć na podstawie składu chemicznego surowca i produktów reakcji^{38,39} lub określić na podstawie ogólnego bilansu materiałowego procesu hydrokrakingu danego surowca.

Na rysunku V.9 podano wykres (wg Nelsona), na podstawie którego można określić zużycie wodoru (krzywe odnoszą się odpowiednio do różnych wartości tego zużycia: od 90 do $490 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$) w zależności od gęstości surowca i głębokości hydrokrakingu. Stopień przemiany surowca wyrażony jest procentem wydajności lekkiej frakcji benzynowej wrzącej do temp. 80°C . Zużycie wodoru wzrasta wraz ze wzrostem gęstości surowca i stopnia jego przemiany. Różnica w gęstości surowca wynosząca $0,1 \text{ g/cm}^3$ powoduje np. przy tym samym stopniu jego przemiany ponad dwukrotny wzrost zużycia wodoru.

Uzupełnieniem rys. V.9 jest rys. V.10, który stanowi nomogram pozwalający na odczytanie objętości wodoru zużytej na uwodornienie związków siarki zawartych w surowcu. Korzystając z tego nomogramu można określić zużycie wodoru w przypadku przeróbki surowców o różnej zawartości siarki i różnej gęstości i dla różnych stopni odsiarczenia surowca. Cyfry nad prostymi oznaczają przybliżoną zawartość frakcji benzynowej $\text{C}_5 - 204^\circ\text{C}$, jaka powstaje w procesie hydrokrakingu przebiegającym z danym stopniem odsiarczenia surowca. Korzystając z podanych wykresów można obliczyć ogólne zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu destylatów naftowych. Wielkość zużycia wodoru w typowym procesie hydrokrakingu destylatów wynosi $175\text{--}550 \text{ m}^3/\text{m}^3$ surowca co odpowiada 2—5% wag. w stosunku do surowca.



Rys. V.9. Zależność zużycia wodoru w procesie hydrokrakingu od gęstości surowca i wydajności lekkiej benzyny dla dwóch surowców o różnych wartościach współczynników charakterystycznych K_s



Rys. V.10. Zużycie wodoru na odsiarczenie surowca w procesie hydrokrakingu w zależności od zawartości siarki w surowcu i wydajności frakcji benzynowej C_5 — 205°C w produktach

Małe zużycie wodoru jest charakterystyczne dla procesu hydrokrakingu prowadzonego w stosunkowo łagodnych warunkach, w którym jako produkty podstawowe uzyskuje się nie benzynę lecz cięższe destylaty, jak frakcje paliw odrzutowych, olejów napędowych czy olejów smarowych. Większe zużycie wodoru jest charakterystyczne dla głębszej przemiany surowców o znacznej zawartości siarki w procesach hydrokrakingu, których głównym produktem są frakcje benzynowe.

Z powodu znacznego zużycia wodoru w procesie hydrokrakingu budowa instalacji hydrokrakingu w rafinerii zwykle pociąga za sobą konieczność budowy wytwórni wodoru. Wodór wytwarzany w procesie reformingu benzyn jest zwykle używany w innych procesach wodorowych, głównie w instalacjach hydrrafinacji. Konieczność budowy wytwórni wodoru znacznie podwyższa koszt inwestycyjny wprowadzenia procesu hydrokrakingu do rafinerii.

W większości przypadków podstawowym produktem procesu hydrokrakingu są frakcje benzynowe. Ciężka frakcja benzynowa z procesu hydrokrakingu musi być poddana reformowaniu w celu podwyższenia jej liczby oktanowej. W procesie reformingu produktów hydrokrakingu „odzyskuje” się część wodoru zużytego w tym procesie. Wodór ten może być zawrócony do instalacji hydrokrakingu, zmniejszając tym samym jego ogólne zużycie. Optymalizując moce przerobowe i warunki pracy systemu instalacji *hydrokraking — reforming — wytwórnia wodoru*, można znacznie zmniejszyć ilość wodoru produkowanego w instalacji wodorowej na potrzeby procesu hydrokrakingu. Osiąga się to wykorzystując wodór z reformingu benzyn hydrokrakingowych. Takie obliczenia optymalizacyjne wykonane były przez J. Kramarza i współpracowników⁴⁰ dla procesu hydrokrakingu destylatów próżniowych pochodzących z ropy romaszkińskiej, prowadzonego w instalacji o mocy przerobowej 0,82 mln m³/r, w której ogólne zużycie wodoru wynosiło 452,4 m³/m³. Autorzy na podstawie opracowanego modelu matematycznego obliczyli, że z uwagi na ilość wodoru, jaka może być uzyskana z procesu reformingu benzyny hydrokrakingowej, proces hydrokrakingu powinno się prowadzić w warunkach pozwalających na uzyskanie stopnia przemiany surowca 80% i wydajności frakcji benzynowej ok. 72%. W tych warunkach na ogólną ilość zużytego wodoru wynoszącą 452 m³/m³ surowca tylko 311,1 m³/m³ (68,7%) musi pochodzić z wytwórni wodoru, a reszta, tj. 141,3 m³/m³ (31,3%), jest dostarczona z instalacji reformingu.

Ilość wodoru produkowanego w specjalnej wytwórni może być mniejsza, jeśli wykorzysta się wodór zawarty w gazach odlotowych z instalacji hydrokrakingu i innych rafineryjnych instalacji wodorowych. Stężenie wodoru w tych gazach jest zwykle zbyt małe, aby mogły one być wykorzystane bezpośrednio jako procesowy gaz wodorowy. Niemniej są one liczącym się źródłem tego gazu, konieczne jest tylko ich odpowiednie oczyszczenie i „zateżenie” (p. str. 459).

e. Efekt cieplny procesu hydrokrakingu

Proces hydrokrakingu destylatów naftowych przebiega ze znacznym wydzieleniem ciepła. Znajomość wielkości efektu cieplnego procesu hydrokrakingu różnych surowców ma bardzo istotne znaczenie dla wyboru odpowiedniej konstrukcji reaktorów i innych aparatów instalacji hydrokrakingu oraz dla ustalenia parametrów ruchowych tego procesu, jak również zmiany wartości tych parametrów w przypadku zmiany rodzaju surowca.

Najbardziej korzystna ze względów termodynamicznych i kinetycznych byłaby możliwość prowadzenia procesu hydrokrakingu w warunkach izotermicznych, tzn. w stałej temperaturze w całej przestrzeni reakcyjnej. Prawie wszystkie przemysłowe instalacje hydrokrakingu wyposażone są jednak w reaktory z katalizatorem w warstwie nieruchomej, a więc reaktory typu idealnego przepływu, w których utrzymanie warunków izotermicznych w przestrzeni reakcyjnej nie jest możliwe. Wydzielanie się znacznych ilości ciepła towarzyszące zwykle reakcjom hydrokrakowania utrudnia regulację temperatury w reaktorze. Temperatura w warstwie katalizatora w przestrzeni reakcyjnej wzrasta proporcjonalnie do wielkości efektu cieplnego w kierunku przepływu strumienia reagentów. Z uwagi na wymaganą selektywność procesu oraz żywotność katalizatora zakres dopuszczalnej różnicy temperatury wzdłuż warstwy katalizatora nie może być duży (zwykle ok. 10°C). Aby utrzymać tę różnicę i nie doprowadzać do przegrzania katalizatora, konieczne jest zatem chłodzenie (odbiór ciepła) przestrzeni reakcyjnej. Katalizator w reaktorze hydrokrakingu znajduje się w kilku (3—5) warstwach oddzielonych pomiędzy sobą przestrzenią międzywarstwową. Odbiór ciepła odbywa się przez doprowadzenie zimnego gazu wodorowego (quenching) do tych przestrzeni. Im większy jest efekt cieplny reakcji, tym mniejsza musi być wysokość pojedynczej warstwy katalizatora w reaktorze oraz tym większa ilość gazu wodorowego jest potrzebna dla odrowadzenia ciepła i regulacji temperatury w przestrzeni reakcyjnej.

Z przedstawionych względów wartość efektu cieplnego procesu hydrokrakingu jest bardzo istotna zarówno podczas projektowania instalacji hydrokrakingu, jak i w warunkach jej eksploatacji.

Na właściwą reakcję hydrokrakowania składają się endotermiczna reakcja krakowania węglowodorów oraz egzotermiczna reakcja uwodornienia produktów krakingu. W przypadku większości węglowodorów parafinowych zawartych w destylatach naftowych efekt cieplny reakcji ich krakowania jest zwykle nieco mniejszy od efektu cieplnego egzotermicznej reakcji uwodornienia. Dlatego biorąc pod uwagę sumaryczny efekt cieplny, reakcję hydrokrakowania należy zaliczyć do reakcji egzotermicznych. Znaczny udział w sumarycznym efekcie cieplnym procesu hydrokrakingu mają reakcje uboczne, a szczególnie reakcje uwodornie-

nia węglowodorów aromatycznych oraz związków siarki i azotu. Sumaryczny efekt cieplny procesu hydrokrakingu zależy istotnie od rodzaju surowca poddawanego przeróbce. Surowce parafinowe o małej zawartości heteroatomów będą ulegały reakcji z małym efektem cieplnym (ok. 200 kJ/kg surowca). Natomiast przeróbka surowców o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych o skondensowanej budowie oraz o znacznej zawartości związków siarki, azotu lub tlenu jest związana ze znacznym efektem cieplnym, którego wartość w skrajnych przypadkach może dochodzić do 1300 kJ/kg surowca.

Przewidywany w procesie hydrokrakingu efekt cieplny można obliczyć z różnicy ciepła spalania surowców i produktów reakcji lub z różnicy entalpii tworzenia produktów reakcji i surowców^{41,42}. Pierwszy sposób jest mniej dokładny, gdyż wartość ciepła spalania wodoru (142 000 kJ/kg) jest znacznie większa od ciepła spalania węglowodorów (41 000—55 000 kJ/kg). W tej sytuacji wystarczy, że błąd w oznaczeniu zużycia wodoru będzie zaledwie rzędu $\pm 0,1\%$ wag., a w wyniku obliczeń otrzymana się różnicę wartości ciepła reakcji równą ± 142 kJ/mol, co stanowi wartość porównywalną z ogólnym efektem cieplnym reakcji hydrokrakowania.

Druga metoda polega na obliczeniu ciepła reakcji na podstawie różnicy entalpii tworzenia produktów i surowców z odpowiednich pierwiastków

$$q_r = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{sur}}$$

Metodą tą uzyskuje się wyniki obciążone mniejszym błędem, gdyż wartość entalpii tworzenia wodoru jest równa zero. Potrzebne wartości entalpii tworzenia mieszanin węglowodorowych przyjmuje się na podstawie analizy składu grupowego oraz określenia struktury średniej statystycznej cząsteczki w danej grupie węglowodorów parafinowych, naftenowych lub aromatycznych.

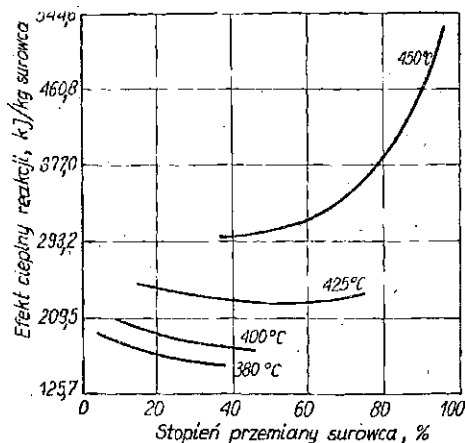
W tablicy V.10 podano dane dotyczące ciepła procesu hydrokrakingu destylatów próżniowych z ropy romaszkiskiej. Proces hydrokrakingu prowadzono w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego, w temp. 425°C, pod ciśnieniem 5 MPa i przy szybkości objętościowej surowca równej 0,5 h⁻¹. Tablica ta informuje jednocześnie o sposobie obliczania składowych elementów ogólnego efektu cieplnego w procesie hydrokrakingu destylatów. Wyliczona przez autorów wartość ciepła reakcji wynosi 244,6 kJ/mol. Wartość ta nie jest duża, co wynika z tego, że zarówno wydajność frakcji benzynowej (6,3% wag.), jak i zużycie wodoru (1,5% wag.) są znacznie mniejsze niż w typowym hydrokrakingu tego surowca. Według danych amerykańskich w typowym hydrokrakingu destylatu wrzącego w zakresie 340—400°C przy głębokiej przemianie surowca na frakcje benzynowe efekt cieplny procesu wynosi 470 kJ/mol. Ogólnie można stwierdzić, że w typowych warunkach procesu hydrokra-

Tablica V.10. Bilans cieplny procesu hydrokrakingu destylatu próżniowego z ropy romaszkińskiej⁴³

Składnik	Zawartość % wag.	Entalpia tworzenia z pierwiastków ΔH , kJ/mol	
		składnika	ilości bilansowanej
Surowiec			
w tym węglowodory:			
parafinowo-naftenowe	46,7	1361,42	637,73
lekkie aromatyczne	14,5	999,91	144,94
średnie aromatyczne	20,9	775,38	162,11
ciężkie aromatyczne	17,9	495,14	88,81
wodór	1,5	0,00	0,00
Razem:	101,5	—	1032,59
Produkty:			
a) gaz węglowodorowy	9,10	—	203,38
w tym:			
siarkowodór	2,92	593,16	17,30
amoniak	0,14	2710,28	3,81
metan	1,53	4683,30	71,63
etan	1,39	2825,48	39,29
propan	1,54	2363,01	36,40
izobutan	0,37	2321,96	8,59
n-butan	1,21	2177,44	26,35
b) benzyna lekka C ₅ —160°C	6,30	—	81,14
w tym węglowodory:			
parafinowe	3,47	1837,30	68,70
naftenowe	1,28	741,29	9,51
aromatyczne	1,28	227,39	2,93
c) frakcja 160—350°C	35,00	—	596,01
w tym węglowodory:			
parafinowe	16,00	1658,13	265,37
naftenowe	14,45	1129,06	163,16
aromatyczne	24,55	682,14	169,48
d) pozostałość > 350°C	31,10	—	396,70
w tym węglowodory:			
parafinowe	9,42	1596,01	150,34
naftenowe	11,31	1265,08	143,10
aromatyczne	10,37	996,98	103,38
Razem	101,5	—	1277,23
Efekt cieplny procesu hydrokrakingu		1277,23 — 1032,59 = 244,64 kJ/mol	

kingu destylatów naftowych efekt cieplny wynosi 300—500 kJ/kg surowca poddawanego przeróbce (zależnie od rodzaju surowca i jakości otrzymywanych produktów).

Na rysunku V.11 pokazano zależności wielkości efektu cieplnego w procesie hydrokrakingu od stopnia przemiany surowca i od temperatury reakcji. W temperaturze reakcji 380—425°C efekt cieplny procesu jest praktycznie niezależny od stopnia przemiany surowca. Taki przebieg zależności jest jednak charakterystyczny jedynie dla katalizatorów o małej aktywności uwodorniającej. Dane z rys. V.11 dotyczą procesu hydrokrakingu destylatu próżniowego w obecności katalizatora kobalto-molibdenowego. W obecności tego katalizatora w wyższej dopiero



Rys. V.11. Zależność efektu cieplnego w procesie hydrokrakingu od temperatury i stopnia przemiany destylatu próżniowego z ropy romaszkińskiej w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego (wg A.A. Wojciechowa i D. Oroczko)

temperaturze reakcji przy dużych wartościach stopnia przemiany surowca efekt cieplny procesu wzrasta silnie wraz ze wzrostem tego stopnia. Stosując typowe katalizatory hydrokrakingu (niklowe lub platynowe osadzone na silnie kwaśnych nośnikach) należy oczekiwać większego wpływu stopnia przemiany na efekt cieplny procesu.

5. ROZWIĄZANIA TECHNOLOGICZNE PROCESU HYDROKRACKINGU DESTYLATÓW

a. Uwagi ogólne

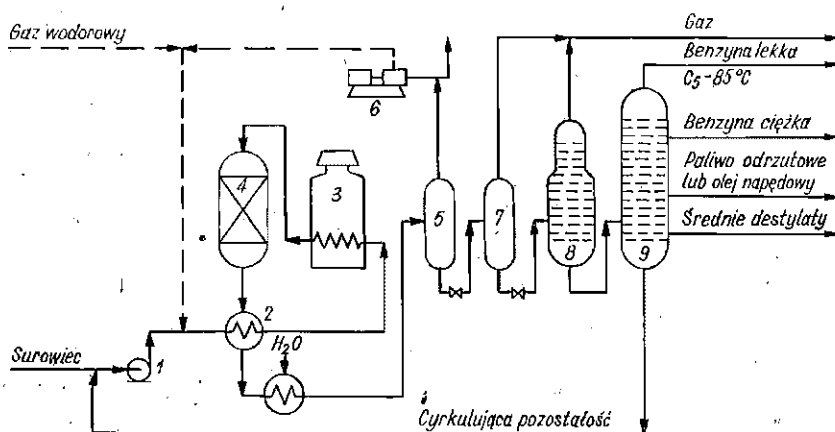
Na świecie istnieje kilkanaście rozwiązań licencyjnych procesu hydrokrakingu destylatów naftowych (p. tabl. V.2). Rozwiązania technologiczne procesu hydrokrakingu proponowane przez różnych licencjodawców w zakresie układu technologicznego i konstrukcji aparatów są bardzo do siebie podobne. Wszystkie pracujące przemysłowe instalacje hydrokrakingu destylatów mają reaktor z katalizatorem w warstwie nieruchomej. W pierwszym okresie rozwoju procesu hydrokrakingu opracowano sposoby realizacji tego procesu, w reaktorach z ruchomą lub fluidalną warstwą katalizatora. Ich najważniejszą zaletą jest możliwość ciągłej wymiany katalizatora z przestrzeni reakcyjnej, co pozwala na utrzymanie stałej aktywności katalizatora w czasie trwania procesu. Rozwiązania tego typu nie przyjęły się jednak z uwagi na bardzo złożony konstrukcyjnie układ bloku reakcyjnego i związane z tym trudności ruchowe w jego eksploatacji. Ponadto dzięki znacznemu postępowi w zakresie opracowywania i udoskonalania katalizatorów hydrokrakingu osiągnięto obecnie tak dużą ich żywotność, że nie ma uzasadnienia stosowania złożonej technologii umożliwiającej ciągłą wymianę katalizatora w przestrzeni reakcyjnej. Tylko niektóre z rozwiązań technologicznych z tą ciągłą wymianą znalazły zastosowanie w procesie hydrokrakingu pozostałości ropnych.

Najbardziej znany jest proces katalizatora w warstwie wrzącej (trójfazowa warstwa fluidalna) opracowany przez firmę Hydrocarbon Research Inc. pod nazwą H-Oil (str. 377). Proces ten w tzw. wersji Hy-C był proponowany jako sposób hydrokrakingu destylatów naftowych. Z innych technologii tego typu, które były proponowane i badane w większej lub mniejszej skali, należy wymienić proces radziecki (opracowany przez Instytut Naftowy Akademii Nauk ZSRR), w którym zastosowano reaktor z ruchomą opadającą warstwą katalizatora, oraz proces Vargi (opracowany w Węgierskiej Republice Ludowej). Z wymienionych wyżej przyczyn procesy te nie znalazły zastosowania jako sposoby hydrokrakingu destylatów naftowych. Proces H-Oil jest obecnie stosowany do hydrokrakingu pozostałości ropnych, również pozostałe rozwiązania (AN ZSRR, Vargi) należy traktować obecnie jako opanowane w skali półtechnicznej sposoby hydrokrakingu tych pozostałości (rozd. VI).

b. Jednostopniowe procesy hydrokrakingu

Przemysłowe rozwiązania technologiczne procesu hydrokrakingu destylatów naftowych z katalizatorem w warstwie nieruchomej obejmują technologie jednostopniowe i dwustopniowe. Proces jednostopniowy jest obecnie rozwiązaniem mniej popularnym z uwagi na ograniczenia, jakie narzuca w zakresie rodzaju surowca — w przypadku stosowania aktywnych katalizatorów hydrokrakingu, bądź w zakresie głębokości przemiany surowca — w przypadku stosowania katalizatorów kobaltowo (niklowo) — molibdenowych o mniejszej aktywności.

W jednostopniowych metodach hydrokrakingu podgrzany strumień surowca i wodoru wprowadza się bezpośrednio do reaktora hydrokrakingu bez wstępnej hydrowy rafinacji surowca. Schemat ogólny jednostopniowego hydrokrakingu Isomax przedstawiono na rys. V.12⁴⁴. Rozwiązania aparaturowe jednostopniowego procesu hydrokrakingu destylatów nie różnią się od typowego procesu hydrowy rafinacji. Jediną istotną różnicą jest wyższe ciśnienie, 10—15 MPa. Surowiec wraz z gazem wodorowym podgrzewa się wstępnie w wymienniku ciepła 2 (rys. V.12), a następnie ogrzewa do temperatury reakcji w piecu rurowym 3 i wprowadza od góry do reaktora hydrokrakingu. Produkty odbierane z dołu reaktora przepływają przez wymiennik ciepła i chłodnicę wodną po czym wprowadzane są do separatora wysokociśnieniowego 5, w którym następuje rozdział fazy cieplej i gazowej. Fazę gazową stanowi gaz wodorowy, który za pomocą sprężarki cyrkulacyjnej 6 zawraca się do obiegu. Część gazu obiegowego odprowadza się na zewnątrz jako gaz odlotowy w celu utrzymania stałego stężenia wodoru w gazie wodorowym. W odróżnieniu od większości instalacji hydrowy rafinacji (rys. IV.12 i IV.23) w instalacji hydrokrakingu nie ma potrzeby oczyszczania gazu obiegowego opuszczającego separator wysokociśnieniowy, gdyż pod wysokim ciśnieniem wo-



Rys. V.12. Schemat instalacji jednostopniowego hydrokrakingu Isomax
 1 — pompa surowcowa, 2 — wymiennik ciepła, 3 — piec rurowy, 4 — reaktor, 5, 7 — separatory, 6 — sprężarka cyrkulacyjna, 8 — kolumna stabilizacyjna, 9 — kolumna destylacyjna

doru (10–15 MPa) zarówno lekkie węglowodory C_2 – C_4 , jak i siarkowódor oraz amoniak znajdują się w fazie ciekłej. Faza gazowa z separatora 5 zawiera zatem głównie wodór oraz nieduże tylko ilości metanu i etanu.

Produkty ciekłe z separatora wysokociśnieniowego 5 są rozprężane do separatora średniociśnieniowego 7, z którego jako fazę gazową odbiera się lekkie węglowodory C_1 – C_4 oraz siarkowódor i amoniak. Ta mieszanina gazowa po oczyszczeniu od siarkowodoru i amoniaku w absorberach monoetanoloaminowych (nie pokazane na schemacie) jest przesyłana zwykle do instalacji rozdzielania gazów węglowodorowych na gaz suchy (węglowodory C_1 – C_2) i płynny (węglowodory C_3 – C_4).

Faza ciekła z separatora średniociśnieniowego jest rozprężana do kolumny stabilizującej 8, z której odbiera się pozostałe ilości lekkich węglowodorów C_3 – C_5 . Produkt ciekły z kolumny stabilizacyjnej kieruje się do kolumny destylacyjnej 9, w której rozdziela się na poszczególne frakcje: lekką benzynę, ciężką benzynę, frakcję paliwa do silników odrzutowych lub oleju napędowego. Pozostałość z kolumny destylacyjnej zawraca się ponownie do reaktora jako strumień recyrulatu.

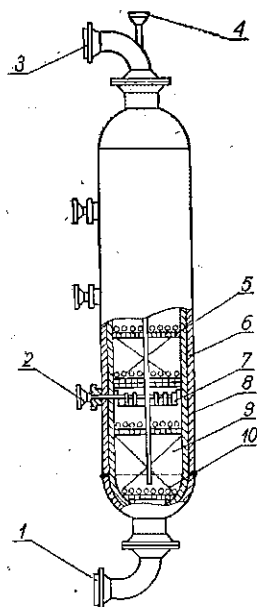
Ilość i jakość frakcji odbieranych jako produkty końcowe oraz ilość i jakość recyrulatu zależą od założeń technologicznych danego procesu. Instalacja jednostopniowego hydrokrakingu może mieć jeden lub kilka reaktorów (najczęściej dwa) w układzie równoległym lub szeregowym.

c. Reaktory instalacji hydrokrakingu

Podstawowym elementem aparatury jest reaktor lub blok reaktorowy składający się z kilku reaktorów pierwszego lub drugiego stopnia w układzie szeregowym lub równoległym. Reaktory pierwszego stopnia

procesu (hydrorafinacji) są najczęściej łączone szeregowo w celu zwiększenia czasu reakcji, a tym samym stopnia hydrorafinacji surowca. Reaktory drugiego stopnia procesu (jeżeli jest ich kilka, jak np. w dużych instalacjach) łączone są zawsze równolegle.

Dobór materiałów konstrukcyjnych i konstrukcja reaktorów dla procesu hydrokrakingu stanowi odrębne i trudne zagadnienie. Reaktor hydrokrakingu jest bowiem naczyniem ciśnieniowym przeznaczonym do pracy pod ciśnieniem wodoru (do 15 MPa) i temp. do 500°C. Musi on mieć zatem odpowiednią wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na korozję wodorową w warunkach reakcji. Uproszczony schemat reaktora hydrokrakingu przedstawiono na rys. V.13. Reaktor stanowi cylindryczny aparat ciśnieniowy z dnami sferycznymi, w których znajduje się doprowadzanie surowców (góra) i odprowadzanie produktów reakcji (dół). Wysokość typowego reaktora hydrokrakingu wynosi 15—20 m¹⁾, średnica wewnętrzna 2—3 m, masa 500—700 t.



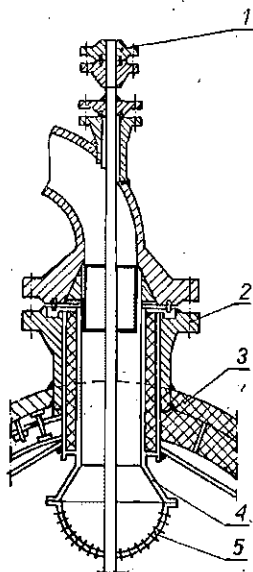
Rys. V.13. Reaktor hydrokrakingu

1 — króciec odprowadzający produkty reakcji z reaktora, 2 — doprowadzenie chłodzącego gazu wodorowego pomiędzy warstwy katalizatora, 3 — króciec doprowadzający surowce do reaktora, 4 — termopary, 5 — półka siatkowa (półka nośna warstwy katalizatora), 6 — korpus reaktora, 7 — dystrybutor chłodzącego gazu wodorowego, 8 — wykładzina wewnętrzna reaktora, 9 — warstwy katalizatora, 10 — kulki ceramiczne na dnie warstwy katalizatora

Wewnątrz reaktora znajduje się kilka (3—5) półek, na których spoczywają warstwy katalizatora. W przestrzeniach między warstwą katalizatora a następną półką znajdują się urządzenia doprowadzające zimny gaz wodorowy będący czynnikiem chłodzącym. Na zewnątrz reaktor

¹⁾ Ze względów ruchowych korzystne są reaktory o większej średnicy, a mniejszej wysokości, gdyż spadek ciśnienia na długości reaktora jest wtedy mały. Ze względów wytrzymałościowych, konstrukcyjnych i wykonawczych znacznie prostsze są jednak reaktory wydłużone (rurowe) charakteryzujące się znaczną wartością stosunku H/D .

jest odbudowany warstwą izolacyjną chroniącą przed stratami ciepła do otoczenia. Na rys. V.14 pokazano typowe rozwiązania króćca doprowadzającego surowce do reaktora.



Rys. V.14. Dystrybutor strumienia surowca i gazu wodorowego u wlotu do reaktora

1 — kieszeń termopary, 2 — króciec doprowadzający, 3 — korpus, 4 — dysza dystrybutora, 5 — perforowana sferyczna powierzchnia dystrybucyjna (zraszacz)

Inne elementy aparatury instalacji hydrokrakingu, jak piece rurowe i wymienniki ciepła, chłodnice, separatory oraz kolumny stabilizacyjne i destylacyjne, są typowymi aparatami stosowanymi powszechnie również w innych instalacjach rafineryjnych.

Konstrukcja i układ aparatów współczesnej instalacji hydrokrakingu destylatów powinny umożliwiać przeróbkę różnego rodzaju surowców — od lekkich aż do ciężkich destylatów próżniowych. Z tego względu układ aparatury w schemacie instalacji powinien być na tyle uniwersalny, aby spełnić te wymagania, nawet jeżeli przy pewnych wariantach procesu hydrokrakingu część urządzeń będzie wyłączona z ruchu. Wyposażenie w aparaturę powinno zapewniać ciągłą bezawaryjną pracę całej instalacji w długich okresach czasu. Z uwagi na fakt, że najczęściej awarii ulegają ciśnieniowe pompy surowcowe oraz sprężarki wodoru i gazu wodorowego, instalacja powinna posiadać rezerwę tych urządzeń.

W starszych rozwiązaniach procesu hydrokrakingu regenerację katalizatora prowadzono po jego wydobyciu z reaktora w oddzielnych urządzeniach. W większości współczesnych instalacji hydrokrakingu regenerację katalizatora prowadzi się „in situ” w reaktorze. Proces regeneracji prowadzi się zwykle pod ciśnieniem 5—7 MPa z użyciem mieszaniny gazu obojętnego i powietrza. W związku z tym oprócz podstawowej aparatury technologicznej instalacje hydrokrakingu zawierają zbiorniki gazu obojętnego oraz sprężarki powietrza. Gaz obojętny w czasie regeneracji spręża się zwykle za pomocą sprężarek wodorowych.

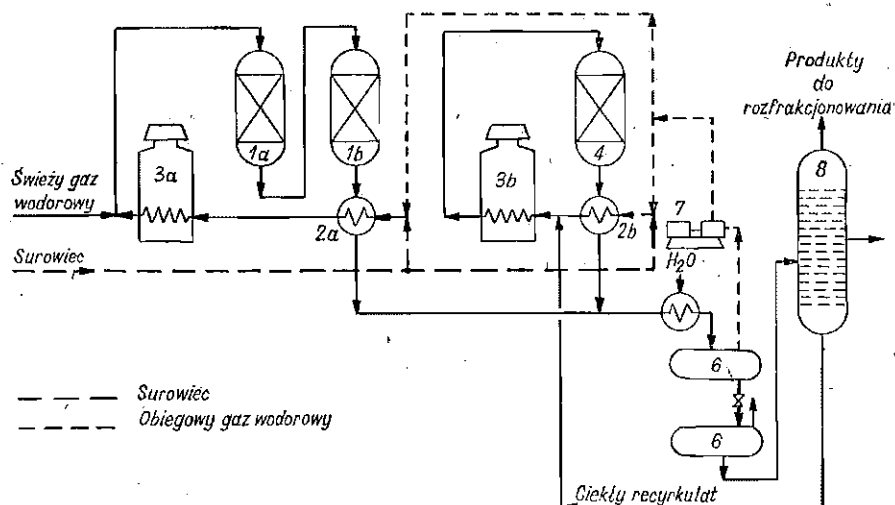
d. Dwustopniowe procesy hydrokrakingu

Najbardziej obecnie popularnymi rozwiązaniami technologicznymi procesu hydrokrakingu są metody dwustopniowe. W metodach tych w pierwszym stopniu reakcji prowadzona jest głęboka hydrorafinacja surowca w celu usunięcia związków siarki i azotu, które stanowią truczyny typowych katalizatorów hydrokrakingu. Produkt ciekły po pierwszym stopniu reakcji kieruje się do reaktora drugiego stopnia, w którym przebiega właściwy proces hydrokrakingu surowca. Dwustopniowe instalacje hydrokrakingu są bardzo uniwersalne, umożliwiają przeróbkę dowolnych destylatów naftowych na dowolne produkty i pozwalają osiągać bardzo duże wydajności pożądaných produktów końcowych. Dwustopniowy hydrokraking stanowi obecnie typowe rozwiązanie technologiczne tego procesu.

Dwustopniowe instalacje hydrokrakingu oferowane przez poszczególnych licencjodawców nie różnią się istotnie pod względami schematu technologicznego i konstrukcji aparatury. Omówimy najbardziej typowe i najczęściej stosowane procesy (technologie) dwustopniowego hydrokrakingu destylatów naftowych.

Technologia Unicracking

Na rysunku V.15 przedstawiono uproszczony schemat dwustopniowej instalacji hydrokrakingu Unicracking firmy Union Oil Co⁴⁵. W rozwiązaniu tym zastosowano dwa szeregowo połączone reaktory pierwszego stop-



Rys. V.15. Uproszczony schemat instalacji dwustopniowego hydrokrakingu Unicracking

1 — reaktory pierwszego stopnia procesu, 2 — wymienniki ciepła, 3 — piece rurowe, 4 — reaktor drugiego stopnia procesu, 5 — chłodnica, 6 — separatory, 7 — sprężarka obiegowego gazu wodorowego, 8 — kolumna rektyfikacyjna

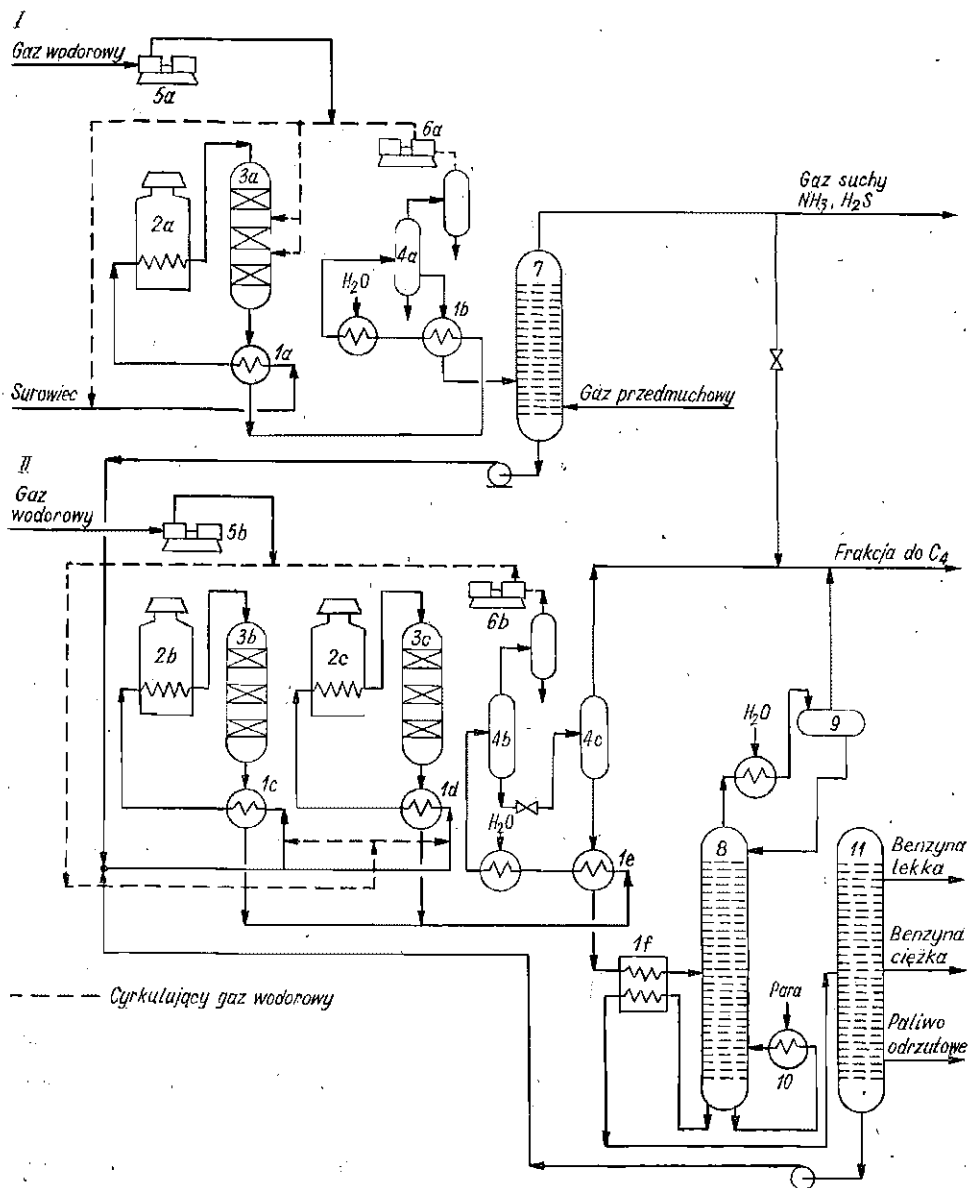
nia procesu. Umożliwia to przeróbkę ciężkich destylatów o dużej zawartości związków azotowych i siarkowych przy zachowaniu mocy przerobowej instalacji na poziomie przepustowości reaktora drugiego stopnia. Jeżeli wielkość lub liczba reaktorów pierwszego stopnia nie jest odpowiednio dobrana w stosunku do przepustowości reaktora drugiego stopnia, to może się zdarzyć, że chcąc przy przeróbce ciężkich surowców uzyskać odpowiedni stopień rafinacji surowca musi się zmniejszyć szybkość objętościową surowca w reaktorze pierwszego stopnia. Nie będzie wtedy w pełni wykorzystana zdolność przerobowa reaktora drugiego stopnia procesu. W pokazanym na rys. V.15 systemie hydrokrakingu Unicracking stosowane jest łączne rozdzielanie produktów z pierwszego i drugiego stopnia procesu. Daje to oczywiście możliwość prowadzenia procesu w warunkach znacznego udziału reakcji hydrokrakingu już w pierwszym jego stopniu.

Technologia Isomax

Na rysunku V.16 przedstawiono schemat najbardziej wszechstronnego systemu hydrokrakingu Isomax firmy Chevron Research Inc⁴⁶. Schemat ten przedstawia rozwiązanie dwustopniowego procesu hydrokrakingu destylatów z połowy lat sześćdziesiątych. Nie przewidziano w nim międzystopniowego rozdziału produktów po pierwszym stopniu procesu. Po pierwszym stopniu procesu prowadzi się jedynie stabilizację produktów, a destylacji poddaje się produkty otrzymywane w drugim stopniu procesu. Takie rozwiązanie jest typowe dla hydrokrakingu lekkich destylatów naftowych prowadzonego w celu otrzymania benzyny i paliw odrzutowych. W przypadku tego typu surowców nie ma potrzeby dopuszczać do zachodzenia reakcji hydrokrakowania już w pierwszym stopniu procesu. Całkowita przemiana surowca możliwa jest w jego drugim stopniu. Aby zapewnić głęboką przemianę surowca, instalacja jest wyposażona w dwa równoległe reaktory drugiego stopnia. Przy przeróbce lekkich surowców szybkość objętościowa w procesie hydrorafinacji może być znacznie większa niż w procesie hydrokrakingu. Taki schemat instalacji jest typowy dla realizacji procesu hydrokrakingu w rafineriach amerykańskich.

Technologia IFP-BASF

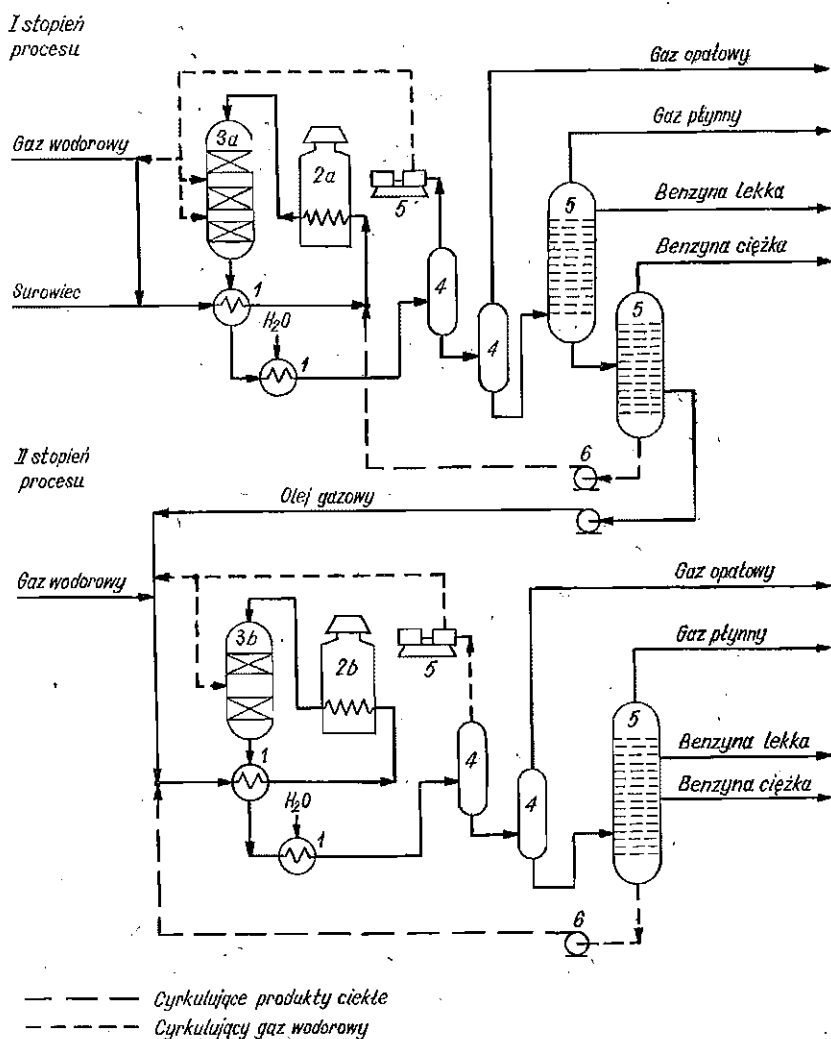
Inne rozwiązanie dwustopniowego hydrokrakingu destylatów stanowi proces IFP-BASF opracowany przez Institut Français du Pétrole oraz Badische Anilin und Soda Fabrik. Schemat tego procesu przedstawiono na rys. V.17. Proces ten jest przeznaczony do hydrokrakingu ciężkich destylatów próżniowych. W pierwszym stopniu procesu zachodzi dość już głęboki hydrokraking surowca połączony z jego głęboką hydrorafinacją. Z tego względu produkty ciekłe po pierwszym stopniu reakcji są rozdzielane w kolumnie destylacyjnej. Z kolumny tej odbiera się frakcje



Rys. V.16. Uproszczony schemat instalacji hydrokrakingu Isomax

1 — wymiennik ciepła, 2 — piec rurowy, 3 — reaktory, 4 — separatory, 5 — sprężarki świeżego gazu wodorowego, 6 — sprężarki cyrkulującego gazu wodorowego, 7 — kolumna przedmuchiwa, 8 — kolumna stabilizacyjna, 9 — oddzielnik, 10 — podgrzewacz, 11 — kolumna frakcjonująca; I — pierwszy stopień procesu, II — drugi stopień procesu

Uwaga. Na schemacie pominięto dla uproszczenia wymienniki ciepła powiązane technologicznie z pracą kolumny 11



Rys. V.17. Uproszczony schemat instalacji hydrokrakingu IFP/BASF
 1 — wymiennik ciepła i chłodnice, 2 — piece rurowe, 3 — reaktory, 4 — separator, 5 — kolumny frakcjonujące, 6 — pompy
 Uwaga. Na schemacie pominięto dla uproszczenia wymienniki ciepła powiązane technologicznie z pracą kolumny 5

benzyny lekkiej i ciężkiej oraz frakcję olejową, która stanowi surowiec dla drugiego stopnia instalacji hydrokrakingu. Pozostałość z tej kolumny destylacyjnej jest zwracana ponownie do reaktora pierwszego stopnia procesu.

Przedstawione wyżej schematy różnych technologii realizacji dwustopniowego procesu hydrokrakingu są najbardziej typowe i najczęściej stosowane. Istnieją ponadto inne warianty rozwiązań schematu technologicznego tego procesu. Są one bądź opisywane w literaturze przedmiotu, bądź stanowią przedmiot opracowań patentowych.

6. HYDROKRAKING DESTYLATÓW UKIERUNKOWANY NA PRODUKCJĘ FRAKCJI BENZYNOWYCH

a. Cel i znaczenie procesu

Znaczna część instalacji hydrokrakingu destylatów w światowym przemyśle rafineryjnym wytwarza jako podstawowy produkt frakcje benzynowe przeznaczone do komponowania benzyn silnikowych. Taki profil produkcji instalacji hydrokrakingu jest szczególnie popularny w amerykańskim przemyśle rafineryjnym, co wynika z dużego w tym kraju zapotrzebowania na benzyny.

Proces hydrokrakingu destylatów naftowych jest jedynym procesem technologicznym, w którym praktycznie dowolne destylaty naftowe można w całości przekształcić we frakcje benzynowe. W dwustopniowym procesie hydrokrakingu, prowadzonym z recyrkulacją ciekłej pozostałości, z każdego destylatu naftowego (zarówno pochodzenia pierwotnego, jak i wtórnego) można uzyskać frakcję benzyny silnikowej $C_5 - 200^\circ C$ z wydajnością ponad 100% obj. w stosunku do surowca. Takich możliwości selektywnej przeróbki dowolnych surowców z tak wysoką wydajnością produktu nie daje żaden z innych procesów rafineryjnych.

W procesie hydrokrakingu prowadzonym przy założeniu całkowitej przemiany surowca na produkty o temperaturze wrzenia niższej od temperatury końca wrzenia benzyn silnikowych można przerabiać destylaty pierwotne atmosferyczne i próżniowe, deasfaltyzaty oraz lekkie i średnie destylaty z procesów wtórnych — oleje recyrkulacyjne z procesu krakingu katalitycznego oraz destylaty z procesu koksowania pozostałości ropnych. Wyjątek stanowią ciężkie destylaty z procesów rozkładowych, charakteryzujące się dużą zawartością węglowodorów aromatycznych. Ich całkowita przeróbka na benzynę jakkolwiek możliwa nie jest opłacalna, z uwagi na konieczność pracy z intensywną recyrkulacją surowca, duże zużycie wodoru oraz znacznie szybszą dezaktywację katalizatora. Z surowców tego typu (ich ilość jest w rafinerii niewielka) uzyskuje się w procesie hydrokrakingu ciężkie frakcje paliwowe oraz frakcje olejów opałowych.

b. Surowce i wydajność produktów

W tabelicy V.11 przedstawiono przykłady wyników procesów hydrokrakingu różnych destylatów naftowych, prowadzonych z ukierunkowaniem na maksymalną wydajność frakcji benzynowych. W pięciu z dziewięciu przedstawionych przykładów proces prowadzono przy założeniu całkowitej przemiany surowca na frakcje benzynowe wrzące poniżej $200^\circ C$ (tj. bez otrzymywania pozostałości $> 205^\circ C$).

W tabelicy V.11 pokazano przykłady wyników przeróbki różnych

Tablica V.11. Przykłady wyników procesów hydrokrakingu różnych destylatów naftowych, prowadzonych z ukierunkowaniem na maksymalną wydajność frakcji benzynowej

Nazwa procesu	Unicracking ¹⁾ jednostopniowy	Unicracking ¹⁾ średni desty- lat próżniowy	Isomax ¹⁾	IFP/BASF ²⁾	Isocracking ¹⁾	Unicracking ¹⁾	Unicracking ¹⁾	Isomax ¹⁾ I stopień	Isomax ¹⁾ II stopień
Charakterystyka jakościowa lub wydajność	destylat atmosferyczny	średni desty- lat próżniowy	destylat próżniowy	destylat próżniowy	destylat próżniowy	destylat próżniowy	olej cyrkula- cyjny z kra- kingu katal.	desalfiryzat	produkt po I stopniu
Właściści surowca	238—321	349—466	350—550	372—550	442—550	383—522	233—377	50% do 540°	218—443
Zakres temperatury wżenia, °C	0,836	0,879	0,920	0,929	0,934	0,922	0,883	0,956	0,919
Gęstość, g/cm ³	0,1	0,20	2,90	2,93	3,15	3,0	0,4	1,0	0,5
Zawartość siarki, % wag.	140	2750	820	920	1200	820	750	6000	1600
Zawartość azotu, ppm									
Wydajność produktów, % wag.									
Gazu C ₁ —C ₄	2,0	3,0	1,83 ¹⁾	1,80 ¹⁾	3,6	3,3	4,0	2,57 ¹⁾	1,2 ¹⁾
Butanów	9,0	11,0	14,5 ¹⁾	12,80 ¹⁾	24,2 ¹⁾	15,6 ¹⁾	14,0 ¹⁾	1,9 ¹⁾	29,2 ¹⁾
Benzyny lekkiej C ₅ —80°C	13,0	17,0	31,7 ¹⁾	22,80	30,2 ¹⁾	31,1 ¹⁾	19,0 ¹⁾	2,6	32,5
Benzyny ciężkiej 80—205°C	49,0	52,0	78,9 ¹⁾	62,80	70,0 ¹⁾	79,7 ¹⁾	50,0 ¹⁾	7,5	79,3
Pozostałość > 205°C	27,9	19,0	—	—	—	—	15,7 ¹⁾	93,9	—
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	85	205	370	365	427	380	265	162	463
Liczba oktanowa otrzymanych frakcji benzynowych:									
C ₁ —80°C	97 ¹⁾	95 ¹⁾	98 ¹⁾	87	98	98 ¹⁾	96 ¹⁾	—	99 ¹⁾
80—205°C	88 ¹⁾	81 ¹⁾	88 ¹⁾	65	81 ¹⁾	78 ¹⁾	81 ¹⁾	—	85 ¹⁾

¹⁾ węglowodory C₁—C₄

¹⁾ węglowodory C₅—C₄

¹⁾ LO benzyny cywilizowanej (0,8 cm³ czterocyliku/dm³)

¹⁾ % ob.

surowców: destylatów atmosferycznych, destylatów próżniowych, lekkich olejów cyrkulacyjnych z krakingu katalitycznego oraz deasfaltyzatu. Destylaty atmosferyczne o zakresie wrzenia 200—350°C mogą być przerabiane w instalacjach jednostopniowych. Inne destylaty próżniowe oraz oleje cyrkulujące z krakingu katalitycznego są przerabiane w instalacjach dwustopniowych.

W dwóch ostatnich kolumnach tabl. V.11 przedstawiono wyniki dwustopniowego hydrokrakingu szczególnie ciężkiego surowca, jakim jest deasfaltyzat z procesu odasfaltowania pozostałości próżniowej. W pierwszej z tych kolumn przedstawiono charakterystykę surowca i wyniki pierwszego (rafinacyjnego) stopnia hydrokrakingu, a w drugiej charakterystykę produktu z pierwszego stopnia, który stanowił surowiec drugiego stopnia procesu, oraz własności produktów po drugim stopniu. Dane te pochodzą z pracy instalacji hydrokrakingu Isomax w amerykańskiej rafinerii w Richmond w Kalifornii. W rafinerii tej pracuje największy na świecie blok instalacji hydrokrakingu destylatów.

Z danych przedstawionych w tabl. V.11 wynika, że praktycznie niezależnie od charakteru surowca (zakresu temp. wrzenia, zawartości siarki i azotu) w warunkach jego całkowitej przemiany można uzyskać wysoką wydajność frakcji benzynowej, tj. 100—110% obj. w stosunku do surowca, co odpowiada 80—85% wag.

c. Zużycie wodoru i katalizatory

Rodzaj surowca poddawanego przeróbce z całkowitą przemianą na frakcje benzynowe ma oczywiście istotny wpływ na wielkość zużycia wodoru. Proces hydrokrakingu destylatów naftowych ukierunkowany na produkcję benzyny jest procesem wodorochłonnym, szczególnie w przypadku przeróbki surowców ciężkich. W przypadku przeróbki destylatów atmosferycznych zużycie wodoru wynosi 200—400 m³/m³, podczas gdy w procesie przeróbki destylatów próżniowych wzrasta ono z reguły do 400—500 m³/m³. W przypadku hydrokrakingu szczególnie ciężkiego surowca, jakim są deasfaltyzaty, zużycie wodoru wynosi ponad 600 m³/m³ surowca.

Proces hydrokrakingu destylatów ukierunkowany na maksymalną wydajność benzyny prowadzi się zawsze z recyrkulacją produktu wrzącego powyżej 200°C. Istotne znaczenie dla wydajności benzyn ma rodzaj katalizatora w drugim stopniu procesu. W celu uzyskania dużego stopnia przemiany surowca na lekką frakcję benzynową konieczne jest zastosowanie katalizatorów o silnych własnościach rozszczepiających. Współcześnie najczęściej stosuje się w tym celu katalizatory niklowe, platynowe lub palladowe, osadzone na nośnikach zawierających kationowe odmiany wysokokrzemowych zeolitów Y.

W obecności katalizatorów niklowych uzyskuje się nieco mniejszą

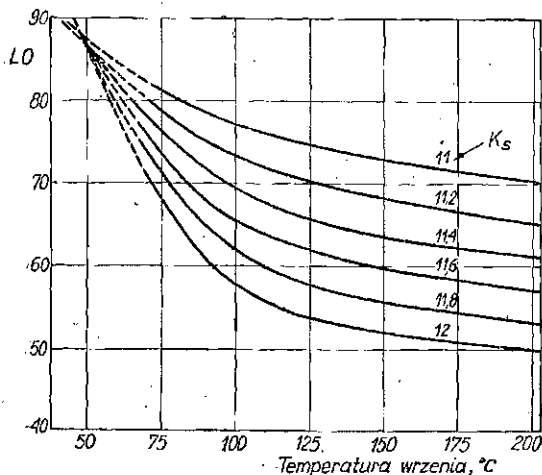
wydajność frakcji benzynowej, lecz ma ona wyższą liczbę oktanową. W obecności katalizatora platynowego (obecnie najczęściej stosowanego) stopień przemiany surowca na frakcje benzynowe jest większy, jednak liczba oktanowa uzyskanej benzyny jest nieco niższa.

d. Jakość otrzymywanych frakcji benzynowych

Jakość benzyn uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu jest bardzo dobra. Benzyny te wykazują bardzo wysoki stopień czystości, nie zawierają węglowodorów olefinowych oraz są praktycznie pozbawione związków siarki. Dzięki temu charakteryzują się one bardzo dużą stabilnością.

Jedynie benzyny z procesu alkilacji węglowodorów C_4 mają wyższe wartości liczby oktanowej od lekkich benzyn uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu. Niemniej jednak liczba oktanowa całej frakcji benzynowej uzyskiwanej w procesie hydrokrakingu jest zbyt niska, aby frakcja ta mogła bezpośrednio stanowić benzynę silnikową o wysokiej liczbie oktanowej (95—100). Dlatego cięższa część frakcji benzynowej z procesu hydrokrakingu musi być poddana procesowi reformingu katalitycznego.

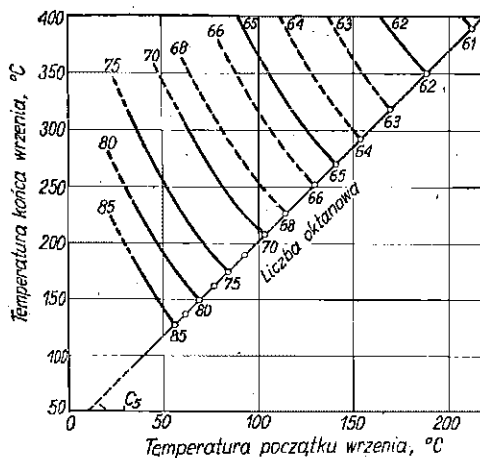
Wartość liczby oktanowej frakcji benzynowej z procesu hydrokrakingu zależy od temperatury wrzenia tej frakcji oraz od charakteru surowca, z którego ją uzyskano. Zależności te ilustruje rys. V.18, opracowany przez W.L. Nelsona⁵¹. Poszczególne krzywe dotyczą benzyn otrzymywanych z surowców o różnych współczynnikach charakterystycznych. Liczba oktanowa frakcji benzynowej maleje zatem wraz ze wzrostem jej temperatury wrzenia tym szybciej, im większa była wartość współczynnika charakterystycznego surowca hydrokrakingu. W zależności od tej



Rys. V.18. Zależność liczby oktanowej od temperatury wrzenia benzyn hydrokrakingowych uzyskanych z surowców o różnych współczynnikach charakterystycznych K_s (LO metodą badawczą bez dodatku czteroetyliku)

wartości, LO otrzymywanej benzyny hydrokrakingowej waha się w granicach 20. Typowe destylaty naftowe charakteryzują się wartością współczynnika K_s równą 11—12, co wpływa niekorzystnie (p. rys. V.18) na wartość liczby oktanowej otrzymywanej benzyny, która przy tym zakresie K_s surowca jest mniejsza od wartości uzyskiwanych w przypadku przeróbki surowców o współczynnikach charakterystycznych mniejszych od 11,5 (surowce aromatyczne).

Bardzo przydatny do oceny liczby oktanowej frakcji benzynowej uzyskiwanej w procesie hydrokrakingu jest wykres również opracowany przez W.L. Nelsona⁶² (rys. V.19). Przedstawia on zależność wartości liczby oktanowej, od temperatury początku i końca wrzenia danej frakcji benzynowej. Wykres odnosi się do benzyn uzyskanych w procesie hydrokrakingu typowego destylatu o współczynniku charakterystycznym 11,4. Korzystając z tego wykresu można ocenić liczbę oktanową danej



Rys. V.19. Zależność liczby oktanowej od początku i końca wrzenia frakcji produktów hydrokrakingu uzyskanej z surowca o współczynniku charakterystycznym 11,4

frakcji w zależności od granic wrzenia, a nie od temperatury wrzenia (jak na rys. V.18). Na przykład frakcja benzyny lekkiej C_5 — 80°C (cała frakcja) będzie miała liczbę oktanową 85 (metoda badawcza, bez dodatku czteroetylku). Natomiast liczba oktanowa frakcji benzyny ciężkiej (80 — 200°C) wynosi tylko ok. 65.

Benzyny uzyskiwane w procesie hydrokrakingu są czułe na dodatek czteroetylku ołowiu. Wzrost liczby oktanowej lekkiej i ciężkiej benzyny hydrokrakingowej uzyskiwany w wyniku dodania czteroetylku zależy od początkowej wartości liczby oktanowej. W przypadku benzyny lekkiej z procesu hydrokrakingu typowego destylatu nie ma potrzeby reformowania, gdyż jej LO wynosi ok. 85. Po etylizacji uzyskuje się zatem wysokooktanowy komponent benzyn handlowych. Natomiast z frakcji benzyny ciężkiej, mającej niższą LO nie można otrzymać metodą ety-

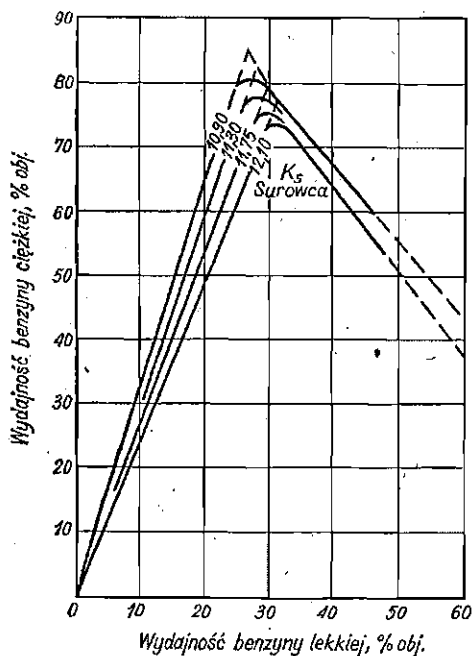
lizacji benzyny charakteryzującej się wysoką liczbą oktanową. Frakcja ta musi być zatem poddana procesowi reformingu katalitycznego.

Z powyższych względów w procesie hydrokrakingu destylatów odbiera się oddzielnie frakcje benzyny lekkiej o zakresie wrzenia $C_5 - 80^\circ C$ i benzyny ciężkiej $80 - 205^\circ C$. Pierwsza frakcja jest bezpośrednio wykorzystywana jako komponent wysokooktanowej benzyny silnikowej, druga jest kierowana do instalacji reformingu. Jedynie w przypadku gdy rafineria wytwarza benzyny niskooktanowe (LÖ 76—80), obie frakcje benzynowe mogą być bezpośrednio stosowane jako benzyny silnikowe. Taka sytuacja jest jednak wyjątkowa, gdyż obecnie zapotrzebowanie na benzyny niskooktanowe jest znikome.

e. Wydajność benzyny lekkiej i ciężkiej

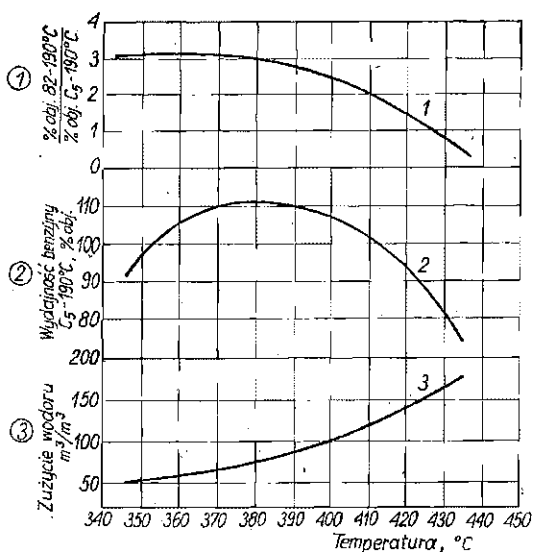
Wydajność frakcji benzyny lekkiej w procesie hydrokrakingu destylatów, prowadzonym z założeniem głębokiej przemiany surowca na benzynę, jest ograniczona i zwykle około trzykrotnie mniejsza od wydajności frakcji benzyny ciężkiej mającej mniejszą liczbę oktanową.

Na rysunku V.20 pokazano zależność wydajności benzyny ciężkiej od wydajności benzyny lekkiej w procesie hydrokrakingu surowców o różnych wartościach współczynników charakterystycznych⁵³. Jak wynika z rysunku, w warunkach maksymalnej wydajności całej frakcji benzynowej ($C_5 - 205^\circ C$) w punktach maksimum krzywej uzyskuje się



Rys. V.20. Zależność wydajności benzyny ciężkiej ($80-204^\circ C$) od wydajności benzyny lekkiej ($C_5 - 80^\circ C$) w produktach hydrokrakingu surowców o różnych wartościach współczynników charakterystycznych

25—35% benzyny lekkiej oraz 70—80% benzyny ciężkiej. Gdyby proces hydrokrakingu prowadzono w warunkach umożliwiających uzyskanie większej wydajności benzyny lekkiej (powyżej 30%), to wskutek głębszej przemiany surowca nastąpiłby znaczny wzrost wydajności węglowodorów gazowych C_1 — C_4 w produktach reakcji i zmniejszenie wydajności całej frakcji benzynowej C_5 — 190°C. Ilustruje to rys. V.21. Pokazane są na nim zależności stosunku wydajności benzyny ciężkiej do lekkiej, wydajności całej frakcji benzynowej oraz zużycia wodoru od głębokości procesu hydrokrakingu, która wyrażona jest temperaturą reakcji⁵⁴. Prowadząc np. proces hydrokrakingu w temp. 430°C można zmniejszyć wartość stosunku wydajności benzyny ciężkiej do lekkiej z ok. 3 do 1. Pociąga to jednak za sobą zmniejszenie wydajności całej frakcji benzyno-

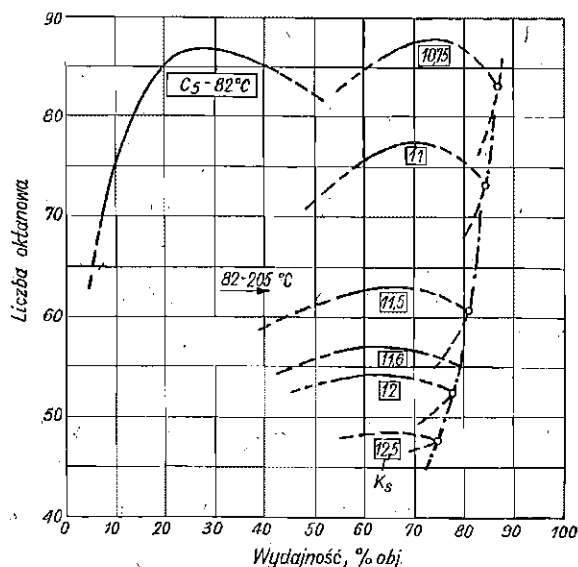


Rys. V.21. Zależność wydajności benzyny lekkiej (C_5 — 80°C), stosunku benzyny ciężkiej do benzyny lekkiej (82 — 190°C) do temperatury reakcji w procesie hydrokrakingu destylatu próżniowego

wej ze 110 do ok. 80% obj. przy jednoczesnym znacznym wzroście zużycia wodoru. W tym przypadku w stosunku do typowych (optymalnych) warunków hydrokrakingu wydajność benzyny lekkiej wzrasta o 20% (z 30 do 50% obj.), a wydajność niskooktanowej benzyny ciężkiej pozostaje wciąż znaczna (50% obj.). Taki wariant prowadzenia hydrokrakingu jest niekorzystny. Ponadto chcąc prowadzić proces hydrokrakingu z wyższą wydajnością benzyny lekkiej, trzeba pamiętać, że jej liczba oktanowa jest wtedy nieco niższa od liczby oktanowej tej frakcji uzyskanej w warunkach optymalnych.

Zależność liczby oktanowej od wydajności frakcji benzyny lekkiej i ciężkiej przedstawiono na rys. V.22. Na rysunku tym zależność liczby oktanowej benzyny ciężkiej (82—204°C) przedstawiono dla przypadków benzyn uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu destylatów charaktery-

zujących się różnymi wartościami współczynników charakterystycznych surowca (K_s). Zależność liczby oktanowej benzyny lekkiej od tego współczynnika jest mała i z tego względu benzyny tej dotyczy na rys. V.22 tylko jedna krzywa.



Rys. V.22. Zależność wartości liczby oktanowej benzyny lekkiej i ciężkiej od wydajności tych produktów w procesie hydrokrakingu destylatów naftowych o różnych wartościach współczynników charakterystycznych (LO metodą badawczą bez dodatku czteroetylku)⁶³

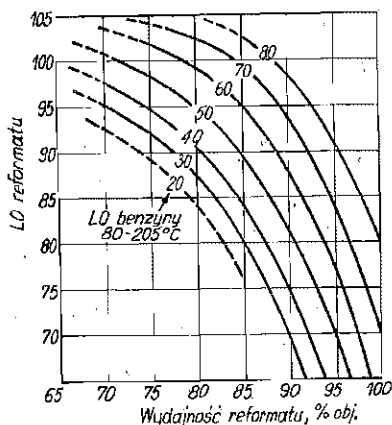
Analizując zależności przedstawione na rys. V.21 i V.22, można wyprowadzić oczywisty wniosek, że optymalna wydajność benzyny lekkiej w procesie hydrokrakingu ukierunkowanym na produkcję benzyn nie może być większa od 30—35% obj. Resztę produktu stanowi przede wszystkim frakcja benzyny ciężkiej, którą należy poddać reformingowi w celu zwiększenia jej liczby oktanowej.

f. Reformowanie ciężkiej benzyny hydrokrakingowej

Wydajność benzyny ciężkiej (80—205°C) w procesie hydrokrakingu wynosi 70—80% obj. w stosunku do surowca. Przy założeniu produkcji benzyny wysokooktanowej konieczna jest zatem współpraca instalacji hydrokrakingu z instalacją reformingu, której moc przerobowa powinna wynosić 70—80% mocy przerobowej instalacji hydrokrakingu. Tak więc praca instalacji hydrokrakingu z maksymalną wydajnością benzyny pociąga zwykle za sobą konieczność budowy w rafinerii dodatkowych instalacji reformingu katalitycznego.

Benzyna ciężka z procesu hydrokrakingu stanowi bardzo dobry surowiec dla reformingu. Benzyna ta bogata jest w węglowodory cyklo-

parafinowe (40—55%) oraz zawiera 10—30% pochodnych benzenu, ponadto jest ona pozbawiona związków siarki, azotu oraz metali. Z uwagi na jej stosunkowo wysoką liczbę oktanową proces reformingu może być prowadzony w łagodnych warunkach, co zapewnia wysoką wydajność reformatu. Na rys. V.23 pokazano zależność liczby oktanowej reformatu od jego wydajności w procesie reformingu benzyny ciężkiej (80—205°C) pochodzącej z procesu hydrokrakingu⁵⁵. Wystarczające jest zwykle uzyskanie w procesie reformingu reformatu o liczbie oktanowej ok. 92. Taki reformat po etylizacji (0,8 cm³ czteroetylku/dm³) ma liczbę oktanową ok.



Rys. V.23. Zależność liczby oktanowej reformatu od wydajności reformatu w procesie reformingu benzyny ciężkiej pochodzącej z procesu hydrokrakingu destylatów dla różnych wartości liczby oktanowej benzyny ciężkiej przed reformowaniem (LO benzyny metoda badawcza bez dodatku czteroetylku)

98. Reformat o tej wartości liczby oktanowej można otrzymać z wydajnością 90% z ciężkiej benzyny hydrokrakingowej mającej LO = 65. Jeśli benzyna ta ma większą liczbę oktanową (jest to możliwe w przypadku hydrokrakingu surowców o mniejszej od 11,5 wartościach współczynników charakterystycznych), to wydajność reformatu dochodzi do 95%.

Gaz wodorowy uzyskiwany w procesie reformingu ciężkiej benzyny z procesu hydrokrakingu jest bardzo bogaty w wodór (90—97% obj.), a tym samym nadaje się doskonale do wykorzystania w procesie hydrokrakingu. Umożliwia to zmniejszenie zużycia wodoru wytwarzanego w wytwórni wodoru.

g. Wydajność produktów ubocznych

W procesie hydrokrakingu destylatów naftowych, prowadzonym z założeniem przemiany surowca w benzynę, jedynymi produktami ubocznymi są węglowodory gazowe C₁—C₄ oraz siarkowodór i amoniak. Wydajność gazów węglowodorowych w stosunku do surowca wynosi 11—17% wag., w tym 1—4% wag. metanu i etanu oraz 10—13% wag. propanu i butanów. Zawartość NH₃ i H₂S w gazach poreakcyjnych hydrokrakingu odpowiada zawartości siarki i azotu w przerabianym surowcu.

Wydażność gazów węglowodorowych w typowym procesie hydrokrakingu destylatów naftowych prowadzonym z maksymalną wydajnością benzyny można w przybliżeniu ocenić na podstawie zależności podanych przez W.L. Nelsona⁵⁴.

$$\% \text{ wag. } C_1 - C_3 = 1 + 0,1 \cdot (\% \text{ obj. } C_4)$$

$$\% \text{ obj. } C_4 = 0,563 \cdot (\% \text{ obj. frakcji } C_5 - 80^\circ\text{C})$$

$$\% \text{ obj. } i - C_4 = 0,377 \cdot (\% \text{ obj. frakcji } C_5 - 80^\circ\text{C})$$

Wydażność węglowodorów $C_1 - C_4$ w typowych warunkach hydrokrakingu destylatów jest następująca:

metan	1,0 — 1,1% wag.	3,3 — 3,6% obj.
etan	3,1 — 3,4% wag.	5,4 — 5,9% obj.
propan	23,7 — 25,3% wag.	28,1 — 29,6% obj.
izobutan	47,5 — 46,2% wag.	41,5 — 40,9% obj.
n-butan	24,7 — 24,0% wag.	20,7 — 20,8% obj.

Wartości z podanych zakresów dotyczą odpowiednio wydajności otrzymywanych przy przeróbce surowców charakteryzujących się gęstościami z zakresu 0,966—0,876 g/cm³.

Gaz zawierający węglowodory $C_1 - C_4$ rozdziela się zwykle na frakcję $C_1 - C_3$ oraz gaz zawierający butany. Gaz butanowy jest bogaty w izobutan (ok. 65% obj.). Może on być wykorzystywany jako surowiec petrochemiczny. Duża zawartość izobutanu powoduje, że gaz ten jest bardzo przydatny w procesie alkilowania gazów pochodzących z procesu krakingu katalitycznego, prowadzonym w celu otrzymania wysokooktanowej benzyny alkilacyjnej.

Przytoczone wyżej dane dotyczące wydajności gazów węglowodorowych w procesie hydrokrakingu destylatów naftowych ukierunkowanych na produkcję benzyny należy traktować jako wartości orientacyjne. W zależności od rodzaju surowca, katalizatora i parametrów procesu różnica w zawartości poszczególnych składników w mieszaninie po reakcyjnej mogą być znaczne (do 30% w stosunku do podanych wyżej wartości).

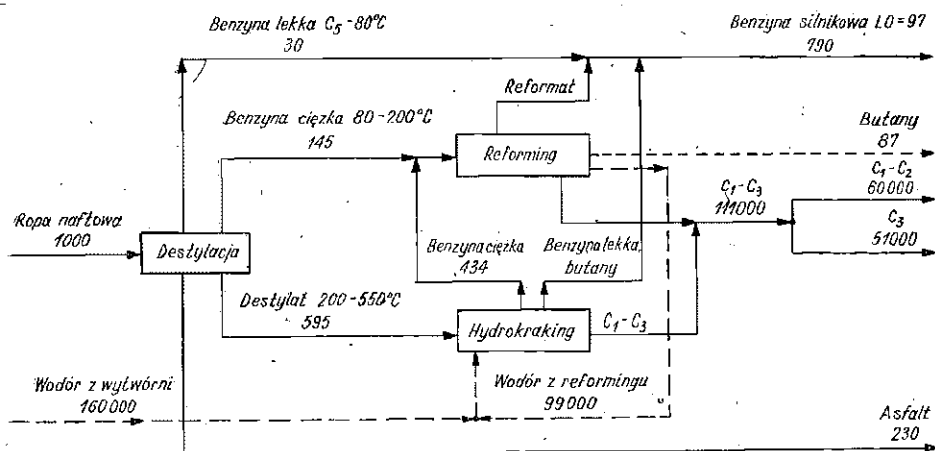
h. Zastosowanie procesu w schematach rafinerii

Proces hydrokrakingu destylatów naftowych prowadzony z założeniem maksymalnej przeróbki surowca na frakcje benzynowe może być wykorzystany w każdej rafinerii jako uzupełnienie instalacji krakingu katalitycznego. Umożliwia on bowiem przemianę w benzyny tych destylatów naftowych, które z różnych względów nie mogą być przerabiane w instalacji krakingu katalitycznego. Tym samym hydrokraking umożliwia w tym wariantcie uzyskanie większej wydajności benzyny liczonej na przerobioną ropę naftową.

W przypadku małych rafinerii o niewielkiej zdolności przerobowej zastosowanie procesu hydrokrakingu może umożliwić głęboką przerób-

kę ropy naftowej do benzyny silnikowej jako podstawowego produktu, bez konieczności stosowania procesu krakingu katalitycznego. Jest to korzystne, gdyż w małych rafineriach trzeba byłoby budować instalacje krakingu katalitycznego o małej mocy przerobowej, co jest nieopłacalne. W małej rafinerii destylaty olejowe mogą być zatem kierowane do instalacji hydrokrakingu, której moc przerobowa jest ograniczona ze względów technicznych i ekonomicznych, ale w przypadku małej zdolności przerobowej rafinerii całkowicie jeszcze wystarczająca na to, aby przerobić na benzynę wszystkie otrzymywane w tej rafinerii destylaty olejowe.

Na rysunku V.24 przedstawiono schemat przeróbki 1 mln m³/r ropy naftowej oraz bilans podstawowych strumieni produktów, przy założeniu maksymalnej wydajności wysokooktanowej benzyny silnikowej o liczbie oktanowej 97 (wartość liczby oktanowej benzyny etylizowanej). W omawianym przypadku schemat przeróbki ropy naftowej obejmuje tylko trzy instalacje przerobcze: destylację atmosferyczno-próżniową ropy naftowej, hydrokraking destylatów oraz reforming katalityczny ben-



Rys. V.24. Schemat przeróbki 1 mln m³/r ropy naftowej prowadzonej z założeniem uzyskania maksymalnej ilości benzyny z udziałem procesu hydrokrakingu destylatów (ropa naftowa zawiera 2,3% siarki, 17% frakcji benzynowej i 23% pozostałości próżniowej). Ilości podano w tys. m³/r

zyn ciężkich. Założeniem schematu jest destylacja ropy naftowej, w wyniku której uzyskuje się frakcje benzynowe, destylat olejowy oraz pozostałość próżniową. Cały destylat wrzący powyżej temperatury końca wrzenia benzyny poddaje się hydrokrakingowi prowadzonemu z maksymalną wydajnością benzyny. Frakcja benzyny ciężkiej (80—200°C) z procesu hydrokrakingu oraz z destylacji ropy naftowej jest poddawana reformingowi. W wyniku takiej przeróbki uzyskuje się wysokooktanową (LO = 97) benzynę silnikową z wydajnością wynoszącą prawie 80% obj.

w stosunku do przerobionej ropy naftowej. Wykorzystując wodór z procesu reformingu jako gaz wodorowy w procesie hydrokrakingu zmniejsza się zapotrzebowanie na wodór z zewnętrznego źródła do ok. 160 mln m^3/r . Moc instalacji hydrokrakingu powinna wynosić ok. 0,6 mln m^3/r , a reformingu ok. 0,7 mln m^3/r . Taki wariant przeróbki ropy naftowej z zastosowaniem procesu hydrokrakingu umożliwia uzyskanie w rafineriach o małej mocy przerobowej bardzo wysokiej wydajności frakcji benzynowej w stosunku do przerobionej ropy naftowej.

7. HYDROKRAGING DESTYLATÓW UKIERUNKOWANY NA PRODUKCJĘ PALIW ODRZUTOWYCH

a. Cel i znaczenie procesu

Zapotrzebowanie na paliwa do lotniczych silników odrzutowych, zarówno dla lotnictwa cywilnego jak i wojskowego, jest duże i stale wzrasta. Z tego względu wiele instalacji hydrokrakingu w rafineriach wykorzystuje się do przeróbki destylatów naftowych, ukierunkowanej na maksymalną wydajność frakcji paliwa do tych silników.

Paliwa odrzutowe stanowią destylaty naftowe wrzące w zakresie temperatur od 150 do 250 lub 280°C. Dobre jakościowo paliwo odrzutowe powinno się charakteryzować wysokim stopniem rafinacji oraz możliwie małą zawartością węglowodorów aromatycznych. Nie powinno ono zatem zawierać związków siarki (szczególnie merkaptanów) oraz węglowodorów nienasyconych: olefin i dienów. Zawartość węglowodorów aromatycznych (pogarszają one charakterystykę spalania paliwa) nie powinna przekraczać 20—22%. Odpowiada to normatywnej wartości wysokości niekopącego płomienia (nie mniej niż 20—25 mm).

Szczególnie pożądanymi składnikami paliw odrzutowych są węglowodory naftenowe, zwłaszcza dwupierścieniowe pochodne dekaliny. Duża zawartość naftenów wpływa korzystnie na charakterystykę spalania paliwa oraz zwiększa jego wartość opałową, a tym samym i moc uzyskiwaną z jednostkowej ilości paliwa w czasie pracy silnika.

Uzyskanie wysoko jakościowego paliwa odrzutowego bezpośrednio z ropy naftowej lub destylatów pochodzących z procesu krakingu katalitycznego nie jest możliwe. Destylaty te wymagają bowiem zawsze uprzedniej starannej hydrrafinacji, która często musi być prowadzona w warunkach umożliwiających uwodornienie nadmiernych ilości węglowodorów aromatycznych.

W procesie hydrokrakingu można otrzymać paliwa odrzutowe o wysokiej jakości praktycznie ze wszystkich destylatów naftowych. Najczęściej jednak jako surowce stosuje się destylaty pierwotne pochodzące

z procesu destylacji ropy naftowej. Przeróbka destylatów wtórnych pochodzących z procesów rozkładowych (np. olejów cyrkulacyjnych z procesu krakingu katalitycznego) jakkolwiek możliwa, nie jest zalecana. Destylaty te zawierają bowiem zwykle znaczne ilości węglowodorów aromatycznych, których całkowite uwodornienie do węglowodorów naftenowych wiąże się ze znacznym zużyciem wodoru. Bardziej celowa jest natomiast przeróbka destylatów wtórnych w procesie hydrokrakingu, prowadzonym w celu uzyskania maksymalnej wydajności benzyn (p. V.6) gdyż nie ma wtedy potrzeby głębokiego uwodornienia węglowodorów aromatycznych, które bardzo korzystnie wpływają na jakość (LO) otrzymywanych frakcji benzynowych.

Proces hydrokrakingu destylatów prowadzony w celu uzyskania maksymalnej wydajności paliwa odrzutowego można zrealizować w warunkach łagodniejszych od warunków procesu hydrokrakingu destylatów ukierunkowanego na otrzymanie benzyn. Wynika to z faktu, że składniki tego paliwa mają znacznie większą masę cząsteczkową od masy cząsteczkowej składników benzyny.

Bardzo korzystne jest stosowanie w tym procesie katalizatorów o silniejszej funkcji uwodorniającej w porównaniu z katalizatorami stosowanymi w procesie hydrokrakingu destylatów do benzyny. Katalizatory tego typu umożliwiają głębokie uwodornienie węglowodorów aromatycznych, co wpływa korzystnie na jakość uzyskiwanego produktu.

b. Surowce i wydajność produktów

Lekkie destylaty naftowe o małej zawartości związków siarki i azotu mogą być przerabiane do paliw odrzutowych w jednostopniowych instalacjach hydrokrakingu. Z uwagi na żywotność katalizatora i jakość produktu przeróbka ciężkich destylatów próżniowych lub szerokiej frakcji destylatów naftowych jest natomiast bardziej efektywna w instalacjach dwustopniowych.

W zależności od rodzaju surowca i warunków procesu wydajność frakcji paliwa odrzutowego uzyskiwanego w procesie hydrokrakingu wynosi 60—80%. Ponadto powstają zawsze pewne ilości benzyny lekkiej i ciężkiej. Wydajność lekkiej frakcji benzynowej w warunkach typowych wynosi 15—20, a nawet do 25% wag. w stosunku do surowca (w zależności od jego rodzaju). Benzyna ta ma wysoką liczbę oktanową.

W warunkach typowych dla hydrokrakingu destylatów do paliw odrzutowych wytwarza się również benzynę ciężką (80—200°C). Otrzymuje się ją zwykle w ilości 20—30% obj. w stosunku do surowca i kieruje w większości przypadków do procesu reformingu katalitycznego.

Wydajność węglowodorów gazowych jest mniejsza od wydajności gazów węglowodorowych w procesie hydrokrakingu destylatów ukierunkowanym na produkcję benzyny. Jest to zrozumiałe, gdyż hydrokraking

do paliw odrzutowych prowadzi się w łagodniejszych warunkach z mniej głęboką przemianą surowca. Wydajność metanu, etanu i propanu wynosi z tego względu 1—4,5% wag., a wydajność butanów ok. 10% obj. w stosunku do surowca. Skład gazów węglowodorowych jest podobny jak w przypadku gazów uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu prowadzonego z maksymalną wydajnością benzyny.

Łączna wydajność ciekłych produktów hydrokrakingu (butan i frakcje cięższe od C₄) wynosi około 125% obj. w stosunku do surowca poddanego przeróbce.

c. Jakość otrzymywanych paliw odrzutowych

Paliwa odrzutowe uzyskiwane w procesie hydrokrakingu mają bardzo wysoką jakość. Zawartość węglowodorów aromatycznych wynosi w nich ok. 10% wag. jest więc znacznie mniejsza od wymagań normatywnych. Ponadto węglowodory te to głównie pochodne benzenu; paliwo to nie zawiera natomiast skondensowanych węglowodorów aromatycznych, które są szczególnie niepożądane, a znajdują się zwykle w określonych ilościach w paliwach odrzutowych innego pochodzenia.

Paliwa odrzutowe uzyskiwane w procesie hydrokrakingu nie zawierają związków siarki, charakteryzują się one bardzo wysokim stopniem rafinacji. Z powodu dobrej jakości paliwa te stanowią gotowy produkt nie wymagający żadnych zabiegów uszlachetniających. Mogą one być bezpośrednio stosowane jako paliwo lotnicze lub jako składnik polepszający jakość komponowanych paliw odrzutowych.

Instalacja hydrokrakingu w rafinerii może być wykorzystana również do poprawy jakości paliw odrzutowych pochodzących z destylacji ropy naftowej lub z procesu krakingu katalitycznego. Prowadząc proces hydrokrakingu tych surowców w łagodnych warunkach sprzyjających reakcji uwodornienia, można uzyskiwać z wysoką wydajnością produkty, których własności jako paliwa odrzutowego są znacznie lepsze od własności frakcji wyjściowych. W ten sposób można uzyskiwać paliwa odrzutowe nawet z frakcji o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych, chociaż w tym przypadku zużycie wodoru jest znacznie większe. Proces łagodnego hydrokrakingu pierwotnych frakcji paliwa odrzutowego biegnie praktycznie bez powstawania węglowodorów gazowych, a wydajność produktów wynosi nieco ponad 100% obj. w stosunku do surowca.

W tablicy V.12 przedstawiono wyniki łagodnego hydrokrakingu frakcji paliwa odrzutowego pochodzącego z destylacji ropy naftowej oraz wysokoaromatycznej frakcji o podobnym zakresie wrzenia z procesu krakingu katalitycznego⁵⁷. W wyniku łagodnego hydrokrakingu następuje pożądanе uwodornienie węglowodorów aromatycznych oraz

Tablica V.12. Wyniki łagodnego hydrokrakingu frakcji 150-250°C z DRW i z krakingu katalitycznego

Charakterystyka	Destylat z DRW ropy		Destylat z krakingu katalitycznego	
	surowiec	produkt hydrokrakingu	surowiec	produkt hydrokrakingu
Gęstość, g/cm ³	0,8448	0,8299	0,8871	0,8294
Zakres temp. wrzenia, °C	163—273	161—274	162—270	157—271
Zawartość węglowodorów aromatycznych, % obj.	20,0	3,0	70,0	5,0
Zawartość siarki, ppm	3500	5	5600	5
Wysokość niekopcącego płomienia, mm	17,0	27,0	7,1	25
Temperatura krzepnięcia, °C	—57	—57	—64	—65
Temperatura zapłonu, °C	52	51	47	46
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	—	74	—	312

uwodornienie związków siarki. Jak wynika z danych tabl. V.12, uzyskane produkty stanowią paliwo odrzutowe o bardzo dobrej jakości, podobnej do jakości tych paliw otrzymywanych w typowych warunkach hydrokrakingu destylatów olejowych.

d. Zastosowanie procesu w schemacie rafinerii

Według danych amerykańskich⁵⁷ stosując proces hydrokrakingu destylatów naftowych ukierunkowanych na maksymalną wydajność paliwa odrzutowego oraz proces łagodnego hydrokrakingu pierwotnej frakcji paliwa odrzutowego (uzyskanej z DRW) można z ropy naftowej zawierającej 72% obj. destylatów (atmosferycznych i próżniowych) otrzymać 60% obj. wysokojakościowego paliwa odrzutowego.

W najbardziej typowym schemacie przeróbki ropy prowadzonej z założeniem maksymalnej wydajności frakcji paliwa odrzutowego hydrokraking jest jedynym procesem rozkładowym. Podobnie jak w przypadku produkcji maksymalnej ilości benzyny (rys. V.24) schemat taki może być realizowany w małej rafinerii, umożliwiając uzyskanie wysokiej wydajności najbardziej cennych frakcji paliwowych: benzyny i paliwa odrzutowego. Obejmuje on zwykle cztery instalacje: destylację rurowo-wieżową (np. 1 mln m³/r), hydrokraking destylatów (ok. 0,4 mln m³/r), reforming katalityczny (ok. 0,6 mln m³/r) oraz oddzielną instalację hydrorefinacji (ok. 0,3 mln m³/r) frakcji paliwa odrzutowego z procesu destylacji ropy naftowej. Ropa naftowa jest rozdestylowywana np. na frakcje benzyny lekkiej C₅ — 80°C (30% obj.), benzyny ciężkiej 80—150°C (7% obj.), frakcję 150—280°C (26% obj.), destylat atmosferyczny i próżniowy o zakresie temp. wrzenia 280—540°C (ok. 41% obj.) oraz pozostałość próżniową (23% obj.). Destylat 280—540°C kieruje się do instalacji hydrokrakingu, gdzie przerabia się go w warunkach umożliwiających uzyskanie maksymalnej wydajności frakcji paliwa odrzutowego. Frakcja ben-

zyny ciężkiej o zakresie temp. wrzenia 80—150°C z destylacji oraz z procesu hydrokrakingu poddawana jest reformowaniu, a reformat łączy się z frakcją benzyny lekkiej z destylacji i z procesu hydrokrakingu. Łączna wydajność uzyskiwanej benzyny wynosi ok. 19% w stosunku do przerabianej ropy.

Destylat 150—280°C z ropy naftowej poddaje się hydrrafinacji w celu usunięcia związków siarki oraz w celu częściowego uwodornienia węglowodorów aromatycznych. Hydrrafinat łączy się z frakcją 150—250°C z procesu hydrokrakingu. Łącznie uzyskuje się ponad 62% obj. (w stosunku do ropy naftowej) wysokojakościowego paliwa odrzutowego.

e. Procesy wodorowe w produkcji paliw odrzutowych

W produkcji paliw odrzutowych zarówno hydrokraking, jak i hydrrafinacja odpowiednich frakcji są technologiami o kluczowym znaczeniu. W schematach wytwarzania tych paliw istotną rolę odgrywa często również i proces uwodorniania frakcji aromatycznych. Wymienione procesy wodorowe (hydrokraking, hydrrafinacja, uwodornienie) są stosowane w różnych wariantach produkcji paliw odrzutowych w powiązaniu z procesami krakingu katalitycznego, reformingu, ekstrakcji rozpuszczalnikowej i adsorpcji. Warianty te opracowano i realizuje się w praktyce przemysłowej w celu produkowania różnych wysokojakościowych (odaromatyzowanych) paliw odrzutowych¹⁾.

Dla przykładu podane zostanie kilka schematów ideowych²⁾ ogólnie prezentujących miejsce i rolę procesów wodorowych w produkcji paliw odrzutowych. Na rys. V.25a uwidoczniony jest schemat ograniczony do strumieni i procesów liczących się w produkcji paliw odrzutowych (komponowanie hydrrafinowanej nafty z odpowiednią frakcją wydzieloną z produktów hydrokrakingu destylatu średniego otrzymywanego z DRW). W celu polepszenia własności energetycznych produkowanego paliwa odrzutowego można zastosować schemat przedstawiony na rys. V.25b, w którym hydrokraking jest powiązany z reformingiem i ekstrakcyjnym usunięciem węglowodorów aromatycznych z reformatu (np. za pomocą glikolu dwuetylenowego). Reformowaniu poddaje się naftę z DRW zmieszaną z częścią odpowiedniej frakcji wydzielonej z oleju napędowego stanowiącego produkt hydrokrakingu. Reszta tej frakcji stanowi komponent paliwa odrzutowego (jest to mieszanina z ekstrakcyjnie odaromatyzowa-

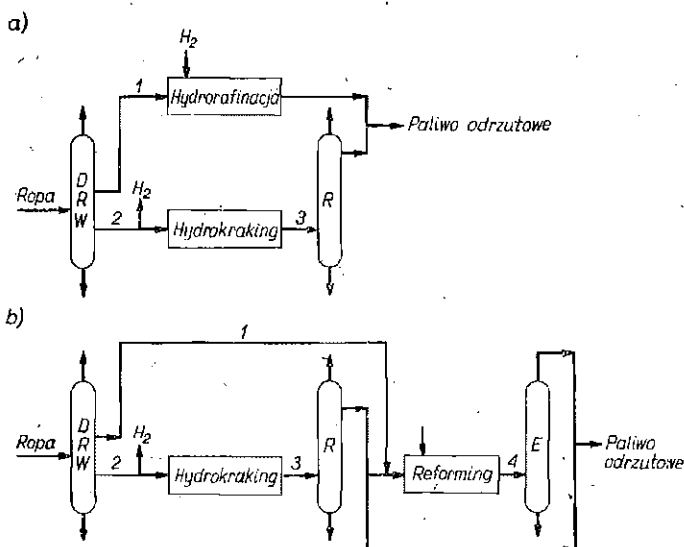
¹⁾ W przemyśle rafineryjnym wielu krajów produkuje się np. odaromatyzowane paliwa odrzutowe typu JP-X. Ich charakterystyka jakościowa jest następująca:

Zakres temp. wrzenia 218 — 315°C lub 260 — 315°C

Ciepło spalania ok. 43 000 kJ/kg

Temp. początku krystalizacji poniżej -50°C

²⁾ Schematy te zostaną omówione w oparciu o monografię⁵⁰.



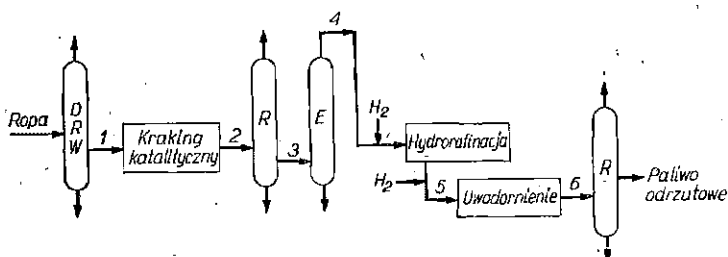
Rys. V.25. Schematy ideowe produkcji paliw odrzutowych z kluczową rolą procesu hydrokrakingu

1 — nafta z DRW, 2 — olej napędowy z DRW, 3 — hydrogenizat z hydrokrakingu, 4 — reformat

R — rektyfikacja, E — ekstrakcja

nym reformatem). Paliwo tak otrzymane zawiera do 5% węglowodorów aromatycznych i tylko 0,002% siarki.

W omówionych dwóch schematach ideowych produkcji paliw odrzutowych charakterystyczna jest kluczowa rola procesu hydrokrakingu. Interesujący i mający duże perspektywy jest również wariant, w którym zamiast hydrokrakingu występuje katalityczny kraking frakcji 300—500°C (rys. V.26). Olej napędowy z tego procesu frakcjonuje się w celu wydzielenia frakcji ciężkiej, z której wydziela się ekstrakt bogaty w węglowodory aromatyczne (ekstrakcja furfurolem lub ciekłym SO₂). Następnymi etapami są procesy wodorowe: hydrotorafinacja i uwodornienie.



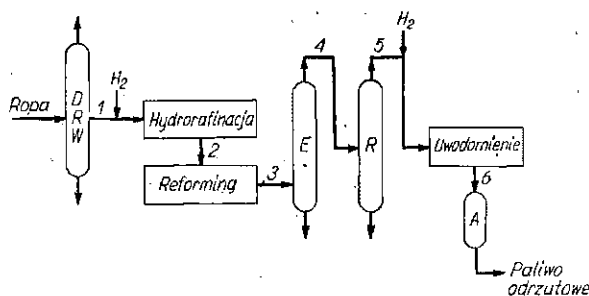
Rys. V.26. Schemat ideowy produkcji paliw odrzutowych z włączeniem procesu krakingu katalitycznego

1 — olej napędowy z DRW, 2 — olej napędowy z krakingu katalitycznego, 3 — ciężki olej napędowy, 4 — ekstrakt bogaty w węglowodory aromatyczne, 5 — frakcja aromatyczna po hydrotorafinacji, 6 — hydrogenizat

R — rektyfikacja, E — ekstrakcja

nie frakcji aromatycznej (ekstraktu). Hydrorafinacja jest nieodzowna, gdyż frakcja ta zawiera zwykle 0,25—2,5‰ siarki, 0,03—0,3 azotu i 0,25—0,5‰ tlenu. Hydrorafinowaną frakcję węglowodorów aromatycznych poddaje się uwodornieniu (katalizator niklowy, 260°C, 14 MPa). Resztki węglowodorów aromatycznych zawarte w hydrogenizacie można ewentualnie usunąć metodą chromatografii na żelu krzemionkowym. Wysokoenergetyczne paliwo odrzutowe wydziela się przez frakcjonowanie hydrogenizatu.

Wysokoenergetycznym paliwem odrzutowym mogą być również produkty naftowe o dużej zawartości węglowodorów izoparafinowych, otrzymywane wg schematu przedstawionego na rys. V.27. Surowcem reformingu są tu frakcje nafty z DRW zawierające 30—50‰ węglowodorów *n*-parafinowych. Po ich wstępnej hydrorafinacji zawartość siarki zmniejsza się do 0,01‰. Podczas reformowania hydrorafinatu zachodzi izomeryzacja *n*-parafin oraz odwodornienie (aromatyzacja) części naftenów. Węglowodory aromatyczne usuwa się następnie z reformatu me-



Rys. V.27. Schemat ideowy produkcji paliw odrzutowych o dużej zawartości węglowodorów izoparafinowych

1 — nafta z DRW, 2 — hydrorafinatu, 3 — reformatu, 4 — rafinatu (po usunięciu węglowodorów — aromatycznych), 5 — frakcja lżejsza z rafinatu, 6 — hydrogenizatu

E — ekstrakcja, R — rektyfikacja, A — adsorpcja

todą ekstrakcyjną. Z rafinatu wydziela się frakcję lżejszą (rektyfikacja) i poddaje ją uwodornieniu (300—340°C, ok. 2 MPa, katalizator Co-Mo/Al₂O₃) w celu usunięcia reszty węglowodorów aromatycznych. Po adsorpcyjnym oczyszczeniu na węglu aktywnym hydrogenizatu stanowi paliwo odrzutowe wrzące w zakresie 200—250°C, mające ciepło spalania ok. 43 900 kJ/kg i gęstość 0,77 g/cm³.

Możliwe są inne jeszcze schematy produkcji wysoko jakościowych paliw odrzutowych. Przedstawiono najbardziej typowe i stosowane z większymi lub mniejszymi modyfikacjami w praktyce przemysłu rafineryjnego. Wynika z nich jednoznacznie, że w produkcji paliw odrzutowych procesy wodorowe odgrywają rolę o zasadniczym znaczeniu.

8. HYDROKRACKING DESTYLATÓW UKIERUNKOWANY NA PRODUKCJĘ OLEJÓW NAPĘDOWYCH LUB OPAŁOWYCH

a. Cel i znaczenie procesu

W krajach Europy zachodniej oraz w Związku Radzieckim istnieje duże zapotrzebowanie na oleje napędowe stanowiące paliwo dla silników wysokoprężnych. Ilość destylatów wrzących w zakresie temperatur wrzenia olejów napędowych (180—360°C) pochodzących z destylacji ropy naftowej często nie jest wystarczająca do pokrycia tego zapotrzebowania. Destylaty pochodzące z procesu krakingu katalitycznego oraz innych procesów rozkładowych mają ograniczone zastosowanie jako oleje napędowe z powodu niekorzystnego składu chemicznego, a mianowicie dużej zawartości węglowodorów aromatycznych. Otrzymywane z tych destylatów oleje napędowe mają zbyt małą wartość liczby cetanowej. Również jakość olejów opałowych pochodzących bezpośrednio z procesu destylacji ropy naftowej jest często niezadowalająca najczęściej z powodu zbyt wysokiej wartości temperatury krzepnięcia, co wynika z dużej zawartości węglowodorów *n*-parafinowych. Ponadto oleje napędowe uzyskiwane z destylatów pierwotnych mogą być poddane procesowi hydrorefinacji w celu obniżenia zawartości siarki i poprawy ich stabilności.

Zastosowanie procesu hydrokrackingu destylatów umożliwia wytwarzanie w rafinerii wysokojakościowych olejów napędowych przez przeróbkę ciężkich destylatów różnego pochodzenia.

Surowcami w procesie hydrokrackingu ukierunkowanego na uzyskanie maksymalnej wydajności oleju napędowego mogą być różne destylaty naftowe pochodzenia pierwotnego lub wtórnego, a nawet deasfaltyzaty uzyskiwane w procesie odasfaltowania pozostałości próżniowych. W praktyce nie poddaje się jednak hydrokrackingowi wysokoaromatycznych destylatów z procesów rozkładowych, głównie z uwagi na zbyt wysokie zużycie wodoru w ich przeróbce na wysokojakościowe oleje napędowe.

Proces hydrokrackingu destylatów ukierunkowany na uzyskanie maksymalnej wydajności olejów napędowych prowadzi się w stosunkowo łagodnych warunkach, gdyż w tym przypadku wystarcza stosunkowo umiarkowany stopień konwersji surowca. Korzystne jest przy tym zastosowanie katalizatorów o aktywności uwodorniającej, szczególnie w przypadku przeróbki surowców o znacznej zawartości węglowodorów aromatycznych. Bardzo istotna jest również aktywność rozszczepiająca katalizatora i to głównie z uwagi na reakcję izomeryzacji węglowodorów *n*-parafinowych. Reakcja ta jest szczególnie pożądana w procesie hydrokrackingu prowadzonym w celu otrzymania olejów opałowych oraz z uwagi na korzystny wpływ węglowodorów izoparafinowych na własności użytkowe oleju napędowego. Większa zawartość tych węglowodorów

zwiększa bowiem wartość liczby cetanowej oraz powoduje istotne obniżenie temperatury krzepnięcia tego oleju.

b. Surowce i wydajność produktów

Surowcami są zwykle destylaty próżniowe lub mieszaniny destylatów próżniowych i wysokowrzących destylatów atmosferycznych. Niekiedy praktykowane jest poddawanie procesowi hydrokrakingu szerokiej frakcji, która zawiera składniki wrzące w zakresie temperatur wrzenia frakcji oleju napędowego. W tym przypadku w warunkach procesu hydrokrakingu ma miejsce głęboka hydrorafinacja i izomeryzacja tych składników. Stosując surowiec charakteryzujący się niską temperaturą początku wrzenia otrzymuje się jednak w produktach znaczne ilości frakcji benzynowych kosztem zmniejszenia wydajności frakcji oleju napędowego. W zależności od rodzaju surowca i procesu (parametrów reakcji) wydajność ta wynosi 80—95% obj. w stosunku do surowca poddanego przeróbce. Obok frakcji oleju napędowego powstają niewielkie ilości benzyny lekkiej (5—15% obj.), benzyny ciężkiej (10—15% obj.), butanów (3—10% obj.), oraz 1—3% wag. węglowodorów C_1 — C_2 ^{60,61}.

Proces hydrokrakingu destylatów ukierunkowany na maksymalną wydajność oleju napędowego biegnie z zużyciem wodoru mniejszym niż w przypadku hydrokrakingu nastawionego na produkcję benzyny lub paliwa odrzutowego. Zużycie wodoru wynosi bowiem średnio ok. 250 m³/m³ surowca.

Hydrokraking destylatów naftowych ukierunkowany na produkcję oleju napędowego może być prowadzony w instalacjach jednostopniowych (jeśli surowiec nie zawiera zbyt dużo azotu) lub w instalacjach dwustopniowych bez ograniczeń co do rodzaju surowca. W celu uzyskania wysokiej wydajności oleju napędowego (ok. 90% obj.) proces prowadzi się z intensywną recyrkulacją nie przereagowanej części surowca. Intensywna recyrkulacja surowca umożliwia uzyskanie wysokiej selektywności procesu w sensie zmaksymalizowania wydajności oleju napędowego jako podstawowego produktu. Stosując recyrkulację można bowiem prowadzić proces w łagodnych warunkach, z małą wydajnością frakcji benzynowej i gazów węglowodorowych.

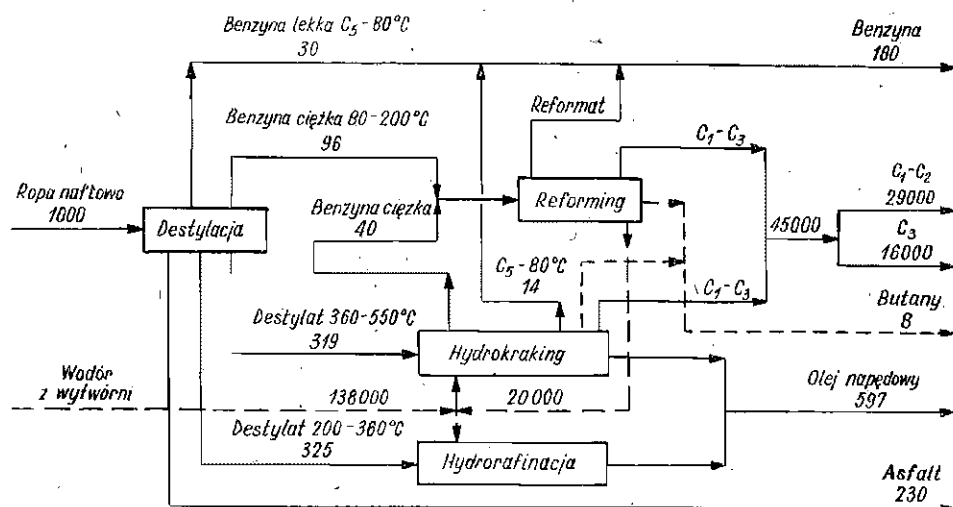
c. Jakość olejów napędowych i przykładowy schemat ich zmaksymalizowanej produkcji

Jakość olejów napędowych uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu jest bardzo wysoka. Wartość ich liczby cetanowej wynosi zwykle powyżej 50 wskaźnik dieslowy 65—75, temperatura krzepnięcia jest niska (−30 do −40°C), a zawartość siarki znikoma (< 0,01%). Oleje te charakteryzują

się ponadto dużą stabilnością i odpornością na utlenianie (wynika to ze śladowej tylko zawartości węglowodorów nienasyconych).

Oleje napędowe z procesu hydrokrakingu destylatów wykorzystuje się bezpośrednio jako wysokojakościowe paliwa do silników wysokoprężnych, przy czym są one szczególnie przydatne do pracy w niskich temperaturach (paliwo zimowe).

Na rysunku V.28 przedstawiono schemat i bilans przeróbki ropy naftowej, który można realizować w celu uzyskania maksymalnej wydajności oleju napędowego z wykorzystaniem procesu hydrokrakingu destylatów ciężkich. Podobnie jak w omówionym uprzednio przypadku produkcji ukierunkowanej na maksymalną wydajność paliwa odrzutowego proces przeróbczy obejmuje instalacje: destylacji, reformingu katalizacyjnego, hydrokrakingu, hydrowyodróżnienia i hydrowyodróżnienia.



Rys. V.28. Schemat przeróbki 1 mln m³/r ropy naftowej z założeniem maksymalnej wydajności oleju napędowego z wykorzystaniem procesu hydrokrakingu destylatów ciężkich. Ilości podano w tys. t/r

litycznego, hydrokrakingu i hydrowyodróżnienia. Ropa naftowa jest rozdzielona na frakcje: benzyny lekkiej (3% obj.), benzyny ciężkiej (9,6% obj.), oleju napędowego (32,5% obj.), destylatu próżniowego (32% obj.) oraz pozostałość asfaltową (23% obj.).

Benzyna ciężka jest kierowana do procesu reformingu a otrzymany reformat łączy z frakcją benzyny lekkiej z destylacji i hydrokrakingu. Uzyskana frakcja benzyny wysokooktanowej stanowi ok. 19% obj. w stosunku do ropy naftowej. Frakcja oleju napędowego z instalacji destylacji jest poddawana głębokiej hydrowyodróżnieniu, a hydrowyodróżniony łączy się z frakcją oleju napędowego uzyskanego w procesie hydrokrakingu destylatu próżniowego 360—540°C. Wydajność tej frakcji wynosi ok. 85% w stosunku do surowca poddawanego hydrokrakingowi. Łączna wy-

dajność oleju napędowego wynosi ok. 60% obj. w stosunku do ropy poddawanej przeróbce.

Zużycie wodoru z instalacji hydrokrakingu konieczne w schemacie przedstawionym na rys. V.28 wynosi 84 mln m³/r, z czego ok. 25% może być odzyskane w procesie reformingu, a reszta (ok. 65 mln m³/r) musi być dostarczona ze źródła zewnętrznego (wytwórnia wodoru).

d. Wariant ukierunkowania procesu hydrokrakingu na oleje opałowe

W krajach o znacznym sezonowym zapotrzebowaniu na lekkie oleje opałowe (np. w Stanach Zjednoczonych) instalacje hydrokrakingu są wykorzystywane okresowo do ich produkcji. Lekkie oleje opałowe stosuje się w tych krajach głównie jako paliwo do ogrzewania pomieszczeń i budynków mieszkalnych. Sezonowe zapotrzebowanie na te oleje jest niekiedy trudno zaspokoić z bieżącej produkcji rafinerijnej. Ponadto z uwagi na przepisy ochrony środowiska lekkie oleje opałowe stosowane do ogrzewania pomieszczeń muszą charakteryzować się małą zawartością siarki oraz niewielką zawartością węglowodorów aromatycznych.

Z uwagi na elastyczność hydrokrakingu (możliwość szybkiej zmiany rodzaju surowca i ukierunkowania na określone produkty) proces ten jest bardzo przydatny w przypadku, gdy od rafinerii wymaga się gotowości do sezonowego zwiększenia produkcji olejów opałowych.

W wyniku hydrokrakingu różnych destylatów próżniowych uzyskuje się wydajność 80—90% lekkiego oleju opałowego przy niewielkiej ilości ubocznie powstających węglowodorów gazowych i frakcji wrzących poniżej 315°C, tj. poniżej temperatury początku wrzenia lekkiego oleju opałowego⁵⁶.

Proces hydrokrakingu ukierunkowany na produkcję oleju opałowego prowadzi się w łagodnych warunkach. O umiarkowanym udziale reakcji hydrokrakowania w tych warunkach procesu świadczy małe zużycie wodoru (60—100 m³/m³), przy czym przeważającą jego część zużywa się w reakcjach uwodornienia związków siarki. Otrzymany lekki olej opałowy jest produktem dobrej jakości, gdyż charakteryzuje się małą zawartością węglowodorów aromatycznych oraz niewielką zawartością siarki (0,06—0,2% wag.).

Proces hydrokrakingu destylatów prowadzony w celu uzyskania maksymalnej wydajności oleju opałowego ma oczywiście marginalne znaczenie praktyczne, niemniej jednak możliwość i takiego wariantu zastosowania tego procesu świadczy o jego niezwykłej elastyczności w sensie potencjalnych możliwości ukierunkowania go na zmaksymalizowanie wydajności różnych produktów. Właśnie te możliwości przeróbki różnorodnych surowców na różne produkty stanowią najbardziej istotną zaletę uzasadniającą zastosowanie procesu hydrokrakingu destylatów w schematach rafinerii.

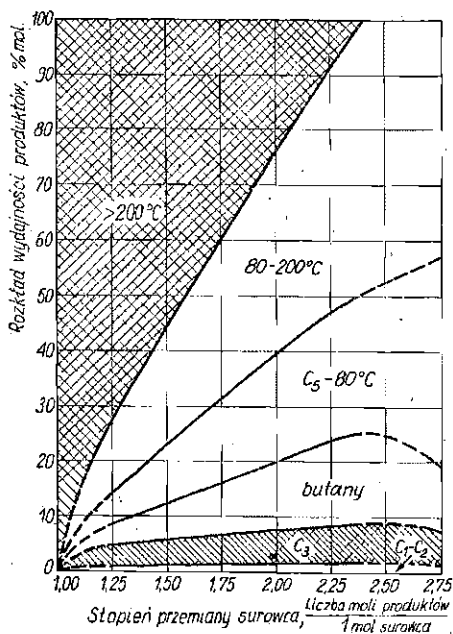
9. HYDROKRAKING DESTYLATÓW UKIERUNKOWANY NA PRODUKCJĘ SZEROKICH FRAKCJI PALIWOWYCH

Omówione wyżej możliwości zastosowań procesu hydrokrakingu destylatów ukierunkowanego na paliwa silnikowe dotyczyły głębokiej przemiany surowca w celu uzyskania maksymalnej wydajności określonego produktu: benzyny, paliwa odrzutowego lub oleju napędowego. Taki sposób wykorzystania procesu hydrokrakingu jest typowy w większości rafinerii.

W procesie hydrokrakingu destylatów (szczególnie ciężkich) można również uzyskiwać jako produkty szeroką frakcję paliwową, która zawiera frakcje wchodzące w skład poszczególnych paliw silnikowych. W procesie hydrokrakingu danego surowca można w czasie ruchu instalacji w sposób płynny zmieniać skład frakcyjny (strukturę jakościową) tego produktu. Możliwe jest na przykład uzyskiwanie produktu zawierającego znaczne ilości frakcji benzynowych obok mniejszych ilości frakcji paliwa odrzutowego, lub oleju napędowego lub odwrotnie, produktów wzbogaconych w cięższe frakcje paliwowe kosztem mniejszej wydajności benzyny. Stosunek ilościowy poszczególnych frakcji paliwowych w produktach hydrokrakingu można łatwo zmieniać w dość szerokim zakresie, jednak nie w sposób dowolny. Wydajności poszczególnych produktów są bowiem uwarunkowane obiektywnymi zależnościami termodynamicznymi i kinetycznymi przemian chemicznych składników surowca.

Na rysunku V.29 przedstawiono zależności rozkładu wydajności poszczególnych produktów w procesie hydrokrakingu destylatów od stopnia przemiany surowca. Wykres ten opracowany przez W.L. Nelsona⁶² umożliwia ocenę wzajemnej proporcji poszczególnych frakcji w produktach procesu hydrokrakingu, prowadzonego w celu uzyskania szerokiej frakcji paliwowej. Na wykresie tym pokazano zależność wydajności (w % molowych) gazów węglowodorowych, butanów, benzyny lekkiej i ciężkiej oraz destylatu wrzącego w zakresie 205—370°C w produktach hydrokrakingu destylatu próżniowego (gęstość 0,912 g/cm³) od głębokości przemiany surowca wyrażonej przez liczbę moli produktu, jaka powstaje z 1 mola surowca. Jak widać z wykresu, stosunek ilości frakcji benzynowej do ilości cięższych frakcji paliwowych można zmieniać praktycznie w całym obszarze. Stosunek wydajności frakcji benzynowej C₅—200°C do gazów węglowodorowych wynosi od 5:1 dla niskich stopni przemiany do 3:1 dla wysokich stopni przemiany.

W procesie hydrokrakingu istnieje możliwość dowolnej regulacji temperatury końca wrzenia produktów, jednak skład frakcyjny (struktura) całego produktu odpowiada określonym proporcjom, które zależą od rodzaju surowca i głębokości przemiany surowca określonej warunkami procesu.



Rys. V.29. Zależność rozkładu wydajności produktów hydrokrakingu od stopnia przemiany surowca, wyrażonego przez stosunek liczby moli produktów reakcji powstających z 1 mol surowca

W procesie hydrokrakingu uzyskuje się zwykle znaczną wydajność ciężkich frakcji paliwowych wrzących powyżej końca wrzenia benzyny. Wydajność benzyny, jakkolwiek może być różna, to jednak zwykle nie przekracza 30—40% obj. Należy zwrócić tu uwagę na fakt, że im mniejsza jest wydajność frakcji benzynowych (benzyny lekkiej i ciężkiej), tym mniejsza jest liczba oktanowa tych frakcji, a więc tym samym gorsza jakość benzyny. Produkty hydrokrakingu są rozdestylowane na pożądane produkty lub frakcje paliwowe, z których jedynie frakcja benzyny ciężkiej, jeżeli jest traktowana jako komponent benzyn silnikowych, musi być poddana procesowi reformingu. Pozostałe frakcje paliwowe mogą być bezpośrednio stosowane jako wysokowartościowe komponenty odpowiednich paliw.

Surowcami w procesie hydrokrakingu prowadzonym z założeniem uzyskania szerokiej frakcji paliwowej mogą być dowolne destylaty. W przypadku gdy produkty hydrokrakingu wykorzystuje się jako komponenty paliw silnikowych, wówczas wysokiej jakości paliwa (szczególnie paliwa ciężkie: odrzutowe i olej napędowy) uzyskuje się z destylatów pierwotnych jako surowców. W przypadku przeróbki destylatów pochodzących z procesów rozkładowych (np. recyrkulatów z procesu krakingu katalicznego lub destylatów z koksowania) z produktu hydrokrakingu wydziela się zwykle frakcje benzynowe, które stosuje się jako komponent benzyn silnikowych. Pozostałą część produktów o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia benzyny wykorzystuje się jako wsad w procesie krakingu katalicznego. Produkty te z uwa-

gi na zbyt wysoką zawartość węglowodorów aromatycznych są bowiem mało przydatne jako składniki paliw odrzutowych czy olejów napędowych.

Łączna wydajność produktów $C_4 +$ (butanu i cięższych) w procesie hydrokrakingu destylatów ukierunkowanym na produkcję szerokiej frakcji paliwowej wynosi 110—115% obj. w stosunku do surowca. Zużycie wodoru jest umiarkowane, zależnie oczywiście od rodzaju surowca, zawartości siarki w surowcu oraz głębokości przemiany. W tym wariantcie hydrokrakingu destylatów zużycie wodoru wynosi ok. 250 m³/m³ surowca.

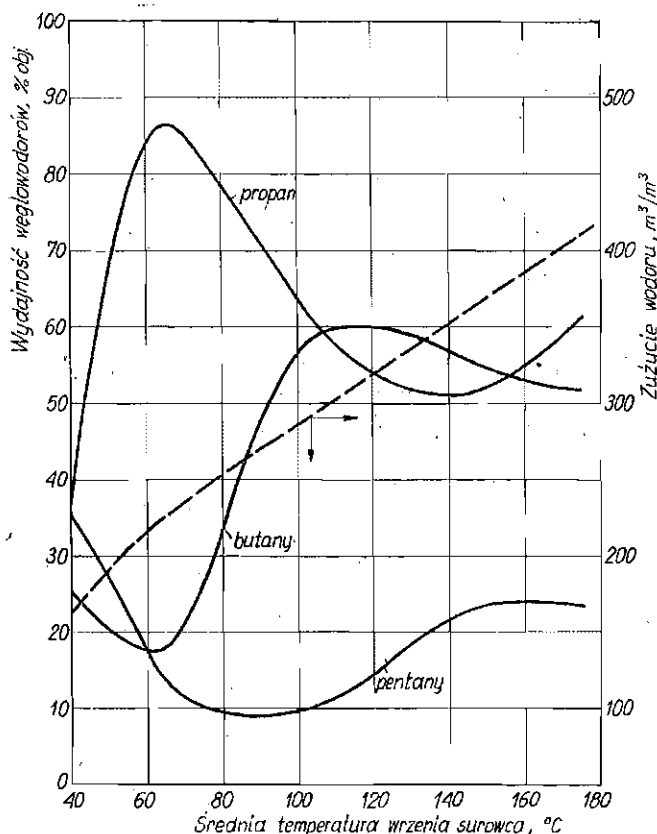
Hydrokraking destylatów do szerokiej frakcji paliwowej nie jest powszechny, może on mieć jednak zastosowanie w przypadku, gdy istnieje możliwość przeróbki destylatów próżniowych, a nie ma zdecydowanego zróżnicowania co do zapotrzebowania na poszczególne produkty. Z punktu widzenia wartości uzyskiwanych produktów sposób ten jest również mniej atrakcyjny od hydrokrakingu destylatów ukierunkowanego na uzyskanie maksymalnej wydajności określonego produktu (benzyna, paliwa odrzutowego czy oleju napędowego).

10. HYDROKRAKING DESTYLATÓW PROWADZONY W CELU UZYSKANIA GAZU PŁYNNEGO

Jeśli dużego zapotrzebowania danego kraju na gaz płynny nie pokrywa normalna produkcja rafineryjna, to proces hydrokrakingu destylatów może być wykorzystany w celu zwiększenia produkcji tego gazu. Gaz płynny stosowany jest głównie jako doskonale i czyste paliwo przede wszystkim przez indywidualnych odbiorców (gospodarstwa domowe) oraz jako źródło izobutanu — surowca w procesie alkilowania prowadzonym w celu otrzymania wysokooktanowych benzyn alkilacyjnych.

Proces hydrokrakingu lekkich destylatów naftowych ukierunkowany na produkcję gazu płynnego jest realizowany w Stanach Zjednoczonych i w Japonii, szczególnie w okresach sezonowego wzrostu zapotrzebowania. W początkach lat 70-tych ok. 5% ogólnej mocy przerobowej amerykańskich instalacji hydrokrakingu wykorzystywane było w celu produkcji gazu płynnego.

Surowcem w procesie hydrokrakingu ukierunkowanego na gaz płynny są lekkie destylaty benzynowe o temperaturze wrzenia zwykle poniżej 150°C, z destylacji ropy naftowej lub z reformingu. Rodzaj surowca istotnie wpływa zarówno na jakość produktu, jak i na zużycie wodoru. Gaz płynny dobrej jakości powinien charakteryzować się dużą zawartością butanu, a mniejszą zawartością propanu. Optymalny stosunek obu tych składników nie powinien być mniejszy od jedności. Na rys. V.30 pokazano zależność wydajności składników gazu płynnego (pro-



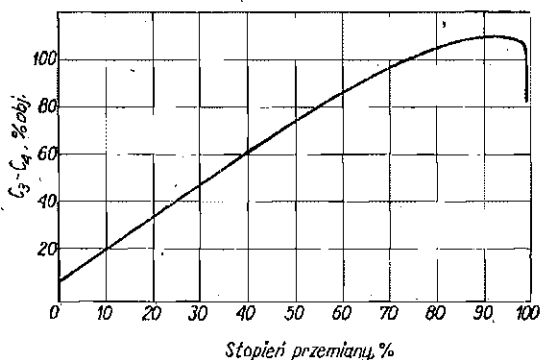
Rys. V.30. Zależność wydajności składników gazu płynnego od średniej temperatury wrzenia surowca hydrokrakingu (surowiec: wąskie frakcje benzyny z ropy Kuwejt)

panu, butanów i pentanów) od średniej temperatury wrzenia surowca poddawanego hydrokrakingowi (wąskie frakcje benzyny z ropy Kuwejt)⁶³. Największą zawartość butanów w gazie płynnym uzyskuje się z destylatu benzynowego o zakresie wrzenia 90—130°C. W wyniku hydrokrakingu frakcji lżejszych i cięższych uzyskuje się gaz o większej zawartości propanu i pentanów.

Najbardziej pożądanym składnikiem surowca są węglowodory C₈, gdyż reakcja hydrokrakowania tych węglowodorów prowadzi do utworzenia dwóch cząsteczek butanu. Niekorzystna natomiast jest obecność w surowcu węglowodorów, z których oprócz butanów mogą powstawać pentany nie ulegające dalszym przemianom w warunkach hydrokrakingu. Z rys. V.30 widać ponadto, że wraz ze wzrostem temperatury wrzenia i masy cząsteczkowej surowca wzrasta również znacznie zużycie wodoru. Prowadząc proces hydrokrakingu frakcji benzynowych i optymalnym zakresie wrzenia (90—130°C) zużywa się ok. 40% mniej wodoru niż w przypadku hydrokrakingu destylatów benzynowych o średniej tempe-

raturze wrzenia 170°C . Zwykle jako surowiec jest stosowana zatem frakcja benzynowa wrząca w zakresie C_5 — 180°C , charakteryzująca się znaczną zawartością frakcji wrzącej w zakresie 80 — 140°C .

Skład gazu płynnego uzyskiwanego w procesie hydrokrakingu frakcji benzynowych zależy również od stopnia przemiany surowca. Zależność tę ilustruje rys. V.31, na którym pokazano wpływ stopnia przemiany surowca na łączną wydajność propanu i butanów liczoną w stosunku do surowca⁶³. Optymalną wydajność tych składników uzyskuje się przy stopniu przemiany surowca 85 — 90% , łączna wydajność propanu i butanu wynosi wtedy ok. 110% obj. W przypadku większych stopni



Rys. V.31. Zależność zawartości węglowodorów C_3 — C_4 w produktach hydrokrakingu benzyny z ropy Kuwejt od stopnia przemiany surowca

przemiany wydajność tych składników zmniejsza się wskutek powstawania węglowodorów lekkich: metanu i etanu. Dane przedstawione na rysunku dotyczą procesu hydrokrakingu frakcji benzynowej bez recyrkulacji surowca. Prowadząc proces z recyrkulacją surowca można uzyskać korzystniejsze wyniki (lepszy skład gazu) przy całkowitej przemianie surowca.

W przypadku pracy z recyrkulacją surowca hydrokraking można prowadzić w łagodniejszych warunkach i z większą selektywnością. Dzięki temu uzyskuje się znacznie większą łączną wydajność węglowodorów C_3 — C_4 w stosunku do surowca oraz większą zawartość butanów w gazie płynnym przy jednoczesnym obniżeniu wydajności niepożądanych produktów gazowych (metanu i etanu).

Proces hydrokrakingu lekkich destylatów benzynowych prowadzi się w obecności katalizatorów o silnej aktywności rozszczepiającej, zwykle w ostrzejszych warunkach i w wyższej temperaturze niż inne typowe procesy hydrokrakingu destylatów. Proces hydrokrakingu lekkich destylatów do gazu płynnego realizuje się w instalacjach jednostopniowych, gdyż z uwagi na małą zawartość azotu i siarki w surowcu nie ma potrzeby jego rafinacji.

Hydrokraking frakcji benzynowych może być prowadzony przy

założeniu zupełnej przemiany surowca do butanów i niższych węglowodorów, bądź też z założeniem otrzymania frakcji butanowo-propanowej jako podstawowego produktu. W tym ostatnim przypadku otrzyma się w produktach reakcji pewne ilości węglowodorów cięższych od butanu. Po ich wydzieleniu można je wykorzystać jako komponent benzyn silnikowych podwyższający ich lotność (prężność par).

W tabelicy V.13 przedstawiono charakterystykę surowca oraz wydajności produktów w procesie hydrokrakingu benzyny z ropy naftowej Kuwejt w instalacjach Unicracking⁵⁵, Isomax⁵⁴ oraz IFP/BASF. W procesie Unicracking prowadzono proces z zupełną przemianą surowca do węglowodorów C₁—C₄, a w pozostałych procesach uzyskiwano obok gazu płynnego pewną ilość węglowodorów cięższych od butanu.

Tablica V.13. Wydajność produktów w procesie hydrokrakingu frakcji benzynowych z ropy Kuwejt. Proces ukierunkowany na maksymalną wydajność gazu płynnego

Właściwości surowca	Frakcja 1	Frakcja 2	
Gęstość, g/cm ³	0,760	0,730	
Zakres temp. wrzenia, °C			
10% obj.	121	88	
50% obj.	154	103	
90% obj.	193	127	
Koniec wrzenia, °C	211	155	
Zawartość siarki, % wag.	0,097	—	
Zawartość azotu, ppm	1	—	
Wydajność produktów hydrokrakingu	Unicracking	Isomax	IFP/BASF
Wydajności produktów			
metan	} 77% obj. 62% obj.	1,3% wag.	0,3% wag.
etan		0,9% wag.	0,9% wag.
propan		41,2% obj.	19,8% wag.
n-butan		56,7% obj.	11,0% wag.
izobutan		} 32,3% obj.	33,0% wag.
pentan i cięższe	38,7% wag.		
Wydajność propanu i węglowodorów cięższych (C ₃ +)	139% obj.	130,2	102,7% wag.
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	363	313	230

W optymalnych warunkach procesu hydrokrakingu prowadzonego z całkowitą przemianą surowca na węglowodory C₁—C₄ zawartość butanów w gazie płynnym wynosi ok. 60%. Stosunek zawartości izobutanu do n-butanu waha się przy tym od 1 : 1 do 3 : 1 w zależności od parametrów procesu i rodzaju surowca. Według danych z procesu Unicracking⁵⁵ podczas hydrokrakingu benzyny lub reformatu o zakresie temperatury wrzenia 100—140°C uzyskano 50-procentową wydajność izobutanu liczoną w stosunku do surowca. Duża wydajność izobutanu jest szczególnie pożądana w przypadku wykorzystania tego węglowodoru jako su-

rowca w procesie alkilowania (produkcja alkilowanych benzyn wysoko-oktanowych) lub w różnych syntezach petrochemicznych.

Węglowodory cięższe od butanu otrzymywane obok gazu płynnego w przypadku niecałkowitej konwersji surowca do węglowodorów C_1-C_4 charakteryzują się wysoką liczbą oktanową¹⁾ i stanowią wartościowy komponent wysokooktanowych benzyn silnikowych.

11. WSPÓLPRACA INSTALACJI HYDROKRAKINGU Z INSTALACJĄ KRAKINGU KATALITYCZNEGO

Współpraca instalacji krakingu katalitycznego i hydrokrakingu w rafinerii stwarza możliwości znacznej poprawy efektywności przeróbki ciężkich destylatów na lekkie frakcje paliwowe, a w szczególności przynosi wzrost wydajności frakcji benzynowej w stosunku do ilości przerabianego surowca. Powiązanie obu tych instalacji w schemacie destruktywnej przeróbki ciężkich destylatów naftowych umożliwia praktycznie całkowite ich przekształcenie na produkty wrzące poniżej temperatury końca wrzenia benzyny. Przeróbka ciężkich destylatów w zintegrowanym systemie kraking katalityczny — hydrokraking stanowi najnowsze rozwiązanie technologiczne, które wprowadzono w ostatnich latach do praktyki przemysłu rafineryjnego jako następny etap rozszerzania roli procesów wodorowych w schematach przygotowania surowców i przeróbki produktów procesu krakingu. Znaczenie procesu hydrorafinacji surowców krakingu katalitycznego omówiono w rozdz. IV. Obecnie podane zostaną informacje o możliwych powiązaniach technologicznych pomiędzy instalacjami hydrokrakingu destylatów i krakingu katalitycznego.

Istnieje kilka wariantów współpracy instalacji krakingu katalitycznego z instalacją hydrokrakingu, a mianowicie:

1) hydrorafinacja i uwodornienie surowca dla procesów krakingu katalitycznego w instalacji hydrokrakingu destylatów;

2) hydrokraking surowców, które z uwagi na swój charakter chemiczny nie mogą być bezpośrednio przerabiane w procesie krakingu katalitycznego;

3) częściowy (łagodny) hydrokraking olejów recykulacyjnych z procesu krakingu katalitycznego z zawróceniem części produktów hydrokrakingu (wrzących powyżej temp. 300°C) do instalacji krakingu katalitycznego;

4) hydrokraking krakingowych olejów cyrkulacyjnych z ich całkowitą przemianą na lżejsze frakcje paliwowe.

Współpraca instalacji hydrokrakingu z instalacją krakingu umożliwia uzyskanie korzyści związanych z poprawą wyników i wskaźników

¹⁾ Wynosi ona 88 — 90, a po etylizacji (dodanie czteroetylku w ilości $0,5 \text{ g/dm}^3$) osiąga wartość 99.

procesu krakingu katalitycznego (wzrost wydajności benzyny, zmniejszenie wydajności koksu, zmniejszenie emisji dwutlenku siarki z gazami z regeneratora). Ponadto zastosowanie procesu hydrokrakingu w połączeniu z procesem krakingu katalitycznego umożliwia całkowitą przemianę surowca do frakcji paliwowych i to nawet w przypadku przeróbki szczególnie niedogodnych surowców, jak deasfaltyzaty lub ciężkie destylaty pochodzące z procesów rozkładowych.

Ostatni z wymienionych wariantów współpracy instalacji hydrokrakingu z instalacją krakingu katalitycznego, który polega na całkowitej przeróbce wysokoaromatycznych olejów cyrkulacyjnych z instalacji krakingu katalitycznego na frakcje paliwowe, jest stosowany tylko wyjątkowo. Hydrokraking olejów cyrkulacyjnych z procesu krakingu katalitycznego prowadzony z założeniem ich zupełnej przemiany jest kosztowny, gdyż oleje te zawierają dużo skondensowanych węglowodorów aromatycznych, z czego wynika bardzo duże zużycie wodoru (ok. 500 m³/m³ surowca). Ponadto w procesie hydrokrakingu olejów cyrkulacyjnych jest uzasadniona jedynie technologia umożliwiająca uzyskanie maksymalnej wydajności benzyny. Wynika to z faktu, że niska jest jakość pozostałych paliw (paliwa odrzutowego lub oleju napędowego) uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu surowca o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych. Niemniej jednak całkowita przemiana (na frakcje paliwowe) olejów cyrkulacyjnych z instalacji krakingu katalitycznego w procesie hydrokrakingu jest praktycznie możliwa do osiągnięcia.

Przeróbka krakingowych olejów recyrkulacyjnych w instalacji hydrokrakingu umożliwia znaczne zmniejszenie stopnia recyrkulacji surowca w procesie krakingu katalitycznego, z czego wynika poprawa wskaźników tego procesu i możliwość zwiększenia zdolności przerobowej instalacji krakingu (w stosunku do surowca pierwotnego). Jeżeli zakłada się całkowitą przemianę oleju cyrkulacyjnego z krakingu w procesie hydrokrakingu, to poddaje się hydrokrakingowi mieszaninę tego oleju z destylatami o mniejszej zawartości węglowodorów aromatycznych. Przykład hydrokrakingu mieszaniny oleju cyrkulacyjnego z procesu krakingu katalitycznego z destylatem próżniowym w instalacji Unicracking pracującej w rafinerii w Los Angeles podano w tabl. V.14⁶⁵. Dane dotyczą procesu prowadzonego w dwóch stopniach z założeniem maksymalnej wydajności benzyny. Łączna wydajność produktów wynosiła 124% obj. Zużycia wodoru nie podano. Należy oczekiwać, że wynosiło ono ok. 400 m³/m³ surowca. Proces prowadzono w typowej dwustopniowej instalacji hydrokrakingu. Inny przykład zastosowania procesu hydrokrakingu w celu przeróbki olejów cyrkulacyjnych z procesu krakingu katalitycznego podano w tabl. V.11.

We współczesnych procesach krakingu katalitycznego ilość oleju recyrkulacyjnego nie przekracza zwykle 20% w stosunku do ilości prze-

Tablica V.14. Wyniki hydrokrakingu (procesu Unicracking) mieszaniny oleju cyrkulacyjnego z instalacją krakingu katalitycznego (50% obj.) z destylatem próżniowym (50% obj.)

Wyszczególnienie	Destylat próżniowy	Olej recykulacyjny
Własności składników surowca		
Gęstość, g/cm ³	0,903	0,921
Zakres temp. wrzenia, °C	258—485	200—365
Zawartość siarki, % wag.	1,15	1,0
Zawartość azotu, ppm	2250	1200
Wydajność produktów, % obj.	124	
Własności produktów głównych (benzyna)	benzyna lekka	benzyna ciężka
Gęstość, g/cm ³	0,687	0,812
Zakres temp. wrzenia, °C	36—104	136—208
Zawartość węglowodorów:		
parafinowych, % obj.	73,2	19,7
naftenowych, % obj.	24,6	44,3
aromatycznych, % obj.	3,3	36,0
* Liczba oktanowa metodą badawczą (+0,8 g czterocetylu/dm ³)	97,0	89,0

rabianego surowca. Zatem w przypadku instalacji krakingu katalitycznego o mocy przerobowej 3 mln m³/r cała ilość pochodzącego z niej oleju recykulacyjnego może być przerobiona w mieszaninie z destylatem próżniowym w instalacji hydrokrakingu o mocy przerobowej 1 mln m³/r.

Znacznie bardziej korzystny jest drugi wariant współpracy instalacji hydrokrakingu z instalacją krakingu katalitycznego. Polega ona na hydrokrakingu oleju cyrkulacyjnego z procesu krakingu katalitycznego lub innych destylatów o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych, prowadzonym z założeniem częściowej tylko przemiany surowca na frakcje paliwowe, przy czym ta część produktów hydrokrakingu, która wrze powyżej temperatury wrzenia frakcji paliwowych, jest zawracana jako surowiec do instalacji krakingu. W warunkach procesu hydrokrakingu następuje uwodornienie skondensowanych węglowodorów aromatycznych oraz uwodornienie związków siarki i azotu zawartych w surowcu. Produkty hydrokrakingu wrzące powyżej temperatury wrzenia frakcji paliwowych (tj. powyżej 200 lub 280°C — w zależności od tego, jakie frakcje paliwowe są odbierane) zawierają zatem mało skondensowanych węglowodorów aromatycznych i charakteryzują się wysokim stopniem rafinacji. Stanowią one zatem doskonały surowiec dla instalacji krakingu katalitycznego. W procesie hydrokrakingu olejów cyrkulacyjnych lub innych destylatów wysokoaromatycznych, prowadzonym z założeniem częściowej konwersji surowca na frakcje paliwowe, zużycie wodoru jest znacznie mniejsze niż w procesie hydrokrakingu tych surowców, prowadzonym z całkowitą przemianą na benzyny. Ponadto prowadząc proces z ograniczoną przemianą surowca lepiej wykorzystuje się

moc przerobową instalacji hydrokrakingu, a stosunkowo łagodne warunki procesu wpływają korzystnie na żywotność katalizatora. Przeróbka produktów hydrokrakingu w instalacji krakingu katalitycznego daje wszelkie korzyści (p. str. 200), związane z przeróbką surowców o wysokim stopniu rafinacji i małej zawartości węglowodorów aromatycznych. Przy zachowaniu odpowiedniej proporcji pomiędzy zdolnościami przerobowymi instalacji krakingu katalitycznego i hydrokrakingu w zintegrowanym układzie tych instalacji możliwa jest całkowita przemiana surowca poddawanego przeróbce na wysokojakościowe benzyny.

W tablicy V.15 podano kilka przykładów procesu hydrokrakingu oleju cyrkulacyjnego oraz innych surowców wysokoaromatycznych prowadzonego z założeniem ograniczonej przemiany surowca. Jako podstawowy produkt procesu uzyskiwano surowiec dla instalacji krakingu katalitycznego. Przedstawione w tabl. IV.15 dane dotyczą procesu hydrokrakingu Unicracking-IHC⁵⁶. Podane przykłady przedstawiają wyniki procesu hydrokrakingu prowadzonego z różną głębokością przemiany oraz z różną wydajnością produktu wrzającego powyżej temp. 315°C, stanowiącego surowiec dla procesu krakingu katalitycznego. Wraz ze wzrostem głębokości przemiany surowca w procesie hydrokrakingu wzrasta stopień dearomatyzacji oraz rafinacji tego produktu i nawet przy jego wysokiej wydajności uzyskuje się jakość zupełnie zadowalającą z punktu widzenia wymagań stawianych dobrym surowcem krakingu katalitycznego.

W procesie hydrokrakingu prowadzonym z niedużym stopniem przemiany surowca na frakcje lekkie zużywa się blisko czterokrotnie mniej wodoru niż w procesie nastawionym na uzyskanie znacznych ilości produktów lżejszych. Jeżeli celem hydrokrakingu jest wytworzenie rafinowanego surowca dla procesu krakingu katalitycznego, to korzystniejsze jest uzyskanie możliwie dużej wydajności produktu stanowiącego surowiec dla tego procesu. W tym przypadku głębokość przemiany surowca jest uwarunkowana pożądaną jakością produktu wrzającego powyżej temp. 315°C. Niekiedy jednak inne względy mogą powodować, że korzystne będzie prowadzenie procesu hydrokrakingu z głęboką przemianą surowca, tj. z uzyskaniem większej wydajności frakcji paliwowych i odpowiednio mniejszej wydajności produktu mogącego stanowić surowiec dla procesu krakingu katalitycznego. Dzięki dużej elastyczności procesu hydrokrakingu struktura uzyskiwanych produktów może być bez trudności dostosowana do aktualnych potrzeb.

Zintegrowaną współpracę instalacji hydrokrakingu z instalacją krakingu katalitycznego jako technologia wielkotonażowej produkcji lektywne wykorzystanie procesu hydrokrakingu. Z powodu ograniczonej mocy przerobowej jednostkowych instalacji hydrokrakingu oraz z innych istotnych względów proces ten nie może być konkurencyjny dla procesu krakingu katalitycznego jako technologia wielkotonażowej produkcji lek-

Tablica V.15. Hydrokraking surowców wysokoaromatycznych, prowadzony w celu otrzymania surowców dla procesu krakingu katalitycznego

Wyszczególnienie	I	II	III
Rodzaj surowca hydrokrakingu	Ciężki olej cyrkulacyjny z krakingu katalitycznego	Olej z procesu fluidalnego koksowania + olej cyrkulacyjny z krakingu katalitycznego	Ciężki destylat próżniowy + olej cyrkulacyjny z krakingu katalitycznego
Właściwości surowca			
Gęstość, g/cm ³	1,011	1,004	0,922
Zakres temp. wrzenia, °C	255—578	255—600	300—573
Temperatura krzepnięcia, °C		-4	+30
Zawartość siarki, % wag.	4,57	3,32	2,81
Zawartość azotu, ppm	2690	3550	1800
Zawartość metali (V+Ni), ppm	0,7	1,4	3,0
Zawartość, % obj.			
węglowodorów parafinowych i naftenów		19,7	36,2
węglowodorów aromatycznych olefin		75,5	61,1
		5,5	2,3
Wydajność produktów			
C ₁ —C ₈ , % wag.			0,3
Frakcja C ₁ —82 °C, % obj.	14,0	3,9	1,1
Frakcja 82—205 °C, % obj.	31,8	5,3	2,7
Frakcja 205—315 °C, % obj.	33,8	26,6	18,5
Frakcja powyżej 315 °C, % obj.	35,0	60,3	80,7
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	387		100
Właściwości produktu głównego (surowiec dla krakingu katalitycznego wrzący > 315 °C)			
Gęstość, g/cm ³	0,891	0,916	0,885
Zawartość siarki, % wag.	0,01	0,05	0,07
Zawartość azotu, ppm	8	112	225
Zawartość, % wag.			
węglowodorów parafinowych i naftenowych	64,9	47,3	55,4
jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	35,1	52,7	33,2
dwupierścieniowych węglowodorów aromatycznych			8,9
trójpierścieniowych węglowodorów aromatycznych			2,5
węglowodorów olefinowych			—

kich paliw silnikowych. Natomiast w zastosowaniu do przeróbki recyrkulatów krakingowych oraz innych surowców wysokoaromatycznych (ich ilość w rafinerii nie jest zbyt duża) zintegrowanie hydrokrakingu z krakingiem katalitycznym umożliwi całkowitą przeróbkę wymienionych destylatów ciężkich na paliwa silnikowe. Pełna integracja instalacji hydrokrakingu i krakingu katalitycznego, pozwalająca uzyskać zupełną przemianę tych surowców na frakcje paliwowe, jest możliwa już wówczas, gdy zdolność przerobowa instalacji hydrokrakingu wynosi ok. 25% zdolności przerobowej instalacji krakingu katalitycznego⁶⁶.

Innym interesującym aspektem powiązania instalacji hydrokrakingu i krakingu katalitycznego jest możliwość zwiększenia produkcji wysokooktanowych benzyn alkilacyjnych. W procesach krakingu katalitycz-

nego uzyskiwane węglowodory C_3 — C_4 są bogate w węglowodory olefinowe — propylen i buteny. Zawartość tych węglowodorów jest zbyt wysoka, aby móc je wykorzystać całkowicie w procesie alkilacji bez dostarczenia znacznych ilości butanów z innego źródła. Węglowodory gazowe C_3 — C_4 uzyskiwane w procesie hydrokrakingu zawierają natomiast wyłącznie propan i butany z przewagą izobutanu, który stanowi szczególnie wartościowy reagent w procesie alkilacji. Łączne wykorzystanie gazów C_3 — C_4 z procesów hydrokrakingu i krakingu katalitycznego umożliwia z powyższych względów pełniejsze lub nawet całkowite zagospodarowanie gazów pokrakingowych w procesie alkilacji. Dzięki temu można uzyskać dodatkowe ilości wysokooktanowej benzyny alkilacyjnej bez konieczności dostarczania izobutanu z innych źródeł lub odrębnego prowadzenia izomerizacji *n*-butanów. Według W.L. Nelsona⁶⁷ jest w pełni możliwe całkowite zagospodarowanie węglowodorów C_3 — C_4 z procesu krakingu katalitycznego w procesie alkilacji. Możliwość taka istnieje w przypadku 60-procentowej konwersji surowca w procesie krakingu katalitycznego (katalizator: glinokrzemian amorficzny) przy jednoczesnej przeróbce w instalacji hydrokrakingu oleju cyrkulacyjnego z krakingu, z tym, że przeróbkę tę prowadzi się z wydajnością benzyny lekkiej ok. 20⁰/. Przy takich zasadach współpracy instalacji krakingu i hydrokrakingu otrzymywane z nich frakcje C_3 — C_4 mogą być całkowicie wykorzystane w procesie alkilowania, pod warunkiem że zdolność przerobowa instalacji krakingu katalitycznego jest około pięciokrotnie większa od zdolności przerobowej instalacji hydrokrakingu⁶⁷.

12. ROLA PROCESU HYDROKRACKINGU W PRODUKCJI OLEJÓW SMAROWYCH

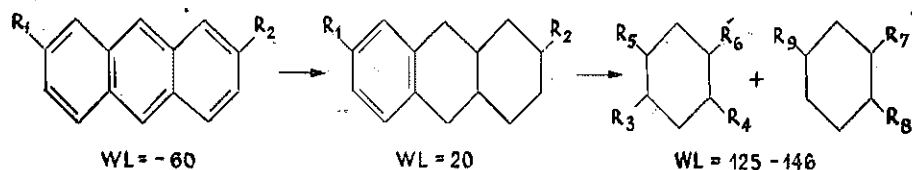
a. Zmiany składu chemicznego olejów podczas procesu hydrokrakingu z punktu widzenia jakości olejów smarowych

Stosując klasyczny schemat technologiczny¹⁾ produkcji olejów smarowych, usuwa się niepożądane składniki olejów surowych, nie osiągając przy tym istotnej zmiany struktury węglowodorów. W związku z tym nie udaje się uzyskać w tym schemacie olejów o wysokich wartościach wskaźnika lepkości (> 120) i dużej odporności na utlenianie. Wynika to m.in. z faktu, że niektóre wielopierścieniowe węglowodory naftenowo-aromatyczne nie zostają usunięte podczas rafinacji selektywnym rozpuszczalnikiem. Usunięcie tych węglowodorów jest natomiast możliwe przez ich łagodny hydrokraking. W warunkach tego procesu następują jeszcze inne korzystne zmiany składu węglowodorowego oleju.

¹⁾ Selektowna rafinacja rozpuszczalnikowa, odparafinowanie rozpuszczalnikowe, rafinacja wykańczająca ziemiami lub wodorem.

Na jakość olejów smarowych w istotny sposób wpływa zawartość skondensowanych węglowodorów aromatycznych i naftenowych (charakteryzujących się małymi wartościami wskaźnika lepkości) oraz normalnych węglowodorów parafinowych, których wskaźnik lepkości jest wprawdzie duży, ale ich temperatura krzepnięcia jest zbyt wysoka.

Poprawa jakości oleju smarowego jako efekt zmiany jego składu chemicznego polega przede wszystkim na przemianie skondensowanych węglowodorów aromatycznych oraz węglowodorów *n*-parafinowych odpowiednio w alkiłowe pochodne węglowodorów jednopierscieniowych oraz w węglowodory izoparafinowe. Reakcje chemiczne powodujące takie przemiany zachodzą w typowym procesie hydrokrakingu destylatów. Na przykład z przemianą skondensowanych węglowodorów aromatycznych są związane następujące korzystne zmiany wartości wskaźnika lepkości⁶⁸:



Uwodornienie i następnie hydrokrakowanie skondensowanych węglowodorów aromatycznych do jednopierscieniowych alkiłonaftenów powoduje zatem wzrost wartości wskaźnika lepkości z $\text{WL} = -60$ w surowcu do ok. 130 w produktach reakcji. Oprócz reakcji hydrokrakowania skondensowanych węglowodorów aromatycznych, która ma decydujące znaczenie dla poprawy jakości olejów smarowych, w procesie hydrokrakingu biegnie wiele innych reakcji również korzystnie wpływających na własności olejów smarowych, np. izomeryzacja węglowodorów parafinowych oraz uwodornienie węglowodorów olefinowych i związków zawierających siarkę i azot.

Proces hydrokrakingu stanowi w zasadzie jedyną możliwość uzyskiwania w procesie przeróbki ropy naftowej olejów smarowych o wysokich wartościach wskaźnika lepkości (130—200). Takich olejów nie można uzyskać klasycznymi metodami rafinacji. Oleje smarowe z procesu hydrokrakingu charakteryzują się wysokim stopniem rafinacji i niską temperaturą krzepnięcia. Ponadto w większości przypadków wydajność olejów smarowych liczona w stosunku do surowca wyjściowego jest w procesie hydrokrakingu większa od osiąganey w procesie rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi.

Produkty uboczne uzyskiwane w procesie hydrokrakingu destylatów naftowych, ukierunkowanym na oleje smarowe, są wykorzystywane jako wartościowe komponenty paliw silnikowych. Istotny jest również fakt, że oleje smarowe uzyskane w procesie hydrokrakingu w

zasadzie nie wymagają żadnej rafinacji wykończającej; odpowiednie frakcje produktów hydrokrakingu stanowią (po odparafinowaniu) wysoko jakościowy olej smarowy.

b. Znaczenie i warianty procesu hydrokrakingu ukierunkowanego na produkcję olejów smarowych

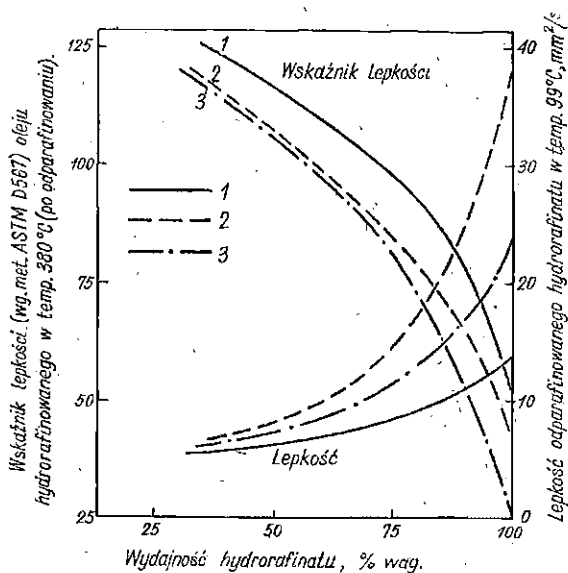
Proces hydrokrakingu jako sposób otrzymywania wysoko jakościowych olejów smarowych był zastosowany na początku lat 30-tych w Stanach Zjednoczonych. W tym czasie nie znano jednak jeszcze aktywnych i selektywnych katalizatorów tego procesu; ponadto wysoki koszt wytwarzania wodoru spowodował, że po kilku latach pracy zaprzestano produkcji olejów smarowych tą metodą na korzyść wprowadzonych w tym czasie metod rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi.

Zapotrzebowanie na wysoko jakościowe oleje smarowe (szczególnie oleje silnikowe o dużych wartościach WL) oraz wszechstronne opanowanie i wykorzystywanie procesu hydrokrakingu destylatów, powodują obecnie wzrost zainteresowania hydrokrakingiem jako sposobem wytwarzania olejów smarowych.

W roku 1975 pracowało w światowym przemyśle rafineryjnym sześć instalacji hydrokrakingu, w których jako podstawowy produkt uzyskiwano bazowe destylaty do produkcji olejów smarowych (w Stanach Zjednoczonych cztery instalacje: 2 Isomax i 2 Gulf, dwie instalacje w Europie zachodniej firmy IFP/BASF i Shell — Française oraz jedna instalacja w Australii).

Proces hydrokrakingu destylatów naftowych ukierunkowany na produkcję olejów smarowych może być prowadzony w zasadzie w dwóch wariantach technologicznych. Pierwszy wariant polega na łagodnym hydrokrakingu (zwanym często głęboką hydrorafinacją) destylatu olejowego. Uzyskuje się przy tym dużą wydajność destylatu olejowego, z którego wydziela się następnie olej smarowy. W wariantcie tym zakres poprawy jakości oleju jest ograniczony z uwagi na łagodne warunki reakcji. Uzależnienie pomiędzy wydajnością, lepkością i wskaźnikiem lepkości oleju smarowego otrzymanego w procesie głębokiej hydrorafinacji (łagodnego hydrokrakingu) z destylatów olejowych trzech różnych rop przedstawiono na rys. V.32. Jak widać, ze zwiększeniem wydajności rafinatu pogarsza się jego jakość (maleje wskaźnik lepkości).

Drugi wariant produkcji olejów smarowych z zastosowaniem procesu hydrokrakingu polega na typowym hydrokrakingu destylatu olejowego, w wyniku którego uzyskuje się szeroką frakcję produktów o dużej zawartości frakcji paliwowych (benzyna, paliwa odrzutowe, olej napędowy) oraz ciężki destylat. Z destylatu tego wydziela się oleje smarowe,



Rys. V.32. Zależność wydajności, lepkości i wskaźnika lepkości olejów smarowych otrzymanych w procesie głębokiej hydrotorafinacji destylatów olejowych z ropy Kuwejt (1), z ropy wenezuelskiej (2) oraz z radzieckiej ropy romaszińskiej (3)

Według A. Billaona i G. Parka — referat wygłoszony na VIII Światowym Kongresie Naftowym, Moskwa 1971

których wydajność liczona w stosunku do surowca jest wprawdzie mała, ale ich jakość jest wyjątkowo dobra.

Pierwszy wariant jest korzystny w przypadkach, gdy pożądana jest pewna poprawa jakości olejów smarowych w stosunku do jakości używanych metodami klasycznymi, przy utrzymaniu założonej wysokiej wydajności oleju w stosunku do destylatu stanowiącego surowiec. Realizując ten wariant (tzn. łagodny hydrokraking), jako surowcę stosuje się zwykle wąskie frakcje destylatów, odpowiadające zakresem temperatury wrzenia wytwarzanym olejem smarowym. Łatwiej jest wtedy prowadzić proces w optymalnych warunkach umożliwiających uzyskanie dużej wydajności oleju smarowego oraz znacznej poprawy jego jakości.

W przypadku drugiego wariantu oleje smarowe uzyskuje się w zasadzie jako produkt uboczny procesu hydrokrakingu destylatów naftowych ukierunkowanego na paliwa silnikowe stanowiące zasadniczą (masowo) część produktu. Sposób ten jest przydatny tam, gdzie kryterium wysokiej jakości olejów smarowych jest bardziej istotne niż ich wydajność (np. w produkcji olejów smarowych specjalnych — o bardzo wysokim WL wynoszącym ok. 200). W wariacie tym jako surowca można użyć szerokiej frakcji destylatów naftowych.

W kontekście powyższych informacji o typowym hydrokrakingu w produkcji olejów smarowych warto zwrócić uwagę na fakt, że ilość tych olejów wytwarzanych w rafinerii jest zwykle wielokrotnie mniej-

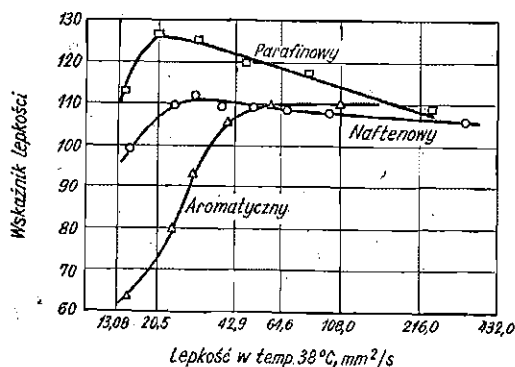
sza od ilości produkowanych paliw. Przy dużej zdolności przerobowej instalacji hydrokrakingu można zatem wytwarzać znaczne ilości wysokojakościowych olejów smarowych.

Pierwszy z omawianych wariantów jest bardziej popularny w krajach Europy zachodniej (proces hydrokrakingu IFP/BASF)⁶⁰, natomiast drugi jest stosowany w przemyśle rafineryjnym Stanów Zjednoczonych. Obydwa przedstawione warianty stanowią skrajne rozwiązania, pomiędzy którymi istnieje wiele możliwości pośrednich.

Proces łagodnego hydrokrakingu (głębokiej hydrorafinacji) destylatów ukierunkowany na uzyskanie olejów smarowych prowadzi się zwykle w instalacjach jednostopniowych z recyrkulacją surowca. Intensywna recyrkulacja surowca umożliwia uzyskanie olejów smarowych o wyższej jakości (większe wartości WL) przy niewielkim tylko obniżeniu wydajności oleju, ale oczywiście kosztem znacznego zmniejszenia przepustowości instalacji.

Proces hydrokrakingu destylatów w ostrych warunkach reakcji prowadzi się w typowych dwustopniowych instalacjach hydrokrakingu (jest to w szczególności konieczne w przypadku surowców o znacznej zawartości azotu).

Jako surowce w procesie hydrokrakingu prowadzonym w celu otrzymania olejów smarowych stosuje się ciężkie destylaty próżniowe oraz deasfaltyzaty z procesu odasfaltowania pozostałości próżniowej za pomocą propanu. Istnieje również możliwość uzyskania wysokojakościowych olejów smarowych w procesie łagodnego hydrokrakingu (hydroizomeryzacji) parafiny, gaczu parafinowego lub petrolatum otrzymywanych jako produkty odparafinowania destylatów olejowych (p. V.12.c). Surowiec nie powinien zawierać asfaltenów i związków metaloorganicznych, których obecność powoduje dezaktywację katalizatora. W razie potrzeby wytwarzania olejów smarowych o małej lepkości i dużych wartościach wskaźników lepkości najbardziej przydatne są destylaty pochodzące z rop parafinowych i naftenowych. Z hydrokrakingu surowców aromatycznych otrzymuje się bowiem oleje o małych wartościach wskaź-



Rys. V.33. Zależność wskaźnika lepkości od lepkości (w temp. 38°C) olejów smarowych uzyskanych w procesie hydrokrakingu ciężkich destylatów z rop parafinowej, naftenowej i aromatycznej

nika lepkości. W przypadku wytwarzania olejów o średniej i dużej lepkości wpływ rodzaju surowca na wartość wskaźnika lepkości oleju smarowego uzyskanego z produktów hydrokrakingu ma już znacznie mniejsze znaczenie. Ilustruje to rys. V.33, na którym pokazano zależność wskaźnika lepkości od lepkości olejów smarowych uzyskanych w procesie hydrokrakingu ciężkich destylatów z rop parafinowej, naftenowej i aromatycznej.

c. Wpływ parametrów hydrokrakingu na wydajność i jakość olejów smarowych

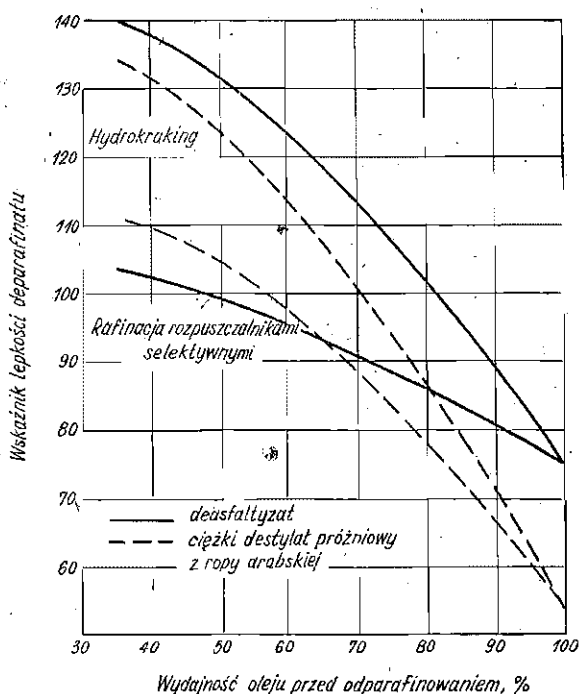
Surowce i parametry a wydajność produktów procesu

Proces łagodnego hydrokrakingu destylatów próżniowych prowadzi się w obecności katalizatorów rozszczepiająco-uwodorniających o przewadze funkcji uwodorniającej. Aktywność uwodorniająca katalizatora ma decydujące znaczenie, gdyż najbardziej istotną reakcją o podstawowym znaczeniu dla poprawy jakości olejów smarowych jest reakcja uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych. Najczęściej stosowane są katalizatory niklowo-wolframowe oraz niklowo-molibdenowe. Jako nośniki stosowane są tlenki glinu z domieszką syntetycznych glinokrzemianów, bądź tlenki glinu promotowane jonami fluoru lub chloru. W przypadku głębokiego hydrokrakingu destylatów (mała wydajność olejów smarowych w stosunku do surowca) stosowane są typowe katalizatory hydrokrakingu: niklowe lub platynowe, osadzone na nośnikach kwaśnych — syntetycznych glinokrzemianach lub wysokokrzemowych zeolitach.

Proces prowadzi się pod znacznym ciśnieniem wodoru 15—30 MPa (najczęściej 15—20 MPa). Ciśnienie wodoru wpływa decydująco na szybkość reakcji uwodornienia skondensowanych węglowodorów aromatycznych, która jest reakcją pierwotną warunkującą następczą reakcją hydrokrakowania na produkty o wysokich wskaźnikach lepkości. Aby utrzymać odpowiednio wysokie ciśnienie cząstkowe wodoru w przestrzeni reakcyjnej, proces hydrokrakingu destylatów ukierunkowany na produkcję olejów smarowych prowadzi się z zastosowaniem dużej krotności cyrkulacji gazu wodorowego (do 2000 m³/m³ surowca). Krotność cyrkulacji jest więc w tym przypadku znacznie większa niż w typowym procesie hydrokrakingu destylatów ukierunkowanym na produkcję paliw silnikowych.

Temperatura reakcji i szybkość objętościowa surowca stanowią podstawowe parametry decydujące o stopniu przemiany surowca. Można powiedzieć, że jakość olejów smarowych w procesie hydrokrakingu jest odwrotnie proporcjonalna do ich wydajności. Przez odpowiednią zmianę tych parametrów można zatem dobrać optymalne warunki pozwalające na uzyskanie maksymalnie możliwej ilości oleju smarowego o za-

łożonej jakości. Na rys. V.34 przedstawiono zależność wskaźnika lepkości oleju smarowego po odparafinowaniu (deparafinatu) od wydajności frakcji olejowej wrzącej powyżej 380°C (przed odparafinowaniem) w produktach hydrokrakingu ciężkiego destylatu z ropy Kuwejt oraz deasfaltyzatu z pozostałości próżniowej z tej ropy. Na tym samym rysunku pokazano również (krzywe dolne) zależność wskaźnika lepkości od wydajności oleju (przed odparafinowaniem) w procesie rafinacji tych samych surowców rozpuszczalnikami selektywnymi.



Rys. V.34. Zależność wskaźnika lepkości oleju smarowego od wydajności frakcji olejowej (przed odparafinowaniem) w procesach hydrokrakingu i selektywnej rafinacji rozpuszczalnikowej deasfaltyzatu i destylatu próżniowego z ropy arabskiej⁹⁹.

Wskaźnik lepkości olejów smarowych jest zatem tym większy, im mniejsza jest wydajność destylatu olejowego w procesie hydrokrakingu, a więc im ostrzejsze są warunki procesu i większy stopień przemiany surowca. Oleje smarowe o wskaźniku lepkości powyżej 120 można uzyskać przy wydajności destylatu olejowego (przed odparafinowaniem) mniejszej od 50% w stosunku do surowca. Jednak w porównaniu z rafinacją rozpuszczalnikami selektywnymi wydajność oleju o danym wskaźniku lepkości w procesie hydrokrakingu jest znacznie większa. Według danych IFP jeśli założy się uzyskanie olejów smarowych o wskaźniku lepkości 95, to w procesie przeróbki ropy arabskiej wydajność oleju smarowego (de-

parafinatu) w stosunku do odbenzynowanej ropy naftowej uzyskana przy zastosowaniu procesu hydrokrakingu wynosi 39⁰/₀, a w klasycznej metodzie rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi tylko 32⁰/₀. Dodatkowym minusem metody klasycznej jest fakt, że uzyskuje w niej ok. 23⁰/₀ (w stosunku do ropy odbenzynowanej) ekstraktów z selektywnej rafinacji, które stanowią bezużyteczny produkt odpadowy. Natomiast w przypadku zastosowania procesu hydrokrakingu wszystkie produkty uboczne znajdują zastosowanie jako komponenty frakcji paliwowych⁶⁹.

Wydajność olejów smarowych w procesie hydrokrakingu można zwiększyć, przerabiając w nim gacze parafinowe uzyskiwane w procesie odparafinowania destylatów olejowych. Produkt ten może być poddany hydrokrakingowi w oddzielnej instalacji bądź wprowadzony do surowca hydrokrakingu (destylatu próżniowego) w ilości 10—80⁰/₀^{70,71}.

Temperatura i szybkość objętościowa surowca w procesie hydrokrakingu destylatów olejowych zależą od założonej jakości uzyskiwanego oleju. Zwykle proces prowadzi się w temp. 380—430°C przy szybkości objętościowej surowca 0,3—0,7 h⁻¹. Wartości te odnoszą się do procesu hydrokrakingu prowadzonego w obecności katalizatorów niklowo-molibdenowych osadzonych na nośnikach o ograniczonej aktywności rozszczepiającej.

Bardzo trudno jest określić typowe wydajności produktów w procesie hydrokrakingu destylatów próżniowych bądź deasfaltyzatów, prowadzonym w celu uzyskiwania olejów smarowych. Wydajność produktów zależy bowiem od rodzaju surowca oraz założonej jakości otrzymywanego oleju smarowego. Dane literaturowe w tym względzie są bardzo różne. Wracając do omówienia rysunku V.33 można stwierdzić, że przy założeniu określonej wartości wskaźnika lepkości, wydajność oleju bazowego uzyskiwanego w procesie hydrokrakingu jest zawsze większa od wydajności osiąganey w procesie rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi. Różnice te są znaczne w przypadku większych wartości wskaźnika lepkości. Jak widać z rysunku, otrzymanie olejów smarowych o WL = 130—140 jest możliwe tylko za pomocą hydrokrakingu, przy czym uzyskiwana wydajność tych olejów jest mała i waha się w granicach 35—50⁰/₀. Należy przy tym podkreślić, że w przypadku hydrokrakingu olejów z rop parafinowych i naftenowych uzyskuje się większe wydajności niż w przypadku przeróbki surowców z rop aromatycznych.

W tabelicy V.16 podano wydajność procesu hydrokrakingu oraz najważniejsze własności otrzymywanego oleju smarowego wg danych procesu IFP/BASF⁴⁷. W tabelicy podano dwa przykłady. Pierwszy dotyczy łagodnego hydrokrakingu, (głębokiej hydrorafinacji) prowadzonego z dużą wydajnością oleju bazowego charakteryzującego się niezbyt dużym wskaźnikiem lepkości. Drugi przykład dotyczy hydrokrakingu tego samego surowca w warunkach ostrych, tj. z głęboką przemianą surowca i uzyskiwaniem małej wydajności oleju bazowego, z którego jednak moż-

Tablica V.16. Wyniki hydrokrakingu deasfaltyzatu z pozostałości próżniowej prowadzonego w celu otrzymania oleju smarowego (proces IFP/BASF)

Wyszczególnienie	Hydrokraking w warunkach łagodnych	Hydrokraking w warunkach ostrych
Własności surowca		
Gęstość, g/cm ³		0,930
Zawartość siarki, % wag.		2,40
Zawartość azotu, ppm		1050
Lepkość w temp. 100°C, mm ² /s		40
Wydajność produktów hydrokrakingu, % wag.		
H ₂ S+NH ₃	2,75	2,75
C ₁ +C ₂	0,25	0,58
C ₃ +C ₄	0,55	1,53
Benzyna lekka C ₅ -80°C	0,75	3,25
Benzyna ciężka 80-150°C	2,30	7,51
Olej napędowy 150-380°C	14,77	39,34
Olej bazowy > 380°C	80,00	47,06
Razem	101,37	102,2
Zużycie wodoru, m³/m³	150	220
Charakterystyka otrzymanego oleju smarowego		
Lepkość w temp. 100°C, mm ² /s	17,0	7,6
Wskaźnik lepkości	95	132
Temperatura krzepnięcia, °C	-15	-15

na uzyskać olej o bardzo dużym wskaźniku lepkości. W tablicy tej podano jedynie wydajność oleju bazowego o temperaturze wrzenia powyżej 380°C, nie podano natomiast wydajności deparafinatu. Różnica wydajności tego oleju w warunkach łagodnych i ostrych jest znaczna (80⁰/₀ wobec 47⁰/₀). W pierwszym przypadku uzyskano olej smarowy o jakości, którą można uzyskać stosując klasyczne metody produkcji olejów smarowych, tj. z zastosowaniem rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi. Prowadząc hydrokraking w warunkach ostrych, uzyskiwano natomiast olej o dużym wskaźniku lepkości (132), czego nie da się osiągnąć metodami klasycznymi (w tabl. IV.22 WL = 95).

W tablicy V.17 podano przykład procesu hydrokrakingu Isomax dwóch surowców, prowadzonego w celu otrzymania oleju smarowego o dużym wskaźniku lepkości⁷². Surowcami poddanymi przeróbce były: ciężki destylat próżniowy z ropy arabskiej oraz deasfaltyzat z procesu odasfaltowania propanem pozostałości próżniowej z ropy Wyoming. Wydajności deparafinatu (oleju smarowego uzyskiwanego z produktów hydrokrakingu) wynosiły 39 i 37⁰/₀ wag. w stosunku do surowca. Wskaźnik lepkości uzyskanych olejów smarowych wynosił odpowiednio 128 i 133. W procesie uzyskano ponadto 40,4 i 34⁰/₀ wag. destylatów o zakresie wrzenia oleju napędowego oraz 14,4 i 20,7⁰/₀ wag. frakcji benzynowej C₅ — 180°C. Produkty te stanowią wartościowe komponenty odpowiednich paliw silnikowych. Wydajność benzyny lekkiej jest niewielka 1,5—3,5⁰/₀ wag. Podobnie niewielka jest ilość powstających gazów węglowodorowych. Zużycie wodoru jest znacznie mniejsze w po-

Tablica V.17. Wyniki procesu hydrokrakingu Isomax ukierunkowanego na produkcję oleju smarowego

Wyszczególnienie	Hydrokraking destylatu próznlowego	Hydrokraking deasfaltyzatu
Własności surowca		
Gęstość, g/cm ³	0,907	0,933
Zakres temp. wrzenia, °C	246—540	440—587 (90%)
Zawartość siarki, % wag.	2,01	1,65
Zawartość azotu, ppm	630	1600
Zawartość asfaltenów, % wag.	0,05	0,01
Koksowalność, % wag.	2,01	1,65
Lepkość w temp. 100°C, mm ² /s	5,22	43,90
Wskaźnik lepkości	72	30
Temperatura krzepnięcia, °C	35	54
Wydajność produktów, % wag.		
H ₂ S+NH ₃	2,22	1,94
C ₁ —C ₂	0,2	1,03
C ₃ —C ₄	0,35	2,06
Benzyna lekka C ₅ —80°C	1,56	3,42
Benzyna ciężka C ₅ —180°C	12,80	17,25
Destylat 180—330°C	40,40	34,00
Deparafinat	39,11	36,70
Parafina	6,20	5,50
Razem	102,22	102,90
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	233	313
Własności produktu głównego (oleju smarowego)		
Lepkość w temp. 38°C, mm ² /s	17,36	26,73
Lepkość w temp. 100°C, mm ² /s	3,85	5,43
Wskaźnik lepkości	128	133

równaniu ze zużyciem w procesie hydrokrakingu podobnych surowców, ukierunkowanym na wytwarzanie paliw silnikowych.

Przedstawione w tabl. V.16 i V.17 dane stanowią typowe wyniki procesu hydrokrakingu, prowadzonego w celu otrzymania wysokojakościowych olejów smarowych. Podobne wyniki poddawane są również w wielu opracowaniach i publikacjach dotyczących tego wariantu wykorzystania procesu hydrokrakingu⁷³⁻⁷⁵. We wszystkich opisywanych w literaturze sposobach hydrokrakingu wysokojakościowe oleje smarowe o dużych wartościach wskaźnika lepkości uzyskuje się z wydajnością wynoszącą zwykle poniżej 40% wag. w stosunku do surowca. Jak już podkreślono wydajność ta jest pomimo to większa od końcowej wydajności oleju smarowego produkowanego z zastosowaniem metody rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi. Ponadto pozostałe produkty (gazy i lekkie destylaty) są w rafinerii całkowicie zagospodarowane.

Fracje paliwowe uzyskiwane jako produkty towarzyszące w procesie hydrokrakingu destylatów, prowadzonym w celu otrzymania olejów smarowych, mogą być wykorzystane jako komponenty w procesie produkcji paliw silnikowych.

Fracja benzyny lekkiej, której ilość jest niewielka (1,5—5% wag.), jakkolwiek charakteryzuje się mniejszą liczbą oktanową, to jednak może

być użyta bezpośrednio jako komponent benzyn silnikowych. Frakcja benzyny ciężkiej, uzyskiwana zwykle w ilości kilkunastu procent wagowych w stosunku do surowca, ma liczbę oktanową 50—56 (po etylizacji 73—75)⁶⁹. Benzyna ta charakteryzuje się wysokim stopniem rafinacji oraz dużą zawartością węglowodorów naftenowych i stanowi dogodny surowiec dla instalacji reformingu katalitycznego.

W produktach hydrokrakingu znajduje się 10—15% frakcji wrzącej w zakresie paliwa odrzutowego. Frakcja ta ma doskonałą charakterystykę jako paliwo odrzutowe: małą zawartość węglowodorów aromatycznych, dużą wartość wysokości niekopącego płomienia oraz wysoki stopień rafinacji. Jest ona wykorzystywana bezpośrednio jako komponent paliw odrzutowych.

Największy udział w produktach hydrokrakingu, otrzymywanych obok bazowego oleju smarowego, ma frakcja wrząca w zakresie oleju napędowego. Frakcja ta jest bogata w węglowodory naftenowe⁷⁶ (szczególnie dwupierścieniowe skondensowane) i zawiera stosunkowo mało węglowodorów parafinowych. Taki skład chemiczny powoduje, że frakcja ta ma mniejszy wskaźnik dieslowy (45—50) i mniejszą liczbę cetanową. Zawiera ona śladowe tylko ilości związków siarki oraz charakteryzuje się niską temperaturą krzepnięcia. Produkt ten jest zwykle bezpośrednio stosowany jako komponent oleju napędowego.

Porównanie własności olejów smarowych otrzymanych metodami hydrokrakingu oraz rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi

W tablicy V.18 podano porównanie składu chemicznego deparafinatu uzyskanego z destylatu próżniowego oraz trzech deparafinatów uzyskanych z produktów hydrokrakingu tego samego destylatu⁷⁵. Każdy z tych trzech deparafinatów otrzymano w wyniku hydrokrakingu prowadzonego z różnymi wydajnościami (mniejsza wydajność przy większej ostrości procesu). Jak widać, w ostrych warunkach procesu następuje największe obniżenie (w porównaniu z wyjściowym destylatem) zawartości węglowodorów aromatycznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów naftenowych przy jednoczesnym największym wzroście zawartości węglowodorów parafinowych oraz naftenów jednopierścieniowych. Z tych zmian składu węglowodorowego wynikają uwidocznione w tabl. V.18 zmiany wskaźnika lepkości. Wartości te zestawiono w tabl. V.19 z innymi własnościami (decydującymi o jakości olejów smarowych) deparafinatów mających składy podane w tabl. V.18. Jak widać, lepkość deparafinatów otrzymanych z produktów hydrokrakingu jest nieco mniejsza niż deparafinatów otrzymanych z bazowego destylatu próżniowego mającego ten sam zakres temperatury wrzenia. Aby zwiększyć lepkość olejów z procesu hydrokrakingu, należy nieco zmienić (o 5—10% przez odpowiednie rozfrakcjonowanie) zakres ich wrzenia w stosunku do zakresu wrzenia odpowiednich olejów otrzymanych technologią klasyczną. Dla

Tablica V.18. Składy chemiczne deparafinatu z pierwotnego destylatu próżniowego i deparafinatów uzyskanych z produktów hydrokrakingu

Wyszczególnienie	Rodzaj deparafinatu			
	z destylatu próżniowego	z produktów hydrokrakingu		
Wydajność deparafinatu, % wag.	—	58,0	40,8	37,6
Wskaźnik lepkości	36	85	106	110
Zawartość w deparafinacie, % wag.				
węglowodorów parafinowych	11,0	18,2	26,2	32,5
naftenów	25,1	60,8	69,9	64,1
w tym:				
jednopierscieniowych	6,2	17,5	21,3	29,7
dwupierscieniowych	6,4	19,9	20,8	21,5
trójpierścieniowych	4,7	9,6	13,6	7,5
czteropierścieniowych	7,8	13,8	14,2	5,8
węglowodorów aromatycznych	56,8	20,5	3,7	3,1
w tym:				
jednopierscieniowych	38,7	16,3	3,2	2,7
dwupierscieniowych	11,5	3,1	0,3	0,2
trójpierścieniowych	6,6	1,1	0,2	0,2
żywic	4,1	0,5	0,2	0,3
związków siarki	3,0	—	—	—

Tablica V.19. Charakterystyka deparafinatu z destylatu próżniowego oraz deparafinatów uzyskanych z produktów hydrokrakingu tego samego destylatu

Wyszczególnienie	Rodzaj deparafinatu			
	z destylatu próżniowego	z produktów hydrokrakingu		
Wydajność deparafinatu, % wag.	—	58,0	40,8	37,6
Własności deparafinatu				
Lepkość w temp. 100°C, mm/s ²	10,49	6,45	6,40	6,36
Wskaźnik lepkości	36	85	106	110
Zawartość siarki, % wag.	2,10	0,03	0,03	0,02
Kolor NPA	8	1,5	1,5	1,0
Temperatura krzepnięcia, °C	—16	—18	—17	—17
Kwasowość	0,2	—	—	—

uzupełnienia obrazu podano w tabl. V.20 informacje odnośnie charakterystyki lepkościowej różnych bazowych olejów smarowych otrzymywanych metodą klasyczną i z zastosowaniem procesu łagodnego hydrokrakingu (głębokiej hydroweracji). Dzięki temu procesowi można zatem wytwarzać oleje bazowe o wysokim wskaźniku lepkości z frakcji naftowych cięższych, niż to jest możliwe przy zastosowaniu selektywnej rafinacji furfurolem¹⁾. Wynika stąd korzyść polegająca na tym, że do wy-

¹⁾ Z tych samych surowców metodą hydrokrakingu można zatem uzyskać oleje smarowe o wyższym wskaźniku lepkości niż przy zastosowaniu metody furfurolewej. Jest to najważniejsza zaleta procesu hydrokrakingu jako technologii produkcji tych olejów.

Tablica V.20. Charakterystyka olejów bazowych z głębokiej hydrowrafinacji i z rafinacji rozpuszczalnikiem selektywnym

Właściwości	Oleje bazowe					
	z rafinacji rozpuszczalnikowej			z głębokiej hydrowrafinacji		
	5 W ¹⁾	10 W	20 W	5 W	10 W	20 W
Lepkość, mm/s ²						
w temp. 18°C	710	1690	5000	845	2070	5450
w temp. 38°C	21,85	35,5	65,5	29,85	51,2	85,1
w temp. 99°C	4,21	5,63	8,29	5,63	7,82	10,55
Wskaźnik lepkości	105	106	104	141	131	117
Temp. płynności, °C	-12	-9	-12	-18	-18	-18
Temp. zapłonu, °C	192	212	236	226	225	240
Średnia masa cząsteczkowa	368	415	517	444	521	535

¹⁾ 5W, 10W, 20W — klasy oleju wg klasyfikacji SAE, zależne od lepkości w temperaturach 37,38 oraz 98,89°C.

produkcji handlowego oleju smarowego z „hydrokrakingowego” oleju bazowego zużywa się mniej kosztownych dodatków lepkościowych. Ponadto zużycie tego oleju wskutek parowania w silniku jest wyraźnie mniejsze.

Z olejów smarowych otrzymanych z zastosowaniem procesu hydrokrakingu wytrącają się po dłuższym magazynowaniu niewielkie ilości osadów. Stabilność tych olejów jest bowiem nieco gorsza od stabilności olejów otrzymywanych metodami tradycyjnymi. Wynika to z faktu, że zawierają one nieznaczne ilości częściowo uwodornionych skondensowanych węglowodorów aromatycznych oraz węglowodorów cykloolefinowych. Poprawę barwy oraz stabilności można osiągnąć przez uzupełniającą rafinację ziemiemi odbarwiającymi⁷⁷, rafinację fluorowodorem¹⁾ lub przez zastosowanie odpowiednich dodatków⁷⁸.

Również odporność na utlenianie olejów smarowych otrzymanych z zastosowaniem procesu hydrokrakingu jest nieco mniejsza od odporności olejów z rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi. W tabl. V.21 przedstawiono zmianę własności olejów smarowych z hydrokrakingu z selektywnej rafinacji w teście Indiana (utlenianie powietrzem w temp. 174°C przez 120 h)⁷⁹. Jak widać, podczas tego testu bardziej wzrasta lep-

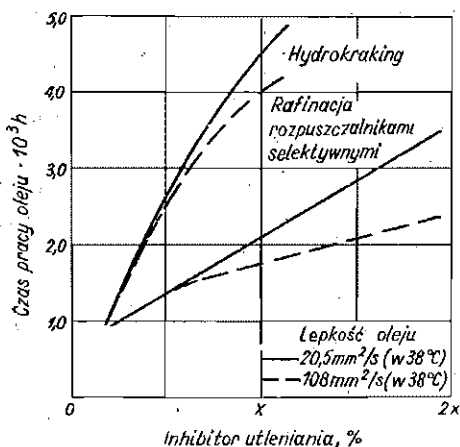
Tablica V.21. Zmiana własności olejów smarowych pochodzących z procesu hydrokrakingu oraz z rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi w teście odporności na utlenianie Indiana (oleje o WL = 95 z destylatą ropy kanadyjskiej)

Własności	Olej smarowy	
	z punktów hydrokrakingu	z rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi
Osady, mg/10 g	7	6
Wzrost lepkości, %	140	200
Liczba kwasowa	3,8	5,9

¹⁾ Patent USA nr 3463724

kość i liczba kwasowa olejów otrzymanych z tego samego surowca z zastosowaniem hydrokrakingu. Przyczyną mniejszej odporności tych olejów na utlenianie jest fakt, że nie zawierają one praktycznie związków siarki i azotu stanowiących naturalne inhibitory utleniania. Dane przedstawione w tabl. V.21 dotyczą utleniania olejów nie zawierających dodatków. Wprowadzając do oleju z hydrokrakingu dodatki inhibujące proces utleniania, uzyskuje się w efekcie olej smarowy o odporności na utlenianie większej od odporności uszlachetnionych dodatkami olejów z rafinacji selektywnej. Oleje smarowe pochodzące z procesu hydrokrakingu charakteryzują się bowiem znacznie większą czułością na dodatki uszlachetniające. Dotyczy to nie tylko inhibitorów utleniania, lecz także dodatków poprawiających wskaźnik lepkości i lepkość (tzw. wiskozatorów)¹⁾ oraz odporność na korozję. Ta szczególnie wysoka czułość na dodatki uszlachetniające stanowi istotną zaletę olejów smarowych uzyskiwanych w procesie hydrokrakingu.

Na rysunku V.35 przedstawiono wpływ dodatków na odporność na utlenianie (według testu ASTM D-943) dwóch olejów smarowych o lepkości 20,5 i 108 mm²/s (w temp. 38°C), otrzymanych w procesie hydro-



Rys. V.35. Zależność odporności olejów smarowych na utlenianie (wyrażona przez czas pracy oleju) od względnej ilości wprowadzonego inhibitora utleniania⁶⁰

krakingu oraz metodą rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi⁶⁰. Z wykresów wynika, że przy danej ilości dodatku (inhibitora utleniania) odporność na utlenianie oleju smarowego pochodzącego z procesu hydrokrakingu jest ponad dwukrotnie większa.

¹⁾ Istnieją problemy z rozpuszczalnością niektórych dodatków w olejach „hydrokrakingowych”, zwłaszcza tych, które otrzymano z pozostałości próżniowych odasfaltowanych propanem. Nie dotyczy to w zasadzie inhibitorów utleniania oraz dodatków myjących. Natomiast dodatki lepkościowo-depresacyjne (np. typu polimetakrylanów) nie rozpuszczają się w olejach głęboko rafinowanych wodorem, co tłumaczy się silnym charakterem parafinowym tych olejów. Problem ten łagodzi fakt, że oleje smarowe otrzymane z zastosowaniem hydrokrakingu mają wysoką lepkość i nie wymagają wprowadzenia dużych ilości wiskozatorów, a wprowadzenie mniejszych ilości tych dodatków wpływa korzystnie na stabilność termiczną oleju.

Porównawcze badania silnikowe olejów smarowych tej samej klasy, uzyskanych z tego samego surowca metodą rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi oraz z zastosowaniem procesu hydrokrakingu wykazują, że w czasie pracy silnika nie występują pomiędzy tymi olejami większe różnice. W testach niskotemperaturowych (CLR Engine Tests — 791A) nie stwierdza się żadnych różnic w pracy tych olejów, zarówno pod względem ilości tworzonych osadów jak i stopnia zużycia smarowanych powierzchni silnika. W testach silnikowych określających działanie korodujące oleju (np. CRS L-38) stwierdzono mniejsze działanie korodujące olejów pochodzących z procesu hydrokrakingu. Wynika to z większej podatności tych olejów na działanie dodatków — inhibitorów korozji.

Jedynie w testach wysokotemperaturowych, w których badania silnikowe prowadzono w temp. 305°C, oleje otrzymane z produktów hydrokrakingu wykazują nieco gorszą jakość. Mają one bowiem większą tendencję do tworzenia nagarów w przestrzeniach międzypierścieniowych tłoka. Wynika to z ich mniejszej stabilności termicznej⁷⁸ (w porównaniu z olejami z rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi). W celu poprawy stabilności termicznej tych olejów stosuje się zatem odpowiednie, wciąż udoskonalane dodatki uszlachetniające⁸¹. Pewna poprawa stabilności termicznej olejów smarowych z procesu hydrokrakingu wynika ze wspomnianego uprzednio obniżenia zawartości wiskozatorów, co jest możliwe dzięki większej podatności tych olejów na działanie dodatków.

Ze względu na swe wysokie wskaźniki lepkości oleje smarowe pochodzące z procesu hydrokrakingu są szczególnie przydatne do smarowania urządzeń pracujących w zmiennej temperaturze, a więc jako uniwersalne oleje wielosezonowe (**multi-grade oils**). Zakres dopuszczalnych zmian temperatury pracy urządzenia jest znacznie szerszy w przypadku smarowania olejami otrzymanymi w procesie hydrokrakingu niż w przypadku smarowania olejami wytworzonymi w schemacie tradycyjnym. Jak już wspomniano, ilość dodatków wprowadzanych w celu poprawy lepkości i wskaźnika lepkości jest również znacznie mniejsza. Mniejsze jest też zużycie oleju smarowego wyprodukowanego z zastosowaniem hydrokrakingu. Według badań amerykańskich (test 1300 CC) zużycie oleju z procesu hydrokrakingu było w tych samych warunkach o ok. 50%⁸² mniejsze w porównaniu ze zużyciem tego samego gatunku oleju otrzymanego metodą rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi.

Porównanie jakości olejów smarowych otrzymywanych z zastosowaniem procesu hydrokrakingu oraz metody tradycyjnej (rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi) warto uzupełnić ogólnymi informacjami dotyczącymi porównania kosztu wytwarzania tych olejów wymienionymi dwoma metodami. Otóż w przypadku produkcji olejów o wskaźniku lepkości większym od 95 koszt ten jest zawsze mniejszy w metodzie z hy-

drokrakingiem. Można przy tym ogólnie stwierdzić, że jest on tym mniejszy, im większa jest wartość wskaźnika lepkości produkowanego oleju. Mniejszy koszt wytwarzania olejów smarowych w technologii z zastosowaniem hydrokrakingu wynika ze znacznie większej niż w metodzie tradycyjnej wartości produktów ubocznych z braku odpadów oraz z faktu uzyskiwania większych wydajności oleju.

Jakość i ilość olejów smarowych wytwarzanych z zastosowaniem procesu hydrokrakingu jest ponadto w mniejszym stopniu uzależniona od rodzaju surowca. Ma to istotne znaczenie wobec ograniczonej podaży rop naftowych o jakości pożądanej przy stosowaniu tradycyjnej technologii produkcji olejów smarowych. Ważną zaletą hydrokrakingu jest ponadto uniwersalność tego procesu — w przypadku zmniejszonego zapotrzebowania na oleje smarowe instalacja może być eksploatowana z ukierunkowaniem na paliwa silnikowe.

Warto jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że moc przerobowa instalacji hydrokrakingu może zabezpieczyć produkcję pokrywającą w pełni zapotrzebowanie na oleje smarowe. Zapotrzebowanie to jest bowiem znacznie mniejsze od ogromnego zapotrzebowania na paliwa silnikowe. Tak więc w produkcji olejów smarowych hydrokraking może odgrywać rolę procesu o podstawowym znaczeniu, co nie jest możliwe w schematach produkcji paliw silnikowych.

d. Hydroizomeryzacja koncentratów parafinowych w produkcji olejów smarowych

Koncentraty parafinowe jako surowce do produkcji olejów smarowych

Koncentraty parafinowe stanowią produkty uboczne procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania selektywnie rafinowanych lekkich (350—420°C) i średnich (420—490°C) destylatów olejowych. Są one złożoną mieszaniną wielkocząsteczkowych węglowodorów stałych (70—90%) i ciekłych (30—10%)⁸². Węglowodory te są w zdecydowanej większości nasycone (do 99%), łańcuchowe i pierścieniowe. W ten ostatni bogate są przede wszystkim koncentraty wyodrębnione z destylatów o wyższej temperaturze wrzenia.

Z badań Cz. Kajdasa i Z. Borowca⁸² nad składem koncentratów parafinowych wydzielonych z przerabianej w Polsce ropy romaszczyńskiej wynika, że węglowodory izoparafinowe i pierścieniowe zawarte w koncentratkach parafinowych¹⁾ mają długie łańcuchy proste powodujące wysoką temperaturę krzepnięcia oraz wysoki wskaźnik lepkości. Przeprowadzając izomeryzację łańcuchów *n*-parafinowych można osiągnąć obniżenie temperatury krzepnięcia (łańcuchy izoparafinowe charakteryzują

¹⁾ Koncentraty te zawierają bardzo mało węglowodorów wielopierścieniowych obniżających jakość olejów smarowych.

się niską wartością tej temperatury i wysokim WL) i otrzymać produkt spełniający wymagania stawiane wysokojakościowym olejom smarowym (wysoki WL, niska temperatura krzepnięcia). Proces hydrokrakingu — hydroizomeryzacji koncentratów parafinowych (parafiny, gaczków parafinowych, olejów z ropy parafinowej) jest z tego względu uważany za wartościową metodę produkcji tych olejów.

Procesy hydroizomeryzacji koncentratów parafinowych

Z procesu hydrokrakingu można otrzymać oleje smarowe o wysokim wskaźniku lepkości, jednak — w przypadku gdy proces ten prowadzi się w ostrych warunkach — oleje te charakteryzują się szczególnie dużą zawartością węglowodorów parafinowych. Aby osiągnąć pożądaną niską temperaturę krzepnięcia tych olejów, trzeba je zatem poddawać dodatkowemu odparafinowaniu. Innym wariantem technologicznym jest zastosowanie hydrokrakingu połączonego z tzw. odparafinowaniem katalitycznym. Technologia ta polega na selektywnym hydrokrakowaniu połączonym z hydroizomeryzacją węglowodorów parafinowych oraz pierścieniowych z długimi łańcuchami parafinowymi^{82,83}. Osiąga się to dzięki prowadzeniu procesu pod wysokim ciśnieniem wodoru i zastosowaniu odpowiedniego katalizatora z nośnikiem kwaśnym o jednakowych wymiarach porów. Proces taki został zastosowany przez firmę British Petroleum North American Inc. do produkcji olejów smarowych o niskiej temperaturze krzepnięcia⁸³.

W produkcji olejów smarowych o wysokiej jakości pewną rolę w przyszłości odegrać może proces hydroizomeryzacji koncentratów parafinowych. W patentach zalecany jest proces dwustopniowy. W pierwszym stopniu przebiega hydrorafinacja koncentratu (katalizator Co-Mo/Al₂O₃ lub Ni-Mo/Al₂O₃, ciśnienie ok. 5 MPa, temperatura ok. 350°C), w wyniku której zmniejsza się zawartość siarki do poniżej 0,01% wag. i zawartość azotu do 20 ppm⁸⁹. Taki produkt można bez przeszkód poddawać hydroizomeryzacji na katalizatorze platynowym (ciśnienie do 10 MPa, temp. 400—450°C, szybkość objętościowa 1—2 h⁻¹). Po oddzieleniu z hydroizomeryzatu wytworzonych frakcji lekkich, resztę mającą zakres temperatury wrzenia surowca poddaje się niskotemperaturowemu odparafinowaniu rozpuszczalnikowemu. Oddzielone stałe węglowodory zwraca się do hydroizomeryzacji. Otrzymuje się wysokojakościowy olej smarowy o WL > 130 i temp. krzepnięcia poniżej -20°C⁸².

W ZSRR zastosowano w przemyśle proces hydroizomeryzacji parafiny (temp. wrzenia 360—480°C), pozwalający otrzymać z wydajnością ok. 30% oleje smarowe o WL = 130—140 i temp. krzepnięcia poniżej -50°C⁸⁴.

Proces hydroizomeryzacji stwarza możliwości korzystnego zagospodarowania koncentratów stałych węglowodorów naftowych. Jest to tym bardziej interesujące, że ilość tych koncentratów będzie wzrastać ze

względem na zwiększającą się podaż rop parafinowych na rynku światowym. Proces hydroizomeryzacji modyfikujący klasyczny schemat bloku olejowego pozwala wyeliminować odolejenie gaczu i osiągnąć wzrost wydajności oleju z 30 do 40% przy jednoczesnej poprawie jego jakości⁸². W wariacie współpracy instalacji hydroizomeryzacji z głęboką hydrorefinacją (hydrokrakingiem) można otrzymać wysokojakościowy olej smarowy ($WL=140-150$, $t_k < -20^\circ\text{C}$) bez żadnych kłopotliwych produktów ubocznych. W wariacie tym zbędny staje się stopień hydrorafinacji poprzedzającej hydroizomeryzację.

13. WSPÓLPRACA INSTALACJI HYDROKRACKINGU DESTYLATÓW Z INSTALACJĄ REFORMINGU BENZYN

Podstawowym szeroko stosowanym wariantem współdziałania instalacji hydrokrackingu destylatów z instalacją reformingu jest reformowanie ciężkiej benzyny hydrokrackingowej (patrz np. rys. V.24). Jeśli proces hydrokrackingu jest ukierunkowany na maksymalną produkcję benzyn, wówczas całą ilość wytwarzanej ciężkiej benzyny można poddać reformowaniu, gdy instalacja reformingu ma zdolność przerobową mniejszą nie więcej niż o 20—30% od zdolności przerobowej instalacji hydrokrackingu.

Drugim aspektem sprzężenia instalacji hydrokrackingu i reformingu jest wykorzystanie wodoru z reformingu benzyn hydrokrackingowych w instalacji hydrokrackingu. Wodór ten może pokryć ok. 30% zapotrzebowanie tej instalacji. Resztę trzeba dostarczyć z wytwórni wodoru. Bilans wodoru w układzie *reforming-hydrokracking-produkcja (wytwórnia) wodoru* rozpatrywany w powiązaniu z doбором parametrów wymienionych procesów stanowi interesujące zagadnienie optymalizacyjne.

Nowy wariant współpracy instalacji reformingu z instalacją hydrokrackingu przyniosło wprowadzenie przez Instytut Française du Petrole zmodyfikowanego procesu reformowania, zwanego Aromizing. Proces ten polega na przeróbce w instalacji Aromizing frakcji benzynowej 65—155°C, wydzielonej z produktów hydrokrackingu destylatu próżniowego. Dzięki zastosowaniu katalizatora wielometalicznego i ostrzejszych parametrów procesu (temp. 520—580°C, ciśnienie 0,7—1,5 MPa) instalacja Aromizing umożliwia uzyskanie większej niż w konwencjonalnym procesie reformingu wydajności węglowodorów aromatycznych oraz korzystniejszej proporcji pomiędzy zawartościami benzenu, toluenu i ksylenów w produkcji⁸⁵. Jest to wynik intensywniejszego niż podczas typowego reformowania przebiegu reakcji dehydrocyklizacji węglowodorów parafinowych do węglowodorów aromatycznych oraz dodatkowego przebiegu reakcji hydrodealkilowania części toluenu.

Na rysunku V.36 przedstawiono bilansowy schemat ideowy bloku

instalacji, umożliwiającego zmaksymalizowanie produkcji benzenu oraz poszukiwanych izomerów ksylenu (para i orto) z destylatu próżniowego³⁶. Widoczna jest w tym schemacie istotna rola procesu hydrokrakingu i innych procesów wodorowych (hydrodealkilowanie toluenu i części ksylenów oraz hydroizomeryzacja *m*-ksylenu). Dzięki ich powiązaniu z procesem zmodyfikowanego reformingu (Aromizing) można otrzymać z destylatu próżniowego ok. 22% benzenu, ok. 13% *p*-ksylenu i ok. 2% *o*-ksylenu. Łącznie powiązanie to umożliwia zatem przekształcenie aż ok. 37% destylatu próżniowego w najbardziej poszukiwane węglowodory aromatyczne.

14. ROLA I MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA INSTALACJI HYDROKRACKINGU W SCHEMATACH TECHNOLOGICZNYCH RAFINERII

Ze względu na uniwersalność i elastyczność, zarówno w stosunku do przerabianych surowców jak i wytwarzanych produktów, proces hydrokrakingu destylatów może mieć różnorodne zastosowanie w schematach technologicznych przeróbki ropy naftowej. Obecnie w większości rafinerii dysponujących tym procesem moc przerobowa instalacji hydrokrakingu jest mała w porównaniu z ilością przerabianej ropy naftowej lub w stosunku do zdolności przerobowych podstawowych instalacji (krakingu katalitycznego, reformingu). Z tego względu w rafineriach tych hydrokraking traktuje się jako proces pomocniczy umożliwiający pewną poprawę efektywności przeróbki ropy i wpływający korzystnie na jakość, a tym samym i wartość wytwarzanych produktów końcowych. Proces hydrokrakingu ułatwia dostosowanie procesu przeróbki ropy naftowej w rafinerii do zmiany gatunku przerabianej ropy oraz umożliwia lepsze dostosowywanie profilu produkcji rafinerii do zmiennych (sezonowych) potrzeb rynku.

W przypadku gdy rafineria dysponuje instalacją hydrokrakingu destylatów o niewielkiej mocy przerobowej (w stosunku do ilości przerabianej ropy), wykorzystanie tej instalacji jest z reguły różnorodne w sensie przerabiania w niej różnych surowców z ukierunkowaniem na różne produkty. O sposobie wykorzystania instalacji hydrokrakingu decydują w tym przypadku aktualne potrzeby rafinerii. W zależności od potrzeb instalacja hydrokrakingu może być wykorzystywana do przeróbki destylatów z ukierunkowaniem na produkcję benzyny, paliwa odrzutowego lub oleju napędowego, stanowiąc uzupełnienie procesu krakingu katalitycznego. W procesie hydrokrakingu mogą być przerabiane oleje cyrkulacyjne z krakingu katalitycznego bądź inne wysokoaromatyczne destylaty z procesów rozkładowych. Jest to szczególnie uzasadnione w przypadku zmiany (pogorszenia się) jakości surowca dla procesu krakingu katalitycznego

wskutek zmiany jakości ropy przerabianej w rafinerii. W tym przypadku współpraca instalacji hydrokrakingu i krakingu katalitycznego umożliwia utrzymanie założonej wydajności produktów (w szczególności benzyny) pomimo gorszej jakości ropy. Ponadto instalacja hydrokrakingu destylatów w przypadku wzrostu zapotrzebowania na wysokojakościowe oleje smarowe może być wykorzystana okresowo do wytwarzania olejów bazowych o wysokich wskaźnikach lepkości.

Omówione różnorodne możliwości wykorzystywania procesu hydrokrakingu w rafinerii wynikają z jego szczególnej elastyczności. Istotna jest przy tym okoliczność, że zmiany rodzaju surowca lub ukierunkowania na określony rodzaj produktu można dokonać w instalacji hydrokrakingu w czasie kilkunastu godzin.

Inaczej przedstawia się zagadnienie wykorzystania procesu hydrokrakingu w tak zwanych rafineriach wodorowych (*all hydrogen refinery*), w których moc instalacji hydrokrakingu jest na tyle duża, że można w nich przerobić destylaty naftowe w ilości stanowiącej znaczną część przerobionej ropy. Jest to możliwe w dwóch przypadkach:

1) w rafinerii o małej mocy przerobowej (np. 1—3 mln m³/r), w której strumień surowca poddawany przeróbce w instalacji hydrokrakingu stanowić może istotną ilościowo część ropy naftowej poddawanej przeróbce;

2) w rafineriach o dużej mocy przerobowej, w których moc przerobowa kilku instalacji hydrokrakingu jest ilościowo znacząca w stosunku do ilości przerabianej ropy.

W obu wymienionych przypadkach instalacja (instalacje) hydrokrakingu z uwagi na swą znaczną moc przerobową w stosunku do przerobu ropy naftowej stanowi jedną z podstawowych instalacji przerobczych o zasadniczym znaczeniu technologicznym. W przypadkach tych sposób wykorzystania procesu hydrokrakingu jest zwykle ściśle określony zarówno w zakresie rodzaju przerabianych surowców, jak i wytwarzanych produktów. Instalacje hydrokrakingu mają wtedy określone przeznaczenie w rafineryjnym schemacie przeróbki ropy naftowej, a możliwa różnorodność i elastyczność wykorzystania jest w tym przypadku mniej istotna i ograniczona stosunkowo dużą mocą przerobową tych instalacji. W rafineriach wodorowych jakość strumieni surowca dla procesu hydrokrakingu ulega zatem mniejszym zmianom, nie występuje też zwykle potrzeba zmiany ilości i jakości strumieni produktów wytwarzanych w tym procesie.

Przykłady wykorzystania instalacji hydrokrakingu w małych rafineriach o profilu paliwowym zostały przedstawione uprzednio (np. rys. V.24). Omówione przykłady dotyczyły przeróbki ropy naftowej w małej rafinerii (1 mln m³/r) nie mającej instalacji krakingu katalitycznego. Proces hydrokrakingu destylatów był wykorzystany w sposób umożliwiający wytwarzanie maksymalnych ilości (w stosunku do przerabianej ro-

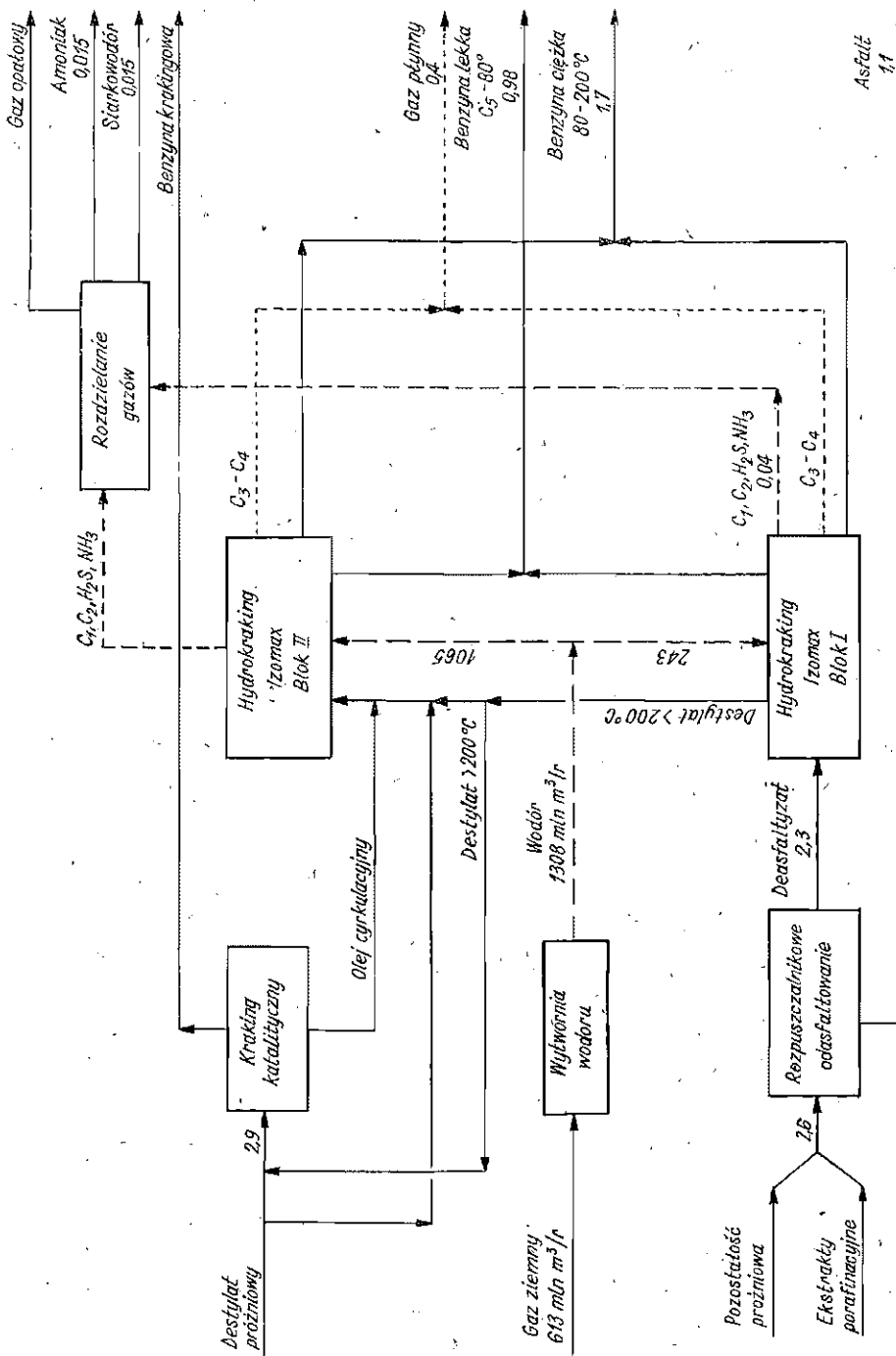
py) paliw silnikowych. — wysokooktanowej benzyny, paliwa odrzutowego lub oleju napędowego.

Uzasadnione jest również wykorzystanie procesu hydrokrakingu w małej rafinerii o profilu paliwowo-olejowym. W tym przypadku w instalacji hydrokrakingu przerabia się szeroką frakcję destylatów, co umożliwia zarówno uzyskanie wysokojakościowych paliw silnikowych, jak i olejów bazowych dla wytwarzania olejów smarowych o wysokich wskaźnikach lepkości.

Jak dotychczas w światowym przemyśle rafineryjnym pracuje zaledwie kilka dużych rafinerii wodorowych. Spośród nich można wymienić rafinerię firmy Standard Oil of California w Richmond (Kalifornia), rafinerię firmy Caltex we Frankfurcie w RFN oraz rafinerię firmy Kuwait Petroleum Co w Shuaiba w Kuwejcie. Według zgodnych poglądów większości specjalistów w zakresie rafineryjnej przeróbki ropy naftowej liczba dużych rafinerii wodorowych dysponujących dużymi blokami instalacji hydrokrakingu destylatów i innych procesów wodorowych będzie ustawicznie wzrastać⁶⁷. Stale zwiększająca się cena ropy naftowej na rynku światowym oraz ograniczona wielkość zasobów powodują konieczność preferowania jej głębokiej przeróbki w celu uzyskania maksymalnej ilości wartościowych produktów (paliw silnikowych, olejów smarowych oraz surowców petrochemicznych) kosztem ograniczenia produkcji pozostałościowych olejów opałowych i asfaltów. Taka głęboka przeróbka ropy naftowej jest możliwa jedynie z pełnym wykorzystaniem możliwości, jakie daje zastosowanie procesów wodorowych, w tym również procesu hydrokrakingu destylatów. W niektórych krajach zaistniałe warunki uczyniły, że ekonomicznie uzasadnione stało się pogłębienie przeróbki ropy, a więc m.in. budowa dużych bloków instalacji hydrokrakingu w rafineriach.

Istotne znaczenie uzasadniające celowość szerokiego wprowadzenia procesów wodorowych do rafineryjnej przeróbki ropy naftowej mają również względy wynikające z konieczności ochrony środowiska (np. ograniczenie emisji tlenków siarki i azotu do atmosfery). Produkty przeróbki ropy naftowej wytwarzane z udziałem procesów wodorowych charakteryzują się wysokim stopniem rafinacji, a użytkowanie tych produktów nie stwarza zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Często przedstawianym w literaturze przedmiotowej^{60,67} przykładem dużej rafinerii wodorowej dysponującej blokami instalacji hydrokrakingu destylatów o znacznej mocy przerobowej jest rafineria firmy Standard Oil of California w Richmond na zachodnim wybrzeżu Stanów Zjednoczonych. Na rys. V.37 przedstawiono schemat powiązań instalacji hydrokrakingu destylatów w tej rafinerii. Rafineria ta ma moc przerobową ok. 11 mln m³/r i wytwarza jako podstawowe produkty paliwa silnikowe (wysokooktanową benzynę oraz paliwo odrzutowe). W roku 1966 z uwagi na ograniczony zbyt na wysokosiarkowe pozostałościowe oleje



Rys. V.37. Schemat ideowy integracji dwóch bloków instalacji hydrokrakingu destylatów w rafinerii firmy Standard Oil of California w Richmond (Stany Zjednoczone)

opałowe wytwarzane uprzednio w rafinerii dokonano modernizacji, wprowadzając obecny schemat umożliwiający głęboką przeróbkę ropy naftowej na paliwa silnikowe. Jako podstawowy proces przeróbczy obok procesu krakingu katalitycznego (instalacja o mocy 2,9 mln m³/r) zastosowano proces hydrokrakingu destylatów Isomax. W rafinerii pracują dwa bloki instalacji hydrokrakingu Isomax o łącznej mocy przerobowej 3,75 mln m³/r. Pierwszy blok ma dwa reaktory o łącznej mocy 1,5 mln m³/r, drugi składa się z sześciu reaktorów i ma moc przerobową ok. 2,3 mln m³/r. Zainstalowana moc przerobowa instalacji hydrokrakingu jest porównywalna z mocą przerobową dużej instalacji krakingu katalitycznego.

Surowce dla pierwszego bloku instalacji hydrokrakingu (2 reaktory) stanowi deasfaltyzat uzyskiwany w procesie odasfaltowania propanem i butanem pozostałości próżniowej i ekstraktów z rafinacji rozpuszczalnikami selektywnymi. Instalacja odasfaltowania ma moc przerobową 2,6 mln m³/r. Deasfaltyzat (gęstość 0,956 g/m³, zakres wrzenia 290—540°C) 50% obj., zawartość siarki 1,0% wag., zawartość azotu 6000 ppm) jest przerabiany w dwóch jednostopniowych reaktorach hydrokrakingu, bez recyrkulacji, w warunkach zapewniających znaczną rafinację i uwodornienie surowca przy niewielkiej wydajności frakcji paliwowych. Łączna wydajność produktów wrzących poniżej 200°C wynosi tylko ok. 15%. Z uwagi na ograniczony stopień przemiany surowca zużycie wodoru wynosi tylko ok. 160 m³/m³. Produkt hydrokrakingu wrzący powyżej temp. 200°C jest rozdzielany na dwa strumienie. Część tego produktu kieruje się do instalacji krakingu katalitycznego, gdzie jest przerabiana łącznie z destylatem próżniowym stanowiącym podstawowy surowiec w tej instalacji. Pozostała część (podstawowy strumień) tego produktu jest przerabiana w drugim bloku instalacji hydrokrakingu (6 reaktorów), w którym jako surowiec stosuje się mieszaninę składającą się z tego produktu (tj. produktu hydrokrakingu deasfaltyzatu z pierwszym bloku), z destylatu próżniowego z DRW oraz z oleju cyrkulacyjnego z instalacji krakingu katalitycznego. Ten surowiec ma następującą charakterystykę: gęstość 0,919 g/cm³, zakres temp. wrzenia 218—443°C, zawartość siarki 0,5% wag., zawartość azotu 1600 ppm. Jest on poddawany głębokiej przemianie w drugim bloku instalacji hydrokrakingu z recyrkulacją surowca i w warunkach zapewniających całkowitą przemianę z maksymalną wydajnością frakcji benzynowej¹⁾. Wielkość strumienia produktów oraz łączne wydajności produktów z obu instalacji hydrokrakingu podano na rys. V.37. W rozwiązaniu zastosowanym w rafinerii w Richmond pierwszy blok instalacji hydrokrakingu stanowi jak gdyby odpowiednik stopnia rafinującego w dwustopniowych instalacjach hydrokrakingu. Zadaniem tego bloku jest uzdatnienie szczególnie ciężkiego surow-

¹⁾ Ze względu na głęboką przemianę surowca zużycie wodoru jest ponad dwukrotnie większe niż w pierwszym bloku hydrokrakingu (ok. 465 m³/m³).

ca (deasfaltyzatu) dla drugiego bloku hydrokrakingu, w którym uzyskuje się typową dla tego procesu głęboką przemianę surowca.

Przedstawiony przykład integracji bloku instalacji hydrokrakingu destylatów w rafinerii jest szczególnie korzystny, gdyż umożliwia głęboką przeróbkę ropy naftowej na paliwa silnikowe. Współpraca instalacji rozpuszczalnikowego odasfaltowania, krakingu katalitycznego i hydrokrakingu umożliwiła uzyskanie o 40% większej wydajności benzyny w porównaniu z wydajnością uzyskiwaną przy przeróbce tej samej ilości ropy naftowej bez zastosowania instalacji hydrokrakingu.

Przykładem bezpozostałościowej przeróbki ropy naftowej może być schemat technologiczny zastosowany w rafinerii Shuaiba w Kuwejcie. W schemacie przeróbczym tej rafinerii istotną rolę odgrywa powiązanie instalacji visbreakingu, które nasiliłyby się szczególnie wtedy gdy chcielibyśmy destylatów oraz krakingu katalitycznego. Umożliwia ono zupełną przeróbkę ropy naftowej na produkty paliwowe.

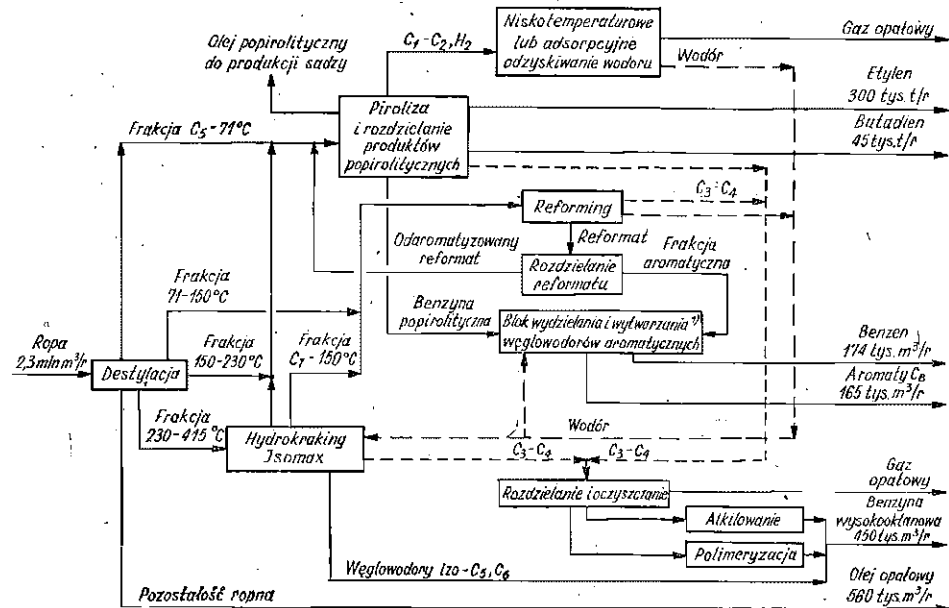
Innym teoretycznie możliwym wariantem schematu przeróbki ciężkich rop asfaltowych jest schemat polegający na współpracy instalacji visbreakingu z instalacją hydrokrakingu destylatów wrzących powyżej 200°C z destylacji ropy naftowej oraz z procesu visbreakingu. Wariant ten nie jest stosowany ze względu na trudności związane z eksploatacją instalacji visbreakingu, które nasiliłyby się szczególnie wtedy gdy chciałoby się prowadzić proces ze stosunkowo głęboką przemianą pozostałości ropnej.

Interesującą możliwością przeróbki wysokoasfaltowych rop naftowych stanowi współpraca instalacji koksowania, krakingu katalitycznego oraz hydrokrakingu destylatów. W schemacie tym pozostałość ropną poddaje się koksowaniu w instalacji koksowania komorowego lub fluidalnego. Destylat z koksowania kieruje się do pierwszego hydrokrakingu, w którym następuje uwodornienie oraz rafinacja wysokoaromatycznego surowca. Produkty pierwszego bloku hydrokrakingu wrzące powyżej temp. 200°C kieruje się do instalacji krakingu katalitycznego oraz do drugiego bloku instalacji hydrokrakingu. W bloku tym przerabia się surowiec stanowiący mieszaninę pierwotnego destylatu próżniowego, produktów pierwszego bloku hydrokrakingu oraz oleju cyrkulacyjnego z procesu krakingu katalitycznego. Proces prowadzi się z całkowitą przemianą surowca na benzynę. Benzyny poddawane są reformingowi. Gazy C_3-C_4 z instalacji koksowania, krakingu katalitycznego i hydrokrakingu kieruje się do instalacji alkilowania, w której uzyskuje się benzynę wysoko-oktanową. Wodór dla procesu hydrokrakingu wytwarza się przez zgazowanie pozostałości próżniowej i koksu naftowego z instalacji koksowania. Łączna wydajność benzyny wynosi 95% w stosunku do ropy naftowej. Omówiony schemat jest podobny do sposobu realizowanego w rafinerii w Richmond, z tym, że zamiast procesu odasfaltowania zastosowano proces koksowania pozostałości ropnych. Wzajemne powiązania,

rola i miejsce instalacji hydrokrakingu są natomiast w obu wariantach identyczne. Nie są znane przykłady realizacji tego wariantu w praktyce przemysłu rafineryjnego. Stosuje się jedynie niekiedy technologię przeróbki destylatów z koksowania w systemie instalacji kraking katalityczny — hydrokraking.

Omówione powyżej przykłady integracji instalacji hydrokrakingu destylatów w technologii przeróbki ropy naftowej nie wyczerpują wszystkich możliwości, stanowią jednak najbardziej oczywiste zastosowania procesu hydrokrakingu, umożliwiające uzyskanie maksymalnej wydajności paliw silnikowych.

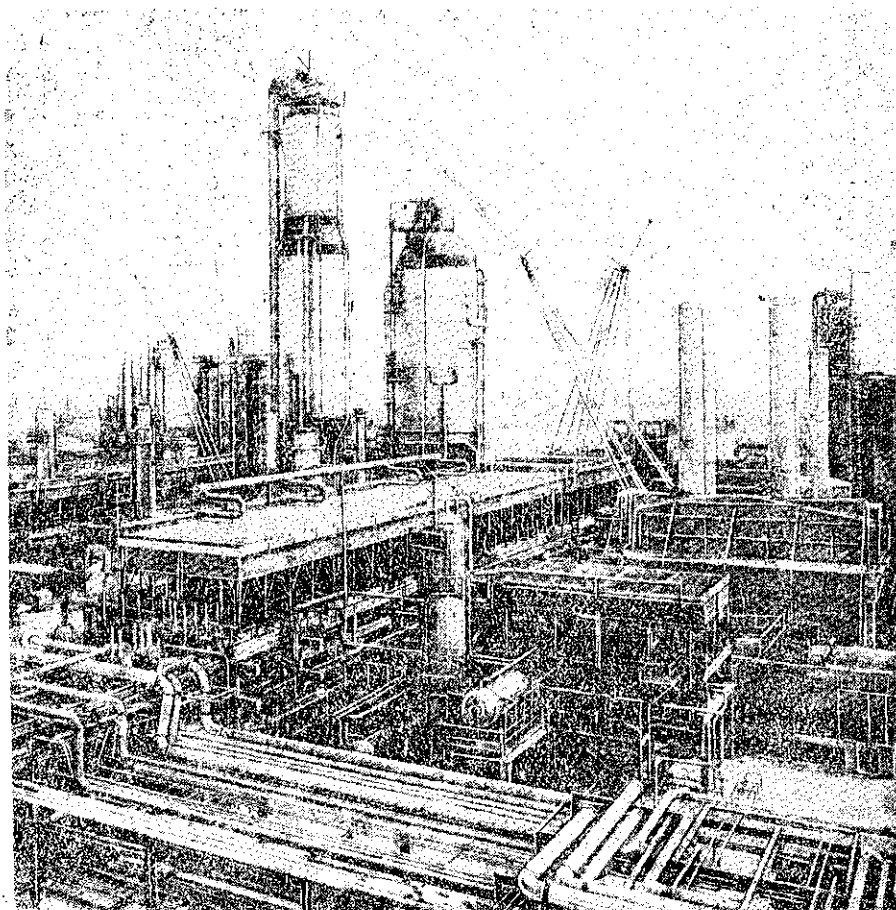
Przykład wykorzystania procesu hydrokrakingu w zakładzie rafineryjno-petrochemicznym stanowi kombinat firmy Caltex we Frankfurcie w RFN. W rafinerii tej przerabia się ropę parafinową (libijską). Jako produkty uzyskuje się surowce petrochemiczne etylen, butadien, węglowodory aromatyczne, benzynę wysokooktanową oraz olej opałowy. Schemat powiązania instalacji hydrokrakingu z innymi instalacjami technologicznymi w tej rafinerii pokazano na rys. V.38. Ropa jest poddawana destylacji atmosferycznej. Mazut (24⁰/o w stosunku do ropy) stanowi olej opałowy. Destylat wrzący w granicach temp. 230—415°C jest surowcem dla instalacji hydrokrakingu Isomax. Surowiec ten jest całkowicie przerabiany w procesie hydrokrakingu na produkty wrzące poniżej temp. 230°C. Produkty hydrokrakingu o zakresie temp. wrzenia 150 —



Rys. V. 38. Schemat wykorzystania instalacji hydrokrakingu analogiczny do zastosowanego w zakładzie rafineryjno-petrochemicznym firmy Caltex we Frankfurcie (RFN)

¹⁾ Procesy produkcji benzenu i p-ksylenu metodami hydrodealkilowania toluenu, izomerizacji ksylenów, dysproporcjonowania i transalkilowania toluenu

—230°C łączy się z destylatami C_5 —71°C i 150—230°C z destylacji ropy naftowej i kieruje do instalacji pirolizy, w której wytwarza się etylen oraz butadien, stanowiące podstawowe surowce petrochemiczne. Destylaty benzynowe 71—150°C z destylacji ropy naftowej i z instalacji hydrokrakingu oraz benzyna popirolityczna są poddawane przeróbce w bloku instalacji reformingu, hydrodealkilowania i wydzielania węglowodorów aromatycznych. Celem tej przeróbki jest uzyskanie benzenu i ksylenów. Wytworzona benzyna wysokooktanowa pochodzi wyłącznie z procesów przeróbki węglowodorów C_3 — C_4 uzyskiwanych w poszczególnych instalacjach. Węglowodory te przerabia się łącznie w bloku instalacji rozdziału i oczyszczania gazów, izomeryzacji, alkilowania i polimeryzacji. Ilość uzyskiwanej benzyny wynosi ok. 20% w stosunku do przerobionej ropy.



Rys. V.39. Widok fragmentu rafinerii wodorowej o dużej zdolności przerobowej instalacji hydrokrakingu (Shuaiba, Kuwejt, rafineria firmy Kuwait National Petroleum Co). Zdjęcie nadesłane i zamieszczone za zgodą firmy Fluor Co (Los Angeles, USA)

Zastosowanie instalacji hydrokrakingu w rafinerii wytwarzającej produkty petrochemiczne umożliwia znaczne zwiększenie ilości surowców dla procesu pirolizy oraz pozwala wykorzystywać do wytwarzania węglowodorów aromatycznych ciężkie destylaty, które z uwagi na swój charakter chemiczny nie mogą mieć zastosowania jako surowce w procesach produkcji surowców petrochemicznych.

Minione 20 lat zastosowań procesu hydrokrakingu w przemyśle rafineryjnym w pełni potwierdziło przydatność i wszechstronne zalety tego procesu. Dokonano znacznego postępu w zakresie konstrukcji oraz efektywności pracy aparatury i instalacji hydrokrakingu destylatów. Potwierdzono w praktyce rafineryjnej różnorodne możliwości wykorzystania tego procesu w technologii przeróbki ropy naftowej. Zastosowanie procesu hydrokrakingu destylatów w rafinerii umożliwia głęboką przeróbkę ropy na wysokowartościowe produkty (paliwa silnikowe, oleje smarowe, surowce petrochemiczne). Produkty te charakteryzują się wysokim stopniem rafinacji i ich użytkowanie nie jest uciążliwe dla środowiska. Te szczególnie i niewątpliwe zalety będą zapewne sprzyjać dalszemu rozpowszechnianiu się procesu hydrokrakingu destylatów w światowym przemyśle rafineryjnym.

LITERATURA

1. Weiser O., Landa S.: Sulphide catalysts, their properties and applications. Praga. Ac. Publ. House of the Czechoslovak Academy of Sciences 1972.
2. Klappott G. M.: *Chem. Techn.*, 18, 10, 578 (1966).
3. Landa S.: Syntetické paliva. Praga. SNTL 1960.
4. Sterba M. J.: *Oil a. Gas J.*, 58, 21, 102 (1960).
5. Storomont D. H.: *Oil a. Gas J.*, 66, 35, 27 (1968).
6. *Hydrocarbon Process.*, 55, 9, 122 (1976).
7. *Oil a. Gas J.*, 74, 52, 127 (1976).
8. Raşeev S. D.: Procesy rozkładowe w przeróbce ropy naftowej. Warszawa. WNT 1967.
9. Ward J. W.: *Hydrocarbon Process.*, 55, 9, 103 (1976).
10. *Oil a. Gas J.*, 65, 13, 94 (1967).
11. Storomont D. H., Hoot H.: *Oil a. Gas J.*, 64, 17, 146 (1966).
12. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 38, 96 (1968).
13. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 68, 16, 165 (1970).
14. Maxwell J. B.: Data book on hydrocarbons. Van Nostrand 1950.
15. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 24, 86 (1967).
16. Осипов Л. Н.: Химия и тех. топлив и масел, 8, 1 (1965) и 5, 5 (1966).
17. *Hydrocarbon Process.*, 43, 5, 117 (1964) oraz 44, 12, 109 (1965).
18. Beuther H., Schmidt B. K.: Proc. 7th World Petroleum Congress, Mexico City 1967.
19. Scott J. W., Bridge A. G.: *Advan. Chem. Ser.*, 103, 113, (1971).
20. Thomas C. L.: Catalytic Proc. a. Proven Catal., s. 172. New York. Acad. Press. 1978.
21. Voories A., Smith W. M.: Advances in petroleum chemistry and refining, vol. 8, s. 169. Interscience New York 1964.

22. *Oil a. Gas J.*, 60, 13, 184 (1962).
23. Clough H.: *Ind. Eng. Chem.*, 49, 673 (1957).
24. Scott J. W.: US Pat. 2944005 i 2944006 (1960).
25. Химия и тех. топлив и масел, 15, 3, 8 (1970).
26. *Oil a. Gas J.*, 75, 28, 153 (1977). —
27. Pollitzer E. L., Hiffmann L.: US Pat. 3663425 (1972).
28. Collingham P. L., Burker L. K.: *Ind. Eng. Chem. Prod.*, 12, 1, 41 (1973).
29. Жаворонков М. Н., Росоловская Б. Н.: *Кинетика и катализ*, 12, 3, 672 (1971).
30. Patent USA 3692665.
31. Coonradt H. L.: *Ind. Eng. Chem.*, 53, 727 (1961).
32. Volf P., Lofferty J. L., Sokołowski J.: Paper at 35th Midyear Meeting Div. Refining Am. Petrol. Inst., Houston Texas, 15 May 1970, Preprint 51—70.
33. Магарил Р. З.: Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Москва. Химия 1976.
34. Агафонов А. В.: Проблемы переработки высокосернистых нефтей. Москва. ЦНИИТЭ Нефтехим 1965.
35. Rossi W. J.: *Hydrocarbon Process.*, 44, 12, 109 (1965).
36. Stefens J. H., Ring D. D.: *Oil a. Gas J.*, 66, 21, 117 (1968).
37. Nonnenmacher H.: Ses. VIII 7th World Petroleum Congress. Mexico City 1967.
38. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 8, 99 (1968).
39. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 7, 122 (1968).
40. Kramarz J., Radosz M., Wolf A., Wit R.: *Nafta*, 3—4, 169 (1976).
41. Орочко Д. И., Черкасова Г. Н.: Химия и тех. топлив и масел, 3, 8 (1968).
42. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 41, 164 (1967).
43. Пережитина Н. Я.: Исследование и применение гидрогенизационных процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Москва. ЦНИИТЭ Нефтехим. 1968.
44. Scott J. W., Peterson N. D.: Advances in hydrocracking. P. D. 17, 7th World Petroleum Congress, Mexico City 1967.
45. Lawrence C. J.: *Oil a. Gas J.*, 62, 18, 88 (1964).
46. Rossi W. G., Hudochek R. J.: *Chem. Eng.*, 73, 6, 138 (1966).
47. Institut Français du Pétrole: IFP/BASF hydrocracking proces technical presentation. IFP Sept. 1972.
48. Word J. W. i in.: API Refining Meeting, Philadelphia, May 15, 1973.
49. Rossi W. J.: *Hydrocarbon Process.*, 44, 12, 109 (1965).
50. Storumont D. H., Hoot C.: *Oil a. Gas J.*, 64, 17, 146 (1966).
51. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 19, 134 (1967).
52. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 21, 139 (1967).
53. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 15, 100 (1967).
54. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 26, 85 (1967).
55. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 17, 95 (1967).
56. Wood F. C., Eubank O. C., Sosnowski J.: *Oil a. Gas J.*, 66, 25, 82 (1968).
57. Watkins C. H., Jacobs W. L.: *Oil a. Gas J.*: 67, 47, 94 (1969).
58. *Hydrocarbon Process.*, 55, 9, 105—230 (1976) oraz Ward J. W.: *Hydrocarbon Process.*, 54, 9, 120 (1975).
59. Зрелов В. Н., Серегин Е. П.: Жидкие ракетные топлива. Москва. Химия 1975.
60. Watkins C. H., Jacobs W. L.: *Oil a. Gas J.*, 64, 11, 102 (1966).
61. Storumont D. H.: *Oil a. Gas J.*, 65, 36, 194 (1967).
62. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 36, 194 (1967).
63. Menke A. M., Schmid B. K., Strom J. R.: *Oil a. Gas J.*, 65, 14, 162 (1967).
64. Pollitzer E. L. i in.: *Proc. Div. Refining, API*, 47, 733—751 (1967).
65. Diur H.: *Oil a. Gas J.*, 64, 7, 81 (1966).

66. Bailey W. A., Moise N.R.: Am. Chem. Soc. Reg. Meeting Atlantic Sect. Philadelphia 1966.
67. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 65, 33, 130 (1967).
68. Benthier H., Davidson R., Henke A.M.: *Ind. Eng. Chem.*, 65, 9, 174 (1964).
69. Institut Français du Pétrole. IFP technology in lubes and waxes. Technical presentation 1974.
70. Киржев В. И., Шаволина Н. В., Золотников В. З.: Производство высокоиндексных масел с применением гидрокрекинга. Москва. ЦНИИТЭ Нефтехим. 1968.
71. Billon A.: *Rev. Inst. Franc. Petrol.*, 22, 11, 1665 (1967).
72. Watkins C. W., Webb T.: *Oil a. Gas J.*, 67, 26, 112 (1969).
73. Kajdas Cz., Borowiec Z.: *Nafta*, 31, 2, 75 — 79 (1975).
74. Novak V.: *Chemický průmysl*, 25, 12, 623 — 626 (1975).
75. Agafonow A.W. i in.: 7th World Petroleum Congress, Mexico City 1967, vol. 4. Elsevier Publ. Co. New York.
76. Novak V.: *Chemický průmysl*, 26, 10, 528 — 532 (1976).
77. Angulo J. i in.: *Hydrocarbon Process.*, 47, 6, 111 — 115 (1968).
78. Asseff P.A.: 35th Mild-Year Meeting Am. Petrol. Div. Refining (Preprint 41 — 70), Houston Texas 1970.
79. Gilbert J. B. i in.: *Inst. Petrol.*, 53, 317 — 327 (1967).
80. Bayer R. P., F.E. Didi: SAE Prepr. No 730781.
81. IX World Petroleum Congress Proceedings, vol. 5, 191, Applied Science Publ. Ltd. 1975.
82. Kajdas Cz., Borowiec Z.: *Przem. Chem.*, 56, 1, 17 — 19 (1977).
83. Bennet R. N., Elkes G. J., Wanless G. J.: *Oil a. Gas J.*, 73, 1, 69 (1975).
85. *Eur. Chem. News* 27, 685, 39 (1975).
86. Aromizing the heart of the aromatics complex. Institut Français du Pétrole. Technical presentation 1975 — 1976.
87. Scott J. W., Paterson W. J.: 7th World Petroleum Congress, Mexico City 1967. Proceedings vol. 4, 97. Elsevier Publ. Co. 1967.

VI. Procesy hydroodsiarczania i hydrokrakingu pozostałości ropnych

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA POZOSTAŁOŚCI ROPNYCH

W zależności od rodzaju ropy naftowej i sposobu jej przeróbki ilość pozostałości ropnej waha się w zakresie 0—60% (w stosunku do ropy surowej). Średnio w skali światowej ok. 40% wszystkich produktów przeróbki ropy naftowej stanowią pozostałości ropne. Oznacza to, że np. w 1977 r. światowy przemysł rafineryjny wyprodukował ok. 1,2 mld ton produktów pozostałościowych¹⁾.

Pojęcie pozostałość ropna jest szerokie, obejmuje ono różne produkty — od odbenzynowanej ropy naftowej do asfaltów. W praktyce technologicznej²⁾ rozróżnia się następujące rodzaje pozostałości:

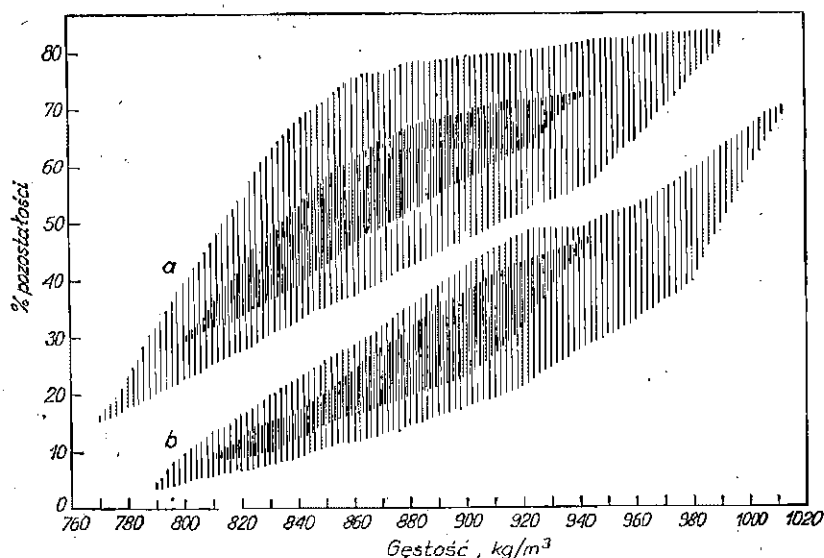
- 1) pozostałość atmosferyczna (mazut) — pozostałość po destylacji atmosferycznej ropy naftowej o temperaturze wrzenia powyżej 300—360°C,
- 2) pozostałość próżniowa (gudron), produkt destylacji próżniowej o temperaturze wrzenia powyżej 480—600°C,
- 3) asfalty po odasfaltowaniu rozpuszczalnikowym,
- 4) pozostałości po termicznej przeróbce surowców ropnych — pozostałości pokrakingowe, popirolityczne i in.,
- 5) ciężki olej cyrkulujący w procesie krakingu katalitycznego.

W największych ilościach produkowane są pozostałości po destyla-

¹⁾ Informację tę podano w celu zwrócenia uwagi na skalę problemu dalszej przeróbki pozostałości ropnych. Jak wiadomo, tylko niekiedy stanowią one produkt finalny rafinerii (jest tak w przypadku ich bezpośredniego wykorzystania jako komponenta olejów opałowych). Zazwyczaj są one jednak typowym półproduktem — wsadem surowcowym instalacji odasfaltowania, hydroodsiarczania, koksowania i in.

cji atmosferycznej oraz pozostałości próżniowe. Pozostałe wymienione wyżej rodzaje pozostałości ropnych wytwarza się w mniejszych ilościach. Wartość utylizacyjną pozostałości ropnej jako półproduktu lub produktu przeróbki ropy naftowej określają przede wszystkim jej skład chemiczny oraz zawartość siarki, popiołu i metali ciężkich. Istotną cechą charakteryzującą pozostałość ropną jest również jej wydajność w stosunku do ropy surowej, zazwyczaj wyrażana w procentach wagowych.

Wskaźnikiem pozwalającym na ogólne określenie charakteru chemicznego ropy naftowej jest jej gęstość. Ropy aromatyczne mają dużą gęstość, ropy parafinowe — małą. Wydajność pozostałości ropnej zależy od gęstości ropy w sposób przedstawiony na rys. VI.1.



Rys. VI.1. Obszar zależności procentowej zawartości pozostałości ropnej od gęstości ropy naftowej: a) pozostałość ropna wrząca w temperaturze powyżej 360°C, b) pozostałość ropna wrząca w temperaturze powyżej 480°C. Obszar zacieniowany przedstawia zależność najbardziej reprezentatywną. Wykres sporządzono na podstawie danych dla ok. 200 rodzajów ropy z różnych rejonów wydobywczych na świecie

O własnościach pozostałości ropnych decydują własności ropy, z której określona pozostałość została wydzielona. Informacje o zawartości w ropach związków siarki, azotu oraz metali ciężkich podano w p. I.4. Podczas przeróbki ropy naftowej aż 95—99% zawartych w niej metali ciężkich gromadzi się w różnych pozostałościach rafineryjnych. Staje się to przyczyną trudności technologicznych w dalszej przeróbce tych pozostałości w szczególności w przypadku, gdy stanowią one surowiec procesów katalitycznych.

2. SKŁAD CHEMICZNY POZOSTAŁOŚCI ROPNYCH

Skład pozostałości z destylacji ropy naftowej zależy od głębokości odbioru destylatów. Pozostałości zawierają najcięższe składniki ropy naftowej, mające różną budowę chemiczną i różne własności. Na podstawie bogatego materiału doświadczalnego obecnie można określić budowę chemiczną poszczególnych składników, a nawet podać hipotetyczne struktury reprezentatywne dla danej grupy związków¹⁻¹³.

Przyjmowany powszechnie podział składników pozostałości ropnej opiera się na klasycznym podziale Richardsona i Marcussona⁴⁻⁵, według którego w skład podestylacyjnych pozostałości wchodzi następujące grupy związków: 1) stałe węglowodory naftowe (parafina i cerezyna), 2) oleje, 3) żywice naftowe, 4) asfalteny.

Stale węglowodory naftowe (parafina i cerezyna), występują w pozostałościach ropnych w ilości do kilkunastu procent — w zależności od charakteru chemicznego ropy naftowej. Parafina występuje głównie w niżej wrzących frakcjach pozostałości ropnej. Składa się ona głównie (70—90%) z węglowodorów parafinowych o łańcuchu prostym, zawierających 25—30 atomów węgla w cząsteczce. W parafinie wydzielonej z wysokowrzącej części pozostałości ropnej występują niewielkie ilości węglowodorów izoparafinowych, (najczęściej z podstawnikiem metylowym) oraz węglowodory naftenowe, a nawet aromatyczne z długimi łańcuchami alkilowymi jako podstawnikami. W skład cerezyn wchodzi natomiast przeważnie węglowodory naftenowe zawierające 30—70 atomów węgla w cząsteczce. Cząsteczki tych węglowodorów zawierają pierścienie cykloparafinowe izolowane lub skondensowane z podstawnikami w postaci łańcuchów alkilowych. W wielkocząsteczkowych cerezynach występują również węglowodory aromatyczne z długimi podstawnikami alkilowymi.

Węglowodory, zwane olejowymi, mają cząsteczki o budowie mieszanej. W cząsteczkach tych są połączone ze sobą różne elementy strukturalne, tj. łańcuchy alkilowe, pierścienie cykloparafinowe (5- i 6-członowe, skondensowane lub izolowane), pierścienie aromatyczne oraz elementy mieszane cykloparafinowo-aromatyczne. W skład omawianych cząsteczek wchodzi również atomy siarki i azotu, występujące przeważnie w pierścieniach heterocyklicznych oraz atomy tlenu w postaci grup wodorotlenowych i karboksylowych. Liczba cząsteczek zawierających heteroatomy wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej węglowodorów olejowych¹¹.

Wzajemny stosunek liczby atomów węgla związanego w strukturach parafinowych, cykloparafinowych i aromatycznych zależy od charakteru ropy naftowej. W części olejowej pozostałości ropnej o temperaturze wrzenia powyżej 500°C, tylko 30—35% atomów węgla jest zwią-

zane w strukturach parafinowych, 10—30% w strukturach cykloparafinowych, 40—60% — w pierścieniach aromatycznych.

Zywice naftowe i asfalteny stanowią najcięższe składniki pozostałości ropnej, występujące w niej w ilościach 5—30% — zależnie od rodzaju ropy i sposobu prowadzenia destylacji. W substancjach asfaltowo-żywiczych zawarte jest 70—80% wszystkich związków heteroorganicznych występujących w danej ropie oraz praktycznie cała ilość organicznych związków metali. Żywice naftowe i asfalteny stanowią połączenia, w których podstawowym elementem strukturalnym są skondensowane układy złożone z pierścieni cykloparafinowych aromatycznych i heterocyklicznych. Struktury pierścieniowe połączone są z sobą krótkimi mostkami alkilowymi lub atomami siarki i tlenu.

Przeważającym elementem strukturalnym żywic naftowych są skondensowane pierścienie aromatyczne, cykloparafinowe lub mieszane zawierające znaczne ilości heteroatomów: siarki, azotu i tlenu. Masa cząsteczkowa żywic naftowych wynosi 500—1200.

Budowa i własności asfaltenów są zbliżone do żywic naftowych, istotną różnicę stanowi wielkość cząsteczki (masa cząsteczkowa) oraz stosunek zawartości węgla i wodoru. Genetycznie asfalteny stanowią prawdopodobnie produkt kondensacji żywic naftowych. Do niedawna panowały kontrowersyjne poglądy odnośnie struktury i wielkości cząsteczek asfaltenów. Obecnie przyjmuje się, że średnia masa cząsteczkowa asfaltenów wynosi 1500—3000, co odpowiada zawartości 100—200 atomów węgla w cząsteczce. W skład asfaltenów wchodzi ponadto siarka (1—10%), tlen (1—8%) i azot (0,5—1,5%) oraz ponad 95% mikroelementów metalicznych występujących w pozostałości ropnej. Budowa chemiczna asfaltenów jest ciągle zagadnieniem dyskusyjnym. Uważa się ogólnie, że asfalteny stanowią układ, w którym podstawowym elementem strukturalnym są skondensowane pierścienie aromatyczne i cykloparafinowe, przy czym stopień kondensacji nie przekracza 5 pierścieni. Pierścienie mają podstawniki w postaci łańcuchów parafinowych. Atomy siarki i azotu zawarte są przede wszystkim w pierścieniach heterocyklicznych wchodzących w skład układów skondensowanych.

Cząsteczki asfaltenów są silnie polarne. Polarność oraz znaczna wielkość cząsteczek powodują tworzenie się asocjatów wielkocząsteczkowych, które w sprzyjających warunkach tworzą układ koloidalny¹⁴. Charakter koloidu zależy od stosunku zawartości węglowodorów parafinowych i aromatycznych w środowisku dyspersyjnym. W ropie surowej oraz w pozostałości ropnej asfalteny znajdują się bądź w postaci roztworu, bądź w postaci zolu. W tej ostatniej postaci asocjaty asfaltenowe solwatyzowane cząsteczkami żywic i olejów tworzą micelle koloidu. Jeśli w środowisku dyspersyjnym koloidu asfaltenowego wzrośnie zawartość węglowodorów parafinowych, to następuje rozpuszczenie węglowodorów

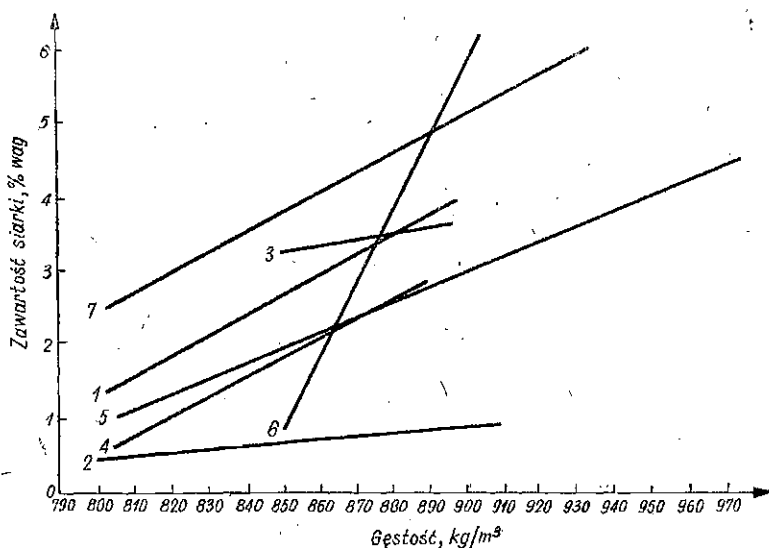
warstwy solwatacyjnej i zniszczenie micel równoznaczne z koagulacją koloidu asfaltenowego (utworzenie żelu).

Stan fizyczny i zawartość asfaltenów w pozostałościach ropnych w istotny sposób wpływa na możliwości bezpośredniego zastosowania pozostałości ropnych oraz na wybór technologii ich dalszej przeróbki.

Żywice naftowe i asfalteny są zasadniczym nośnikiem siarki zawartej w pozostałościach ropnych w ilości 0,2—8%, najczęściej 3—5% wag. (zależnie od rodzaju ropy i rodzaju pozostałości). Pozostałości z ropy aromatycznej zawierają dużo siarki, pozostałości z rop parafinowych są niskosiarkowe. Na rys. VI.2⁸ przedstawiono zależność zawartości siarki w pozostałościach ropnych wrzących powyżej 480°C od gęstości różnych rop surowych, z których zostały otrzymane.

Jak wspomniano, nośnikami większości atomów siarki zawartych w pozostałościach ropnych są ich najcięższe składniki — związki o charakterze asfaltenów i żywic naftowych. Zawartość tych związków jest szczególnie duża w ropach o charakterze aromatycznym. Zależność zawartości siarki w ropie naftowej od zawartości asfaltenów podano na rys. I.2. Najbogatsze w siarkę są cząsteczki, w skład których wchodzi skondensowane pierścienie aromatyczne (średnio 2 atomy siarki w cząsteczce). Cząsteczki, w których występują izolowane pierścienie aromatyczne, zawierają znacznie mniejsze ilości siarki, a struktury parafinowo-cykloparafinowe zazwyczaj jej nie zawierają.

Rozkład zawartości siarki w pozostałości z ropy romaszkińskiej przedstawia się następująco: 1) związki parafinowo-naftenowe — 0% S,



Rys. VI.2. Zależność zawartości siarki w pozostałości ropnej wrzącej powyżej 480°C od gęstości ropy surowej dla ropy z kilku rejonów wydobywczych
1 — ropy permskie (ZSRR), 2 — kazachstańskie (ZSRR), 3 — uzbeckie (ZSRR), 4 — kanadyjskie, 5 — wenezuelskie, 6 — zachodnioteksaskie (Stany Zjednoczone), 7 — bliskowschodnie

- 2) związki zawierające izolowane pierścienie aromatyczne — 1,58% S.
- 3) związki zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne — 4,32% S.

Atomy siarki w cząsteczkach są związane najczęściej w strukturze tiofenu i tiofanu oraz jako siarczki i dwusiarczki. W niewielkich ilościach występują też związki o charakterze sulfotlenków i sulfonów¹⁵. Przeważający typ połączeń siarkowych — tiofeny i tiofany — występują w postaci skondensowanej z pierścieniami aromatycznymi jako benzo-tiofeny, dwubenzotiofeny oraz naftotiofeny. W cząsteczkach asfaltenów i żywic ok. 70% atomów siarki jest związane w strukturze tiofanu¹⁶.

Zawartość azotu w pozostałościach ropnych nie przekracza 2% wag. Ponad 80% połączeń azotowych występuje w części żywiczno-asfaltenowej pozostałości ropnej. Około 70% azotu jest związane w postaci obojętnych pochodnych pirolu, indolu i karbazolu, w strukturach skondensowanych z pierścieniami aromatycznymi. Pozostała ilość azotu występuje w związkach o charakterze zasadowym (pochodne pirydyny, chinoliny i izochinoliny).

Spośród kilkudziesięciu mikroelementów metalicznych występujących w pozostałościach ropnych jedynie metale alkaliczne oraz wanad i nikiel występują w znacznie większych ilościach (do 0,3%). Metale alkaliczne występują w postaci soli kwasów karboksylowych, fenolanów oraz jako sole nieorganiczne (najczęściej chlorki). Wanad i nikiel związane są w postaci kompleksów metaloorganicznych typu porfiryn. W pozostałościach ropnych stwierdzono obecność kilkunastu różnych związków porfirynowych zawierających wanad i nikiel¹⁷. Budowa związków metaloorganicznych występujących w znacznych ilościach w części żywiczno-asfaltenowej pozostałości ropnej nie jest dostatecznie wyjaśniona. Prawdopodobnie metale związane są w postaci dużych kompleksów porfirynowych, w których proste porfiryny połączone są mostkami tlenowymi poprzez kation wanadowy lub są bezpośrednio połączone cząstkami asfaltenów¹⁸. Związki metaloorganiczne należą do najwyżej wrzących składników pozostałości ropnej. W destylatach wrzących do 540°C znajduje się tylko 1—5% wanadu i 1—15% niklu zawartych w ropie naftowej. Średnią temperaturę wrzenia związków metaloporfirynowych szacuje się na ok. 650°C¹⁸. Związki porfirynowe, szczególnie porfiryny wanadowe są odporne na działanie czynników chemicznych. W wysokiej temperaturze ulegają one rozkładowi termicznemu z utworzeniem znacznych ilości koksu, w którym zawarte są metale ciężkie. Z względu na dużą aktywność powierzchniową, porfiryny łatwo adsorbują się na powierzchni ciał stałych, gdzie w wysokiej temperaturze ulegają odmetalizowaniu, a uwolnione atomy metali osadzają się na powierzchni. Zjawisko to ma szczególnie ujemne skutki w procesie katalitycznej przeróbki pozostałości ropnych.

Własności przykładowych pozostałości atmosferycznych (zawartości

Tablica VI.1. Własności niektórych mazutów

Ropa	Mazut (t_{70} 343°C) wydajność na ropę, % obj.	Gęstość g/cm ³	Zawartość siar- ki, % wag.	Zawartość me- tali (Ni+V), mg/kg	Liczba Con- radsona, % wag.
Alaskańska	52,6	0,9652	1,74	45	8,9
Lekka arabska	44,7	0,9471	2,89	28	7,3
Lekka irańska	42,7	0,9497	2,37	98	7,7
Romaszkińska (ZSRR)		0,960 1,030 ¹⁾	2,56 3,20 ¹⁾	180 315 ¹⁾	9,2 21,0 ¹⁾

¹⁾ Dane dotyczące pozostałości próżniowej.

siarki, metali ciężkich) podano w tabl. VI.1^{10,20}. Dane te warto porównać z informacjami podanymi w tabl. I.5 odnośnie różnych rop, podobnie jak tekst niniejszego punktu należy powiązać z danymi zawartymi w p. I.4

3. KIERUNKI WYKORZYSTANIA I METODY PRZERÓBKI POZOSTAŁOŚCI ROPNYCH

Do lat trzydziestych pozostałości ropne traktowano jako kłopotliwy produkt odpadowy procesów przeróbki ropy naftowej. Obecnie nie można ich już uważać za produkty odpadowe. Stosunkowo niska, wartość pozostałości (w odniesieniu do wartości ropy) i ich podaż wzrastająca równoległe z szybkim wzrostem przeróbki ropy naftowej stymulowała bowiem opracowanie i zastosowanie w przemyśle nowych metod przeróbki i waloryzowania pozostałości. Szerokie jest również bezpośrednio zastosowanie pozostałości jako składnika olejów opałowych¹⁾ czy surowca do produkcji asfaltów. Poszukuje się również innych dróg wykorzystania pozostałości²⁾. Prowadzone są np. badania nad zastosowaniem gudronów jako lepiszcza do brykietowania miałów i mułów węglowych^{22,23}.

Sposoby wykorzystania pozostałości ropnych we współczesnym przemyśle rafineryjnym można podzielić na dwie grupy:

- a) metody bezpośredniego wykorzystania pozostałości ropnych:
 - dodawanie do olejów opałowych,
 - przeróbka na asfalty drogowe i przemysłowe;
- b) procesy przeróbki pozostałości (lub ich części olejowej) na inne produkty naftowe lub surowce do syntez chemicznych:
 - odasfaltowanie rozpuszczalnikowe,
 - koksowanie komorowe lub fluidalne,
 - kraking termiczny lub katalityczny,
 - visbreaking i hydrovisbreaking,
 - przeróbka uwodorniająca (hydrokraking i hydroodsiarczanie),

¹⁾ W przypadku olejów opałowych użycie określenia „bezpośrednie zastosowanie” jest tu umownym uproszczeniem. Względny ochrony środowiska narzuciły bowiem konieczność rozwijania produkcji niskosiarkowych olejów opałowych, co w jednym z dwóch podstawowych schematów technologicznych (patrz str. 396) realizuje się metodą hydroodsiarczania całej pozostałości lub jej części olejowej.

- zgazowanie parą wodną i tlenem (np. procesy Shell, Texaco),
- flexicoking (proces łączący koksovanie fluidalne ze zgazowaniem koksu naftowego).

Rozwój i skala zastosowania wymienionych sposobów wykorzystania pozostałości ropnych zależne były od sytuacji na rynku ropy naftowej. W okresach gdy występowały trudności w zaopatrzeniu w ropą naftową, koncentrowano uwagę na metodach przeróbki pozostałości ropnych na poszukiwane produkty, a szczególnie na paliwa płynne. Sytuacja taka zaistniała w latach 1935—1945 w krajach Europy (szczególnie w Niemczech) oraz w latach 1945—1960 w Stanach Zjednoczonych. W latach sześćdziesiątych po odkryciu w wielu rejonach świata nowych bogatych zasobów ropy naftowej, większe zainteresowanie budziły metody bezpośredniego wykorzystania pozostałości ropnych, zwłaszcza jako surowca energetycznego. Po roku 1973 sytuacja uległa ponownej zmianie. Wzrost cen ropy i konieczność liczenia się z ograniczoną wielkością jej zasobów powodują, że w wielu krajach jest lansowana koncepcja głębokiej przeróbki ropy (p. I.3), tj. m.in. zmniejszenia puli pozostałości i destylatów przeznaczonych do komponowania olejów opałowych. Wiele czynników przemawia bowiem za prognozą, że w ostatnim dwudziestolecu naszego wieku zaznaczy się wyraźny trend do przeróbki ropy przede wszystkim na surowce do syntez chemicznych (olefiny, węglowodory aromatyczne, gaz syntezowy) oraz na paliwa silnikowe i oleje smarowe. Towarzyszyć temu musiałoby odpowiednie ograniczenie wielkości produkcji naftowych paliw kotłowych i piecowych.

Bezpośrednie wykorzystanie pozostałości ropnych jako składnika olejów opałowych jest coraz bardziej ograniczane zmniejszającą się podażą rop niskosiarkowych i zaostrzającymi się wymaganiami co do zawartości siarki w tych olejach¹⁾.

W Polsce głównym źródłem emisji SO₂ do atmosfery (wynoszącej ok. 1,5 mln t/r) jest spalanie węgla (70% emitowanego SO₂)²⁾. W skali światowej wielkość zużycia oleju opałowego jest również stosunkowo niewielka w porównaniu ze zużyciem węgla kamiennego. Zanieczyszczenie atmosfery dwutlenkiem siarki ze spalania olejów opałowych jest jednak niebezpieczniejsze z tego względu, że paliwa tego używa się szeroko przede wszystkim w kotłowniach komunalnych i przemysłowych, zlokalizowanych zwykle w rejonach gęsto zaludnionych. Węgiel jest na-

¹⁾ W niektórych miastach Stanów Zjednoczonych (Nowy Jork, Filadelfia, Los Angeles) obowiązuje zakaz spalania olejów zawierających ponad 0,3% S. W innych miastach i rejonach tego kraju normy te określono na 0,5—1% S. W wielkich ośrodkach miejskich Japonii obowiązują limity 0,7—1% S. W wielu krajach europejskich dopuszczalną zawartość siarki w olejach opałowych ograniczono przepisami do wartości pomiędzy 1—2% (zależnie od kraju), przy czym obserwuje się wyraźną tendencję do zaostrzania tych limitów.

²⁾ W Stanach Zjednoczonych blisko 25% emitowanej ilości dwutlenku siarki (łącznie 25—30 mln t/r) pochodzi ze spalania produktów naftowych, w tym 20% ze spalania pozostałości ropnych. W Wielkiej Brytanii przy ogólnej emisji 5—6 mln t/r SO₂ ze spalania produktów naftowych pochodzi ok. 20%.

tomiast paliwem bardziej typowym dla dużych elektrowni, których lokalizację można odpowiednio wybierać.

Wykorzystanie pozostałości ropnych dla celów energetycznych jak dotychczas stanowi podstawowe zastosowanie tego produktu. W skali światowej ok. 2/3 ogólnej ilości produkowanych pozostałości ropnych wykorzystuje się jako olej opałowy (bezpośrednio lub po uprzednim hydroodsiarczaniu). Przeróbka tych pozostałości na niskosiarkowe oleje opałowe oraz na lżejsze produkty naftowe jest dziedziną technologii rafineryjnej, w której pracuje się szczególnie intensywnie nad udoskonaleniem stosowanych procesów i wykorzystywanych w nich katalizatorów. Procesy wodorowe w przeróbce pozostałości ropnych już obecnie odgrywają ogromnie ważną rolę, która w przyszłości będzie coraz większa dzięki osiąganemu ustawicznie postępowi technicznemu.

W punkcie VI:4 zebrano wiadomości ogólne o najważniejszych procesach przeróbki pozostałości prowadzonych bez użycia wodoru. Jest to zestaw informacji potrzebnych do ogólnego zaprezentowania różnych możliwości technologicznej rafineryjnej przeróbki pozostałości ropnych. Należy podkreślić, że w technologii tej przeróbki procesy wodorowe są w każdej rafinerii w różny sposób, ale zawsze ściśle powiązane z procesami prowadzonymi bez udziału wodoru (tj. z odasfaltowaniem, koksowaniem, krakowaniem i in.). Zastosowanie i rolę procesów wodorowych w przeróbce pozostałości trzeba zatem rozpatrywać w kontekście pełnych schematów tej przeróbki. Z tego właśnie względu podano w p. 4 wybrane informacje o innych (niewodorowych) procesach stosowanych w przeróbce pozostałości.

4. NAJWAŻNIEJSZE PROCESY PRZERÓBKİ SUROWCÓW POZOSTAŁOŚCIOWYCH PROWADZONE BEZ UDZIAŁU WODORU

a. Rozpuszczalnikowe odasfaltowanie i odmetalizowanie pozostałości ropnych

Znaczenie procesu odasfaltowania pozostałości

Bezpośrednią przeróbkę pozostałości za pomocą katalitycznych procesów wodorowych utrudnia lub często wręcz uniemożliwia skóncentrowanie się w nich wszystkich trucizn katalizatorów (asfalteny, związki metali ciężkich), które zawarte były w wyjściowej ropie naftowej. Obecność tych związków jest wysoce niepożądana przede wszystkim z następujących powodów²⁷:

- 1) metale ciężkie dezaktywują katalizatory procesów wodorowych skracając czas ich pracy;
- 2) w obecności katalizatorów z funkcją kwasową asfalteny szyb-

ko ulegają polikondensacji, przy czym wytwarza się koks dezaktywujący katalizator;

3) z występujących w pozostałościach związków zawierających azot tworzy się amoniak neutralizujący kwasową funkcję katalizatora.

Jakkolwiek więc realizuje się (np. w Japonii) bezpośrednio hydroodsiarczanie pozostałości z rop lekkich i średnich, to w przypadku pozostałości z rop ciężkich¹⁾ sposób taki, chociaż technicznie możliwy, nie jest jednak obecnie brany pod uwagę, gdyż jest nieekonomiczny i związany z dużymi trudnościami technologicznymi. Konieczne jest bowiem stosowanie wysokiego ciśnienia (10,5—21 MPa), małych szybkości objętościowych zasilania surowcem (0,25—1,0 h⁻¹) oraz bardzo dużej krotności cyrkulacji wodoru (890—1070 m³/m³ surowca)²⁷.

Z przedstawionych względów uważa się, że w większości przypadków należy najpierw poddać pozostałości różnym rozpuszczalnikowemu odasfaltowaniu i dopiero otrzymany deasfaltyzat kierować jako surowiec katalitycznych procesów hydroodsiarczania czy hydrokrakingu. Deasfaltyzaty otrzymane z pozostałości próżniowych można uwodarniać w takich samych warunkach jak ciężkie destylaty próżniowe²⁸. Deasfaltyzaty (a zwłaszcza ich mieszaniny z destylatami próżniowymi) spełniają dobrze wymagania stawiane surowcom procesowi hydrokrakingu i krakingu katalitycznego oraz hydroodsiarczania prowadzonego zarówno w celu wytwarzania niskosiarkowych komponentów olejów opałowych, jak i wysoko jakościowych bazowych olejów smarowych. Deasfaltyzaty charakteryzują się bowiem małą zawartością wysokowrzących węglowodorów aromatycznych, dużą zawartością węglowodorów parafinowych (korzystne w przypadku surowców hydrokrakingu i krakingu katalitycznego), małą zawartością substancji asfaltowo-żywicznych oraz związków metaloorganicznych. Te ostatnie związki koncentrują się w substancjach asfaltowo-żywicznych wydzielonych podczas odasfaltowania. Stwierdzono, że w substancjach tych pozostaje ok. 97% metali ciężkich (niklu, wanadu, żelaza, miedzi), jakie były zawarte w pozostałości próżniowej poddanej odasfaltowaniu²⁹. Można zatem stwierdzić, że odasfaltowanie jest procesem, który w przeróbce pozostałości próżniowej (czy atmosferycznej) można również traktować jako proces odmetalizowania. Z tego względu w nowoczesnych rafineriach proces odasfaltowania pozostałości próżniowej traktuje się w mniejszym stopniu jako sposób wytwarzania wysoko jakościowych asfaltów, a przede wszystkim jako metodę otrzymania deasfaltyzatu — surowca nadającego się do dalszej przeróbki w procesach katalitycznych. Mowa tu głównie o katalitycznym hydroodsiarczaniu i hydrokrakingu, tj. procesach pozwalających optymalnie wykorzy-

¹⁾ Zawierających więcej asfaltenów (nierozpuszczalnych w pentanie) oraz związków metali ciężkich i azotu.

stać pozostałości do wytwarzania z niej produktów o znacznie większej wartości.

Stosowane są różne warianty przeróbki pozostałości. Będzie o tym mowa w aspekcie powiązań technologicznych odasfaltowanie — procesy wodorowe. W szczególności omówione będą trzy podstawowe cele różnych procesów hydroodsiarczania deasfaltyzatorów, a mianowicie:

- 1) otrzymywanie komponentów niskosiarkowych olejów opałowych;
- 2) polepszenie własności surowców krakingu katalitycznego, dzięki czemu w procesie tym uzyskuje się zwiększenie wydajności benzyny i lekkich olefin, zmniejsza się zużycie katalizatora i ogranicza zawartość dwutlenku siarki w gazach z regeneratora;

- 3) otrzymywanie bazowych olejów smarowych o wysokim wskaźniku lepkości (ponad 130).

Stosowanie do potrzeb dobiera się odpowiednią technologię (parametry i katalizator) procesu hydroodsiarczania deasfaltyzatorów.

Wybrane informacje o procesie rozpuszczalnikowego odasfaltowania

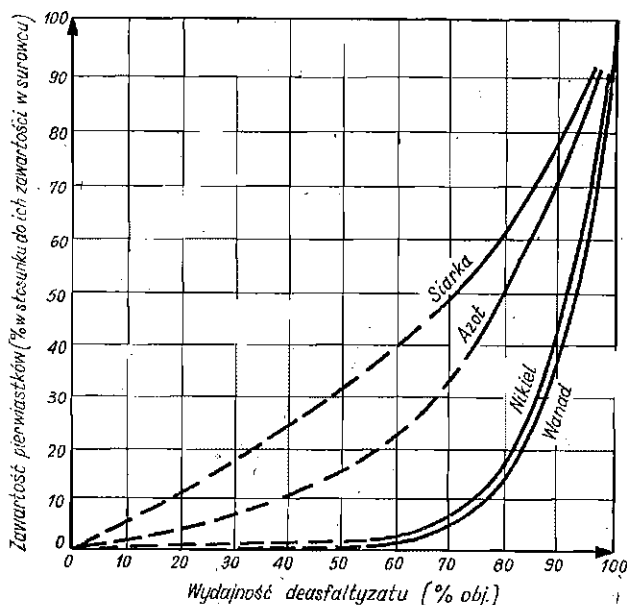
Odasfaltowaniu rozpuszczalnikowemu poddaje się w światowym przemyśle rafineryjnym ok. 8 mln t/r różnych pozostałości. Obecnie projektuje się elastyczne instalacje odasfaltowania mogące przerobić różne rodzaje pozostałości naftowych z możliwością zaspokojenia zmieniającego się ilościowego i jakościowego zapotrzebowania na deasfaltyzaty.

Surowcem wsadowym instalacji odasfaltowania rozpuszczalnikowego jest najczęściej pozostałość próżniowa. Jej mieszaninę z rozpuszczalnikiem (ciekły propan, butan, pentan lub ich mieszaniny) wtłacza się do kolumnowego ekstraktora. Temperaturę ekstrakcji, rodzaj rozpuszczalnika i inne parametry technologiczne dobiera się stosownie do pożądaných efektów procesu. Można np. dążyć do otrzymania deasfaltyzatu z małą zawartością zanieczyszczeń, stosowanego jako wsad surowcowy dla procesów krakingu katalitycznego lub hydrokrakingu. Można też prowadzić proces pod kątem otrzymania dużej wydajności deasfaltyzatu, zamierzając skierować go następnie do hydroodsiarczania.

Odasfaltowanie prowadzi się zwykle w temp. 60—120°C i pod ciśnieniem 2,5—4,5 MPa. Bardzo ważnym parametrem jest również tzw. *temperaturowy gradient odasfaltowania*, tj. różnica pomiędzy temperaturą w górnej części kolumny odasfaltowania (zwykle 75—80°C) a temperaturą w jej części dolnej (50—65°C). Szczegóły technologiczne i podstawy fizykochemiczne procesu odasfaltowania nie będą tu jednak szerzej omawiane. W zakresie procesu jedno- i dwustopniowego odasfaltowania propanem wiele informacji można znaleźć m.in. w monografii Czernożukowa³⁰

O przebiegu i wynikach odasfaltowania decyduje jakość surowca, rodzaj rozpuszczalnika, zastosowana proporcja rozpuszczalnik-surowiec

oraz temperatura i ciśnienie procesu. Podczas odasfaltowania usuwa się dużą część metali (zwłaszcza niklu i wanadu oraz siarki i azotu). Analizy składu elementarnego deasfaltyzatów otrzymywanych z pozostałości próżniowych z siedmiu różnych rop dały średnie wyniki przedstawione na rys. VI.3. Widać z niego, że przy wydajności deasfaltyzatu wynoszącej 70% zawartości niklu i wanadu zmniejsza się więcej niż 10-krotnie. Przykładowo można przytoczyć dane Sinkara²⁹ wynikające z analizy wyników odasfaltowania sześciu różnych gudronów. Jeśli mianowicie w gudronach charakteryzujących się liczbą Conradsona 12–24% wag. zawartość metali ciężkich (Ni, V, Fe, Cu) wynosiła 59–454 mg/kg, to otrzymany z nich deasfaltyzat (liczba Conradsona 2,2–5,9% wag.) zawierał już tylko 2,4–13,9 mg/kg (średnio 7,2) tych metali.



Rys. VI.3. Selektywność odasfaltowania

Podobne dane przytoczono w tabl. VI.2. Tak więc, jak już wyżej wspomniano, aż ok. 97% ciężkich metali zawartych w gudronach może pozostać w asfalcie, którego temperatura mięknięcia wynosi zwykle 77–137°C (oznaczenie metodą pierścień-kula)²⁹. Deasfaltyzat uwolniony od tych metali oraz od asfaltenów można już bez utrudnień przerabiać z zastosowaniem różnych procesów katalitycznych. Bardzo często poddaje się go hydroodsiarczaniu, które jest zazwyczaj konieczne, gdyż selektywność procesu odasfaltowania w odniesieniu do siarki i azotu jest znacznie mniejsza niż w odniesieniu do metali i asfaltenów. Z tablicy tej wynika ponadto ogólny wniosek, że wydajnością i jakością deasfaltyzatów można w stosunkowo szerokich granicach sterować zmieniając temperaturę procesu odasfaltowania i rodzaj (masę cząsteczkową) zasto-

Tablica VI.2. Wyniki odasfaltowania za pomocą różnych rozpuszczalników pozostałości próżniowych z lekkiej ropy arabskiej oraz z ciężkiej ropy wenezuelskiej^{27,28}

Wyszczególnienie	Wydajność, % na pozos- tałość	Gest. (70°C)	Charakterystyka deasfaltyzatu					Temp. mięknienia pozos- tałości asfal- towej, °C
			Koks wg Con- radso- na, % wag.	Azot, mg/kg	Siarka % wag.	V + Ni, mg/kg	Asfal- teny	
Pozostałość z ropy arabskiej	—	0,969	16,4	2875	4,05	80,2	4,2	—
Deasfaltyzaty z deasfaltyzacji propanem	21	0,882	0,9	500	2	1	0,05	48
	45	0,899	1,65	1270	2,55	2,5	0,05	60
butanem	65,7	0,918	3,6	1135	3,1	6	0,05	98
pentanem	78,6	0,933	6,8	1860	3,45	14	0,05	138
	87,3	0,953	11,0	2000	3,65	20	0,05	196
Pozostałość z ropy wenezuelskiej (Boscan)		1,037	18,0	7880	5,9	1397	15,3	46
Deasfaltyzat z deasfaltyzacji: propanem	33	0,953	1,8	1600	4,7	16	0,05	101
pentanem	64	0,987	6,4	4330	5,3	306	0,05	168

sowanego rozpuszczalnika. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wyniki odasfaltowania przedstawiono właśnie w tabl. VI.2. W przypadku zastosowania pentanu zwiększa się 2—3-krotnie wydajność deasfaltyzatu. Jest to przede wszystkim wynik przejścia do niego substancji żywicznych. Zawierają one część związków metali ciężkich i dlatego stopień usunięcia metali osiąga tylko 70—90%, tj. znacznie mniej niż w przypadku zastosowania do odasfaltowania lżejszych rozpuszczalników. Zastąpienie propanu pentanem pociąga ponadto za sobą zmniejszenie stopnia odsiarczenia, który nie przekracza 10—20%. Wynika to z faktu, że związki siarki są stosunkowo równomiernie rozłożone w substancjach asfaltowych, żywicznych i w części olejowej pozostałości ropnej. Stopień usunięcia azotu jest natomiast większy. Wynosi on 20—60%. Większość związków azotu zawartych w pozostałości koncentruje się bowiem w asfaltenach.

Oceniając wyniki odasfaltowania pentanem należy jeszcze zwrócić uwagę na problem własności otrzymywanego asfaltu. Asfalt mający temperaturę mięknienia większą od 160°C nie może być bowiem użyty jako składnik olejów opałowych²⁷. Pozostałość asfaltową można wtedy np. zgazowywać parą wodną i tlenem w celu produkcji wodoru dla potrzeb technologicznych rafinerii.

Przemysłowe procesy odasfaltowania i odmetalizowania pozostałości ropnych

Procesy odasfaltowania prowadzone według technologii licencyjnych różnych firm nie różnią się w zasadzie pomiędzy sobą zakresem podstawo-

wego schematu instalacji. Różnice występują natomiast w parametrach i przeznaczeniu procesu oraz w szczegółach konstrukcyjnych aparatów. Przykładowo można podać, że w większości instalacji firmy Kellog stosuje się ekstraktory z półkami kratowymi, natomiast w instalacjach firmy Foster Wheeler stosowane są wyłącznie rotacyjne kolumny tarczowe.

Procesy firmy M.W. Kellog Co div. of Pullman Inc. Firmą ta oferuje licencje na dwa typy procesów odasfaltowania:

1. Odasfaltowanie i frakcjonowanie propanem. Proces zastosowany w 24 przemysłowych instalacjach odasfaltowania oraz w 3^o instalacjach tzw. frakcjonowania propanem (łączna zdolność przerobowa — ok. 4 mln m³/r). Frakcjonowane odasfaltowanie pozwala podzielić deasfaltyzat na część lekką i ciężką. Jest to proces dwustopniowy pozwalający obok brightstocku i asfaltu otrzymywać frakcje średnie o średniej lepkości³².

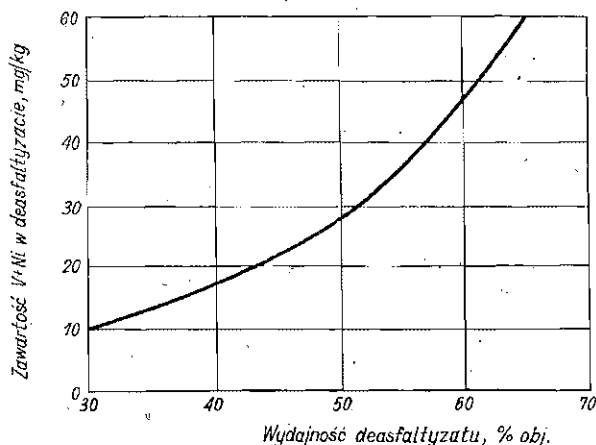
2. Rozpuszczalnikowe usuwanie substancji koksujących (proces Solvent decarbonizing). Proces ten zastosowano w 9 instalacjach przemysłowych do odasfaltowania ciężkich pozostałości ropnych w celu otrzymania deasfaltyzatów charakteryzujących się małą zawartością metali i asfaltenów. Z pozostałości próżniowych z różnych rop otrzymuje się w procesie 50—70% (w przeliczeniu na pozostałość) deasfaltyzatów o liczbie Conradsona 2,2—5,4, zawierających 0,3—2,3 mg/kg wanadu i 0,5—8 mg/kg (zwykle nie więcej niż 1 mg/kg) niklu³².

Proces firmy Foster Wheeler Eng. Co. Został on zastosowany w 36 instalacjach przemysłowych o łącznej zdolności przerobowej ponad 9 mln/m³ pozostałości próżniowych na rok³². Otrzymywane deasfaltyzaty są stosowane jako oleje bazowe do produkcji wysokojakościowych olejów smarowych oraz jako surowce procesów krakingu katalitycznego, hydrokrakingu i hydroodsierczania. Deasfaltyzaty te charakteryzują się małą zawartością siarki, azotu i metali; małą liczbą Conradsona, wysoką zawartością węglowodorów parafinowych i wskaźnikami lepkości o 20—40 jednostek wyższymi od tychże wskaźników ciężkich destylatów próżniowych³².

Proces firmy Foster Wheeler Eng Co. Został on zastosowany w 36 cy na ekstrakcji pozostałości lekkimi rozpuszczalnikami w warunkach krytycznych. Jest on szczególnie efektywny jako metoda demetalizacji. Aktualnie wypróbowuje się instalację pilotową i zakończono projektowanie instalacji o zdolności przerobowej 795—954 m³/dobę³³. W procesie stosuje się pentan, co pozwala zmniejszyć zużycie energii. Proces umożliwia usunięcie z pozostałości 70—90% metali i uzyskiwanie wydajności deasfaltyzatu wynoszącej 50—83%/o³².

Proces Demex (licencja firmy UOP Proc. Div.). Proces ten dotyczy sposobu odmetalizowania pozostałości próżniowych i polega na zmodyfikowanej technologii rozpuszczalnikowego odasfaltowania. Otrzymuje się deasfaltyzat (frakcję odmetalizowaną) z małą zawartością metali i asfalt, w którym te metale się koncentrują. Na rys. VI.4³⁴ podano za-

wartość metali w deasfaltyzatach otrzymanych w procesie Demex z wydajnością 30—65% obj. (w stosunku do pozostałości próżniowej). Przerabiana była pozostałość próżniowa z ropy irańskiej zawierająca 500 mg/kg V + Ni. Z rysunku widać, że w zależności od głębokości odasfaltowania (wydajności deasfaltyzatu) otrzymane deasfaltyzaty zawierają już tylko 10—60 mg/kg V + Ni (tym więcej, im większa wydajność). Mogą one

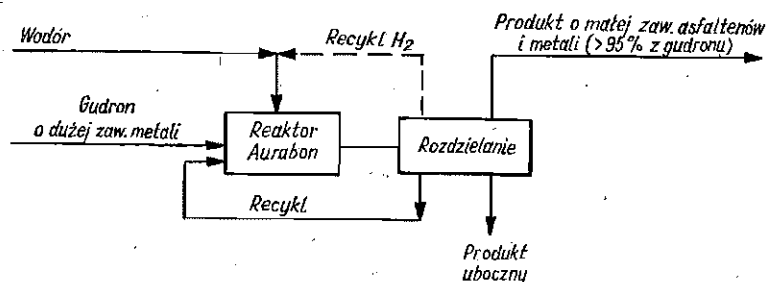


Rys. VI.4. Zależność zawartości metali w deasfaltyzacie od wydajności deasfaltyzatu otrzymanego metodą Demex z gudronu z ropy irańskiej, zawierającego 500 mg/kg V + Ni

zatem stanowić dobry surowiec do hydrokrakingu lub hydroodsiarczania, a nawet do krakingu katalitycznego (w tym przypadku zawartość metali musi odpowiadać najmniejszym wartościom z podanego zakresu). W 1977 r. w budowie były trzy instalacje Demex o łącznej zdolności przerobowej 14 310 m³/dobę³³. Firma Champlin Petroleum wybrała np. ten proces dla swojej rafinerii w Corpus Christi. Otrzymywany niskometaliczny deasfaltyzat będzie tam poddawany hydroodsiarczaniu i kierowany następnie jako surowiec do instalacji krakingu katalitycznego. Jest to jeden z możliwych wariantów włączenia procesu Demex do schematu technologicznego rafinerii. Firma UOP lansuje natomiast wykorzystanie tego procesu w schemacie produkcji niskosiarkowych olejów opałowych.

*Proces Aurabon (UOP)*³⁴. Obszar stosowania procesu Demex jest ograniczony do surowców pozostałościowych zawierających umiarkowane ilości asfaltenów i żywic. Jeśli surowiec zawiera dużo tych składników, to wówczas uzyskuje się mniejszą wydajność deasfaltyzatu, większość siarki pozostaje w asfalcie i wskutek tego po zmieszaniu z nim odsiarczonej mieszaniny deasfaltyzatu i destylatów próżniowych nie uzyskuje się zadowalającego stopnia pośredniego odsiarczenia mazutu. W związku z tym firma UOP opracowuje proces Aurabon, stosowany w przypadku przeróbki pozostałości o dużej zawartości asfaltenów i metali (jak np. gudron z wenezuelskiej ropy Boscan). Proces ten jest dopie-

ro badany w skali półtechnicznej. Prowadzi się go w obecności wodoru. Jego efektem jest usunięcie metali z surowca i konwersja asfaltenów do węglowodorów. Produkt procesu Aurabon jest pozbawiony 95% asfaltenów i metali, które były zawarte w surowcu (pozostałości próżniowej). Z tego względu ocenia się³⁴, że produkt ten jest bardziej dogodnym surowcem do katalitycznego hydroodsiarczania niż pozostałości z rop o małej zawartości asfaltenów i metali. Zasadę procesu Aurabon przedstawiono na rys. VI.5, a w tabl. VI.3 zestawiono dla porównania własności surowca i produktu. Surowcem była odbenzynowana wenezuelska ropa Boscan zawierająca 1380 mg/kg niklu i wanadu (w produkcie 31 mg/kg) i 13% asfaltenów (w produkcie 0,3%). Produkt o takiej jakości może być z łatwością hydroodsiarczany. Wyniki hydroodsiarczania odbenzynowa-



Rys. VI.5. Zasada procesu Aurabon

Tablica VI.3. Własności surowca (odbenzynowana ropa Boscan) i produktu procesu Aurabon³⁴ (wyniki uzyskane w instalacji pilotowej)

Wyszczególnienie	Surowiec	Produkt procesu Aurabon	Stożek usunięcia składników surowca, %
Wydajność	—	97%	
Temperatura początku wrzenia, °C	290	230	
Gęstość, g/cm ³	1,002	0,9465	
Asfalteny, % wag.	13,0	0,3	97
Wanad, mg/kg	1260	23	98
Nikiel, mg/kg	120	8	93
Siarka, % wag.	5,9	3,5	40

nej ropy Boscan i hydroodsiarczania produktów jej przeróbki metodą Aurabon przeanalizowano w firmie UOP (stosowano w identycznych warunkach hydroodsiarczanie metodą HDC Unibon). Stwierdzono, że w przypadku bezpośredniego hydroodsiarczania odbenzynowanej ropy Boscan zużycie katalizatora jest ponad 30 razy większe. Większe jest również zużycie wodoru (96,8 wobec 91,5 m³/m³). Natomiast mniejszy jest stopień odsiarczenia (tylko 60% i większa zatem zawartość siarki w produkcie odsiarczonym (2,4% w odsiarczonej ropie wobec 0,27% w odsiarczonym produkcie procesu Aurabon)³⁴.

Proces Aurabon może stworzyć nowe możliwości wprowadzenia efektywniejszej technologii przeróbki pozostałości ropnych o dużej zawartości metali i asfaltenów. Na razie jest on w stadium badań i brak o nim informacji.

b. Odmetalizowanie pozostałości ropnych bez użycia rozpuszczalników

Odmetalizowanie pozostałości ropnych może być dokonywane nie tylko metodą rozpuszczalnikową, lecz także metodą termicznego lub termokatalitycznego rozkładu organicznych związków metali i adsorpcji metali na katalizatorach — adsorbentach (tlenki glinu, żelaza lub krzemu, boksyty). W ostatnich latach zintensyfikowano badania nad powiązaniem procesów odmetalizowania i hydroodsiarczania surowców pozostałościowych^{35,36}. Próbuje się np. stosować odmetalizowanie tych surowców w tzw. reaktorach ochronnych zawierających wspomniane adsorbenty. Reaktory te są usytuowane w ciągu technologicznym przed zasadniczymi reaktorami hydroodsiarczania i pracują pod podobnym ciśnieniem³⁵. Obszerne badania nad odmetalizowaniem i następnym hydroodsiarczaniem mazutu z ropy Kuwejt ($t_w > 350^\circ\text{C}$, $d = 0,9672 \text{ g/cm}^3$, zaw. w % wag.: siarki — 4,2, wanadu — 0,049, asfaltenów nierozpuszczalnych *n*-heptanie — 2,8) przeprowadził V. Berti³⁶. Wyniki tych i innych badań stanowią interesujący materiał wskazujący na istotne znaczenie odmetalizowania jako procesu, którego ewentualna celowość powinna być analizowana w każdym schemacie przerobczym obejmującym hydroodsiarczanie określonych surowców pozostałościowych. Badania V. Bertiego prowadzone były z zastosowaniem amerykańskiego boksytu jako katalizatora i adsorbenta (skład tego boksytu w %: Al_2O_3 — 60—70, SiO_2 5—11, Fe_2O_3 10—20, TiO_2 1—2). Przed użyciem boksyt prażono przez 4h w temp. 450°C lub traktowano przegrzaną parą wodną (550°C , 2,5 MPa). Instalacja badawcza składała się z reaktora ze stali nierdzewnej (ogrzewanego elektrycznie), pompy dozującej surowiec, podgrzewacza surowca, chłodnicy produktu oraz oddzielaczy niskiego i wysokiego ciśnienia. Mieszaninę mazutu i wodoru³⁾ przepuszczono przez reaktor w temp. $380\text{—}420^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem 6 MPa i z szybkością objętościową $0,5\text{—}2,6 \text{ h}^{-1}$. Przykładowe wyniki przytoczono w tabl. VI.4. Wynika z nich, że jednocześnie z odmetalizowaniem (przede wszystkim usuwanie wanadu) przebiega również w pewnym stopniu wstępne hydroodsiarczanie (zależnie od warunków procesu usunięte zostaje od kilku do 25% siarki). Z danych tabl. VI.5 wynika natomiast, że zastosowanie demetalizacji mazutu jako pro-

³⁾ Ciśnienie cząstkowe wodoru wpływa w decydujący sposób na stałe szybkości procesu usuwania niklu i wanadu. Wpływ ten nie jest jednakowy (ale w każdym przypadku duży) w procesie prowadzonym na różnych katalizatorach (np. boksyty lub $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$). Niezależnie od katalizatora i ciśnienia cząstkowego wodoru wanad usuwa się zawsze znacznie łatwiej niż nikiel³⁶.

Tablica VI.4. Przykładowe wyniki odmetalizowania mazutu z ropy Kuwejt na amerykańskim boksycie³⁶

Szybkość objętościowa surowca, h ⁻¹	Temperatura °C	Stosunek objętościowy wodoru: surowiec	Stopień usunięcia, %		Gęstość produktu g/cm ³
			siarki ¹⁾	wanadu	
0,46	380	2170	8,1	65,3	0,9571
0,6	405	2000	11,9	51,0	0,9498
0,51	420	2330	21,9	88,2	0,9347
0,95	420	1660	11,9	42,0	0,9442
2,0	405	780	7,1	12,2	0,9578

¹⁾ Równocześnie z odmetalizowaniem przebiegu również niewielkie (wstępne) hydroodsiarczanie będące następstwem obecności wodoru w środowisku reakcji.

Tablica VI.5. Porównanie przykładowych wyników hydroodsiarczania (katalizator: MoO₃-CoO/Al₂O₃, 360°C, 6MPa) mazutu z ropy Kuwejt oraz tego mazutu po uprzednim odmetalizowaniu (katalizator: wyprazonny boksyt)³⁶

Surowiec	Szybkość objętościowa h ⁻¹	Stosunek objętościowy wodoru: surowiec	Zawartość w produkcie		Stopień usunięcia siarki, %
			siarki, %	wanadu, 10 ⁻⁴ %	
Mazut, z ropy Kuwejt (4,2% S, 0,0049% V, 2,8% asfaltenów)	0,5	1920	1,17	19,6	72,1
	0,6	2000	1,13	20,0	73,1
	0,84	1600	1,38	26,0	67,1
Mazut z ropy Kuwejt po odmetalizowaniu (3,44% S, 13 · 10 ⁻⁴ V, 2,4% asfaltenów)	0,55	1900	1,06	11,0	69,2
	0,60	2500	0,75	4,0	78,2
	0,88	2000	0,92	9,0	72,9

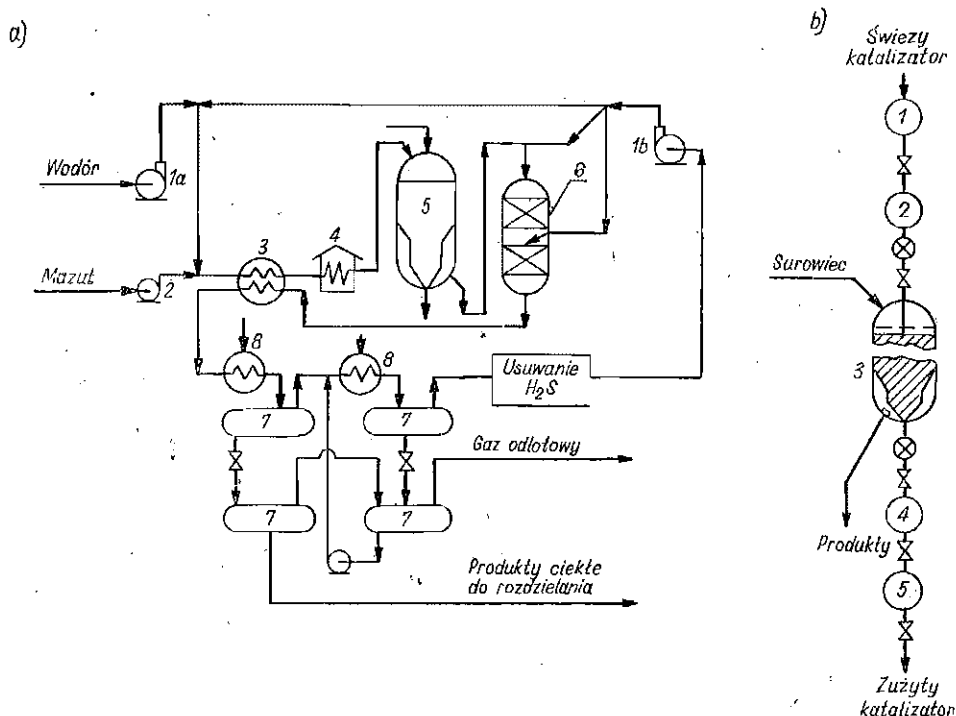
cesu poprzedzającego właściwe hydroodsiarczanie pozwala znacznie zmniejszyć zawartość wanadu i siarki w końcowym produkcie. Z tablicy tej wynika również wniosek, że wstępne odmetalizowanie na boksycie ułatwia późniejsze odsiarczanie (stopień usunięcia siarki z surowca drugiego jest większy niż z surowca pierwszego). Jest to tłumaczone przekształcaniem się części wielkocząsteczkowych związków siarki w związki o mniejszej masie cząsteczkowej, z których w czasie hydroodsiarczania łatwiej jest usunąć siarkę³⁶.

Uważa się, że wstępne odmetalizowanie obniża w wielu przypadkach koszty odsiarczania mazutu. Dla warunków amerykańskich wyliczono, że zależnie od zawartości metali w mazucie obniżenie to wynosi 1,5—3,6 dolarów na 1 m³.³⁷ Najnowsze procesy bezpośredniego hydroodsiarczania mazutu są jednak coraz częściej prowadzone bez poprzedzającego odmetalizowania (zwłaszcza w przypadku przeróbki pozostałości z rop lekkich zawierających mało asfaltenów i metali). Udoskonalą się ustawicznie technologie i katalizatory tych procesów. Niemniej jednak w niektórych rafineriach przerabiających ropy ciężkie (np. wenezuelską) poprzedzanie hydroodsiarczania mazutu procesem jego odmetalizowania jest uważane za konieczne, zwłaszcza gdy dla obniżenia kosz-

tów eksploatacyjnych chce się prowadzić hydroodsiarczanie pod niższym ciśnieniem cząstkowym wodoru.

Powyższe informacje o badaniach (np. Bertiego) nad procesem odmetalizowania pozostałości bez użycia rozpuszczalników przytoczono dla lepszego zaprezentowania jego istoty. Dane o nabierających znaczenia przemysłowego wariantach tego procesu są bowiem bardzo ogólnikowe. Procesy odmetalizowania pozostałości za pomocą katalizatorów — adsorbentów są obecnie opracowywane przez kilka firm. Shell Int. Petroleum i Hydrocarbon Research Inc. Cit. Serv. wspólnie z firmą Lummus opracowały np. proces, zwany LC-fining, w którym zastosowano reaktor z trójfazową warstwą fluidalną taniego katalizatora naturalnego (skład nie został opublikowany), mającego małą aktywność w kierunku odsiarczania, a dużą w kierunku odmetalizowania pozostałości zawierających wanad w ilości większej od 200 mg/kg. Od 1973 r. w rafinerii firmy Petroleos Mexicanos S.A. w Salamance (Meksyk) jest eksploatowana instalacja odmetalizowania i odsiarczania LC-fining o zdolności przerobowej 2862 m³/dobę. Usuwa się w niej 90% metali z surowca pozostałościowego zawierającego średnio 250 mg/kg V + Ni (maksymalnie 317 mg/kg). Zawartość tych metali w produkcie instalacji nie przekracza 30 mg/kg³³.

W ośrodku badawczym firmy Shell w Amsterdamie wypróbowano reaktor, w którym ciepla pozostałość atmosferyczna przepływa przez ruchomą warstwę specjalnie opracowanego katalizatora odmetalizowania (składu nie opublikowano). Katalizator doprowadza się i odprowadza z reaktora z szybkością zapewniającą pożądany stopień usunięcia wanadu i innych metali. Reaktor stanowi więc rodzaj filtru zabezpieczającego przed dezaktywacją katalizatory hydroodsiarczania w następnych reaktorach. Konstrukcję reaktora odmetalizowania dobrano po uprzednich próbach z reaktorami zawierającymi nieruchomą i fluidalną warstwę katalizatora. Najlepiej spełnił zadania reaktor o działaniu ciągłym z ruchomą (zstępującą) warstwą katalizatora, pracujący w powiązaniu z układem zasobników i zbiorników pośrednich (rys. VI.6)³⁸. Warstwa katalizatora w tym reaktorze zsuwa się po dwóch stożkowych dnach, które są tak zaprojektowane, aby cząstki katalizatora najpierw wprowadzone opuszczały reaktor również jako pierwsze. Produkty reakcji oddzielają się od katalizatora w cylindrycznej sekcji pomiędzy dnami stożkowymi. Dolny stożek jest stale przedmuchiwany zimnym gazem wodorowym i zmywany ciekłym surowcem. Zapobiega to tworzeniu się koksu w dolnej części warstwy. Reaktor jest wyposażony we wskaźnik poziomu katalizatora i w zasuwę odcinającą o specjalnej konstrukcji. Reaktor taki zastosowano w małej instalacji przemysłowej (400 t/dobę) uruchomionej w 1973 r. w rafinerii firmy Kopparrtrans w Goeteborgu. W instalacji tej prowadzono odmetalizowywanie różnych mazutów (z rop Qatar, Oman, Kuwejt, ciężkiej irańskiej). Osiągnięto np. obniżenie zawartości metali w mazucie z ropy irańskiej ze 160 do 25 mg/kg³³. Podobnie (tj. około



Rys. VI.6. Odmetalizowanie i odsiarczenie pozostałości atmosferycznych metodą Shell: a) Schemat instalacji: 1 — sprężarki wodoru, 2 — pompy, 3 — wymiennik ciepła, 4 — piec rurowy, 5 — reaktor odmetalizowania, 6 — reaktory hydroodsiarczania, 7 — oddzielacze; b) Schemat ideowy instalacji reaktora odmetalizowania: 1, 2, 4, 5 — zasobniki, 3 — reaktor

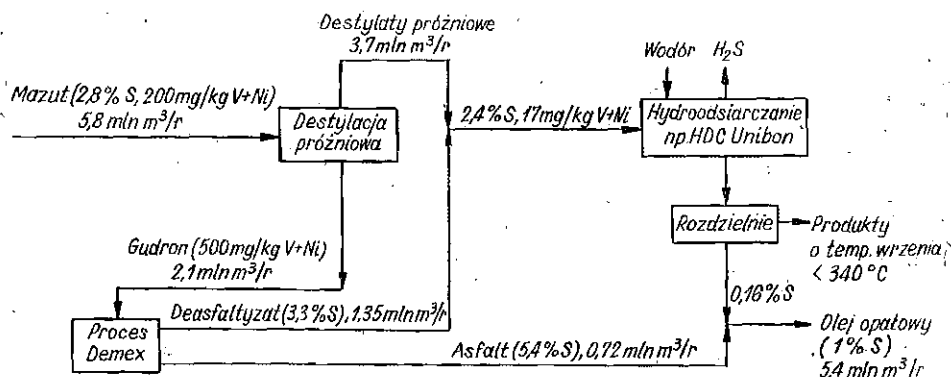
sześciokrotne) zmniejszenie zawartości metali uzyskano przy przeróbce mieszaniny mazutów z rop Qatar i Oman. W ciągu jednego nieprzerwanego okresu pracy instalacji przerobiono 29 tys. ton tej mieszaniny³⁸. W oparciu o uzyskane doświadczenia, w 1976 r. zaprojektowano i uruchomiono instalację przemysłową o zdolności przerobowej 7155 m³/dobę (Japonia, rafineria firmy Seibu K.K.). Planowana była również budowa instalacji (477 m³/dobę) w jednej w rafinerii wenezuelskich.

c. Rola procesów odasfaltowania i odmetalizowania pozostałości w schematach produkcji niskosiarkowych olejów opałowych

W punktach 4a i 4b podano najważniejsze informacje o znaczeniu odasfaltowania i odmetalizowania pozostałości ropnych przed ich dalszą przeróbką metodami katalitycznymi. Wobec wzrostu podaży rop zasarczonych jednym z głównych kierunków przeróbki pozostałości jest obecnie ich katalityczne hydroodsiarczenie w celu produkcji niskosiarkowych olejów opałowych. Produkcję tych olejów prowadzi się metodami po-

średnimi lub bezpośredniego odsiarczania pozostałości atmosferycznych. Metody te będą szerzej omówione w p. 7. Obecnie podano wyprzedzająco tylko te informacje, które wyjaśniają rolę procesów odasfaltowania i odmetalizowania w technologii pośredniego odsiarczania tych pozostałości.

Miejsce procesu odasfaltowania i odmetalizowania mazutów w schemacie ich pośredniego odsiarczania omówiono na przykładzie procesu Demex w schemacie produkcji niskosiarkowych olejów opałowych z rop irańskich (rys. VI.7). Jak widać z rysunku, pozostałość próżniowa zawierała 500 mg/kg metali, a deasfaltyzat (uzyskany z niej z wydajnością 65%) — już tylko 60 mg/kg. Jako produkt ostateczny uzyskuje się olej opałowy zawierający 1% siarki w ilości tylko o 7% mniejszej od wyjściowego mazutu (5,4 mln m³/r wobec 5,8 mln m³/r).



Rys. VI.7. Schemat ideowy pośredniego hydroodsiarczania mazutu otrzymanego z mieszaniny rop irańskich (50% ciężkiej i 50% lekkiej)³⁴. Odasfaltowanie (odmetalizowanie) — metodą Demex, hydroodsiarczanie metodą — HDC Unibon

W tabelicy VI.6 porównano własności surowców z rop irańskich poddawanych katalitycznemu hydroodsiarczaniu w schemacie bezpośredniego i pośredniego odsiarczania (w kolumnie 2 i 3 tabelicy — te same dane odnośnie z wartości siarki i metali co na rys. VI.7). Przyjmując, że surowcem wyjściowym jest mazut z ropy irańskiej o własnościach poda-

Tablica VI.6. Porównanie własności surowców z rop irańskich, kierowanych do procesu hydroodsiarczania w schematach odsiarczania pośredniego i bezpośredniego³⁴

Własności	Mazut (odsiarczanie bezpośrednie)	Destylat próżniowy + deasfaltyzat (odsiarczanie pośrednie)
Gęstość, g/cm ³	0,9646	0,9408
Zawartość siarki, % wag.	2,82	2,37
Zawartość V+Ni, mg/kg	200	17
Zawartość asfaltenów, % wag.	3,0	0,02
Liczba Conradsona, % wag.	76	4,1

nych na rys. VI. 7 porównano³⁴ procesy bezpośredniego hydroodsiarczania¹⁾ tego mazutu z hydroodsiarczaniem¹⁾ mieszaniny destylatów próżniowych i deasfaltyzatów (schemat pośredni — patrz rys. VI.7). Istnieją następujące różnice³⁴:

1) reaktor hydroodsiarczania bezpośredniego musi mieć przeszło dwa razy większą objętość i pracować pod ciśnieniem o 20% wyższym,

2) w przypadku hydroodsiarczania bezpośredniego czas żywotności katalizatora jest dwa razy krótszy, a jego zużycie 4,5 raza większe niż w schemacie pośrednim obejmującym proces Demex.

d. Visbreaking i koksowanie pozostałości ropnych

Proces *visbreakingu* jest stosowany prawie wyłącznie do produkcji olejów opałowych z cięższych asortymentów pozostałości ropnych. Podczas tego łagodnego procesu destrukcyjnego następuje znaczne obniżenie lepkości, temperatury krzepnięcia surowca oraz powstają niewielkie ilości produktów lekkich: benzyny i frakcji olejowej (5—15% w stosunku do surowca). Zaostrzające się wymagania ochrony środowiska zmniejszają rolę *visbreakingu* ponieważ nie uzyskuje się w nim odsiarczenia składników oleju opałowego. Niemniej jednak moc przerobowa instalacji *visbreakingu* na świecie przekracza 100 mln t/r (ok. 4% światowego przerobu ropy).

Visbreaking pozostałości ropnych w połączeniu z destylacją i hydroodsiarczaniem jest stosowany jako jedna z metod pośredniego odsiarczania pozostałościowych olejów opałowych. Znany też jest tzw. hydro-*visbreaking* stanowiący proces *visbreakingu* prowadzony pod ciśnieniem wodoru. Proces ten był stosowany tylko w jednej rafinerii amerykańskiej.

Proces *koksowania* pozostałości ropnych stanowi jedyny sposób bezpozostałościowej przeróbki ropy naftowej w rafinerii. Proces ten jest najbardziej rozpowszechniony w amerykańskim przemyśle rafineryjnym, w którym ogólna moc przerobowa instalacji *koksowania* wynosi ok. 55 mln ton surowca rocznie. W pozostałych krajach proces ten jest mniej popularny. W skali światowej za pomocą *koksowania* przerabia się ok. 65 mln ton pozostałości ropnej rocznie. Szerszemu zastosowaniu *koksowania* pozostałości ropnych w przemyśle rafineryjnym stoi na przeszkodzie ograniczony zbyt na koks naftowy.

Obecnie stosuje się dwa technologiczne rozwiązania procesu *koksowania*: *koksowanie* komorowe i *koksowanie* fluidalne. W porównaniu z komorowym *koksowanie* fluidalne umożliwia lepsze wywartościowanie produktów, otrzymuje się mniejsze ilości produktów ciekłych i gazowych (tabl. VI.7). Wadą tej metody jest niska jakość produkowanego koksu,

¹⁾ Metodą HDC Unibon z uzyskaniem w oleju opałowym zawartości siarki 1%.

co decyduje o tym, że najczęściej stosuje się jednak metodę komorową, (tzw. koksowanie opóźnione — *delayed coking*).

W procesie koksowania powstaje 20—60% koksu, którego zbyt jest stosunkowo ograniczony. Głównym odbiorcą koksu naftowego jest przemysł elektrodowy, jednak aby koks naftowy stosowany do wytwarzania elektrod węglowych mógł konkurować z grafitami pochodzenia węglowego, musi spełniać odpowiednie wymagania. Głównym czynnikiem obniżającym wartość koksu naftowego jest duża zawartość siarki (1,5—3%).

Tablica VI.7. Wydajność produktów koksowania (w % wag.) pozostałości z ropy wenezuelskiej (gęstość 1,019 g/cm³, zaw. siarki 2,76% wag., liczba Conradsona 19,6% wag.)⁸

Rodzaj produktów	Koksowanie komorowe	Koksowanie fluidalne
Produkty gazowe	5,6	13,3
Benzyna	17,8	15,2
Olej lekki	20,0	13,5
Olej ciężki	23,7	31,1
Koks naftowy	32,9	28,9

Aby uzyskać koks o małej zawartości siarki, należy poddawać koksowaniu pozostałości ropne o niskiej zawartości siarki (poniżej 1%), które spotyka się rzadko, lub odsiarczać pozostałości zawierające więcej siarki przed poddaniem koksowaniu. Można wreszcie odsiarczać sam koks naftowy.

Omówienie postępu w technologii koksowania, zalet i wad oraz perspektyw rozwojowych poszczególnych procesów, problemów wyboru surowców do koksowania oraz jakości i cen koksu naftowego — można znaleźć w licznych publikacjach³⁹⁻⁴². W szczególności książka Smidowicza⁴² zawiera obszerny przegląd procesów termicznych w przeróbce ciężkich destylatów i pozostałości naftowych. Spośród tych procesów duże znaczenie w technologii rafinerijnej przeróbki pozostałości zachowały przede wszystkim koksowanie i częściowo visbreaking, które umożliwiają m.in. uzyskanie większej ilości surowców do krakingu katalitycznego.

e. Procesy gazowania i flexicokingu pozostałości ropnych

Zgazowanie pozostałości ropnych

Zgazowanie pozostałości ropnych parą wodną i tlenem (procesy Shell, Texaco i Koppers-Totzek) jest technologią liczącą się w produkcji wodoru i gazu syntezowego. Procesy Shell i Texaco są stosowane przede wszystkim do produkcji wodoru w rafineriach oraz w wytwórniach amoniaku. Będą one omówione w rozdz. VIII.

Oprócz procesów zgazowania jako metody otrzymania wodoru (czy gazu syntezowego) w ostatnich latach do praktyki przemysłowej

wej wkroczyły procesy niepełnego spalania mazutu, prowadzone w celu produkcji gazu opałowego o małej wartości opałowej z pozostałości ropnych zawierających 3—4% siarki. Jest to np. proces japońskiej firmy Ube Kosan, który polega na zgazowaniu surowca w reaktorze z ruchomą warstwą koksu. Schemat tego reaktora i ogólny opis procesu można znaleźć w monografii Sorkina²⁰.

Proces Flexicokingu

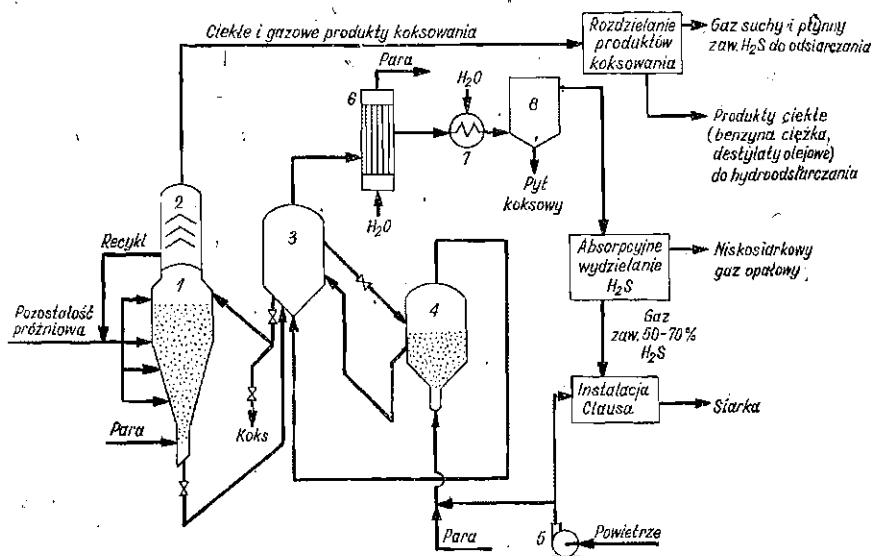
Zasada procesu. Flexicoking jest procesem łączącym fluidalne koksowanie pozostałości próżniowych ze zgazowaniem wytworzonego koksu naftowego. Około 98% przerabianego surowca pozostałościowego ulega przy tym przemianie na produkty ciekłe i gazowe, a ponad 99% zawartych w nim metali koncentruje się w pozostałości koksowej ze zgazowania, stanowiącej produkt uboczny flexicokingu. Koks ten (otrzymywany z wydajnością równą zaledwie 1,5—5%)⁴³ nie nadaje się z tego względu do produkcji elektrod, pomimo że zawiera mało siarki (< 2% wag.)⁴⁴. Można go natomiast wykorzystać jako źródło metali ciężkich, np. wanadu.

Najważniejszą zaletą procesu flexicokingu jest to, że w schematach przeróbki pozostałości z rop ciężkich (zawierających szczególnie dużo siarki i metali) stwarza on nowe możliwości wytwarzania z tych pozostałości wysoko jakościowych ciekłych produktów naftowych (benzyny, paliw odrzutowych, olejów napędowych i niskosiarkowych olejów opałowych). Możliwości takie wynikają z różnych wariantów włączenia flexicokingu w schematy technologiczne rafinerii jako procesu poprzedzającego hydroodsiarczanie, hydrokraking i kraking katalityczny. Warianty te oraz zalety procesu flexicokingu będą omówione dalej.

Schemat i opis procesu. Flexicoking jest procesem opracowanym przez Exxon Research Engineering Co (ERE). Można go traktować jako rozwinięcie procesu koksowania fluidalnego (znanego od 1954 r. i w pełni opanowanego), polegające na wprowadzeniu zgazowania koksu wytworzonego podczas koksowania. Instalacja flexicokingu składa się zatem z typowej instalacji koksowania fluidalnego oraz reaktora zgazowania fluidalnego⁴⁵ i aparatów z nim powiązanych. Schemat ideowy instalacji flexicokingu przedstawiono na rys. VI.8. Surowiec (pozostałości) wprowadza się do reaktora koksowania 1. Gazowe i ciekłe produkty reakcji ochładzają się wstępnie w skruberze 2, który jest usytuowany bezpośrednio nad reaktorem. Ciężkie składniki ($t_w > 510^\circ\text{C}$) skraplają się i mogą ewentualnie być zawracane do reaktora. Składniki lżejsze kieruje się do rozdzielania w kolumnie frakcjonującej.

Koks wytwarzający się w reaktorze osadza się na cząstkach koksu cyrkulującego w układzie: reaktor 1 — podgrzewacz 3 (zwany niekiedy

²⁰ Właśnie praca tego reaktora była przedmiotem intensywnych badań i prób w pilotowej instalacji flexicokingu.



Rys. VI.8. Schemat ideowy instalacji Flexicokingu

1 — reaktor koksowania fluidalnego, 2 — tzw. skrubler, 3 — podgrzewacz, 4 — reaktor zgazowania fluidalnego, 5 — dmuchawa, 6 — kocioł-utilizator, 7 — chłodnica, 8 — instalacja skrubera Venturi

Uwaga: na schemacie nie zaznaczono cyklonów wewnętrznych w podstawowych aparatach

piecem). W podgrzewaczu tym spala się część wytworzonego koksu, co dostarcza ciepła i pozwala utrzymać potrzebną temperaturę w reaktorze koksowania 1 (480—540°C pod ciśnieniem 0,17 MPa) oraz w reaktorze zgazowania. Koks odbierany z podgrzewacza 3 ma bowiem temp. 620—675°C. Jest on kierowany do reaktora 4, w którym ulega zgazowaniu¹⁾ powietrzem (lub tlenem) i parą wodną. Gaz z tego reaktora unoszący pozostałe cząstki koksu znów przepływa przez podgrzewacz 3 oddając w nim ciepło koksovi cyrkulującemu pomiędzy podgrzewaczem a reaktorem 1. Gaz z podgrzewacza (zwany koksowym) ochładza się w kotle 6 (produkcja pary) i w chłodnicy 7. Następnie w instalacji skrubera Venturiego (skrubler — cyklonowy separator — odstożnik szlamu — układ cyrkulacji wody) wmywa się z gazu unoszony pył koksowy. Gaz oczyszczony z pyłu jest mieszaniną H₂, CO, CO₂, H₂S, COS i pary wodnej. Po jego odsiarczeniu (np. metodą Stredford) otrzymuje się siarkę i niskosiarkowy gaz opałowy o małej wartości opałowej (4020—4275 kJ/m³)⁴⁴.

Siarka zawarta w surowcu flexicokingu wydziela się podczas koksowania w ilości 20—25% w postaci siarkowodoru (stąd konieczność odsiarczania gazu suchego i płynnego) oraz pozostaje w ilości 40—45% w produktach ciekłych (stąd konieczność ich hydroodsiarczania). Pozo-

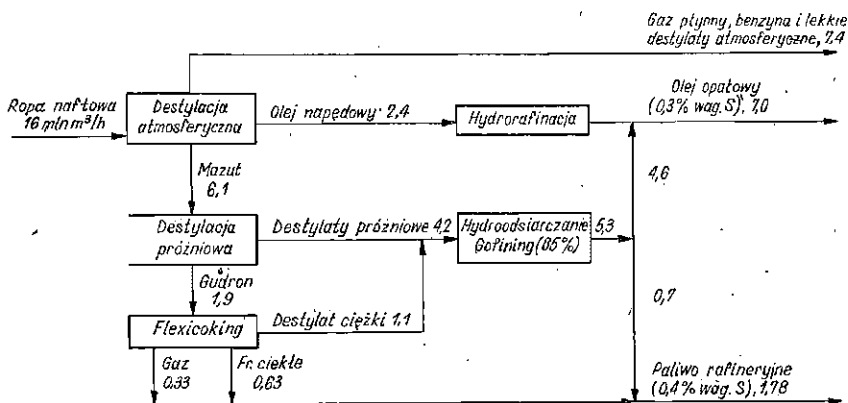
¹⁾ Zależnie od potrzeb zgazować można 60—95% koksu wprowadzonego do reaktora 4. Resztę odbiera się z podgrzewacza 3 jako produkt instalacji.

stałe 30—40% siarki koncentruje się w koksie²⁰. Podczas jego zgazowania, z siarki wytwarza się przede wszystkim (97%) siarkowódór, który usuwa się z gazu kokсового metodami absorpcyjnymi i utlenia do wolnej siarki metodą Clausa.

Reaktor koksovania i podgrzewacz mają konstrukcję i wyposażenie wewnętrzne (np. cyklony) takie same jak w typowych instalacjach koksovania fluidalnego. W reaktorze zgazowania koksu nie ma cyklonów.

Charakterystyka produktów i zalety procesu. Instalacja półtechniczna o zdolności przerobowej 119 m³/dobę (43 tys. m³/r) była eksploatowana przez firmę ERE w jej rafinerii w Baytown w Teksasie. Instalację tę zaprojektowano w oparciu o wyniki badań przeprowadzonych uprzednio w laboratoriach Esso Research w instalacji pilotowej o zdolności przerobowej 119 dm³/dobę. Informacje o pracy pierwszej instalacji przemysłowej (3500 m³/dobę) uruchomionej w 1976 r. w rafinerii Toa Oil w Kawasaki (Japonia) nie zostały jeszcze opublikowane.

W instalacji półtechnicznej w Baytown poddawano flexicokingowi pozostałości próżniowe z różnych rop (zachodnioteksaskiej, ciężkiej irańskiej, Kuwejt oraz wenezuelskich — Boscan, Bachaquero, Tia Juana). Osiągnięte wyniki wskazują, że koszt procesu nie zależy od jakości surowca, przy czym można przerabiać najgorsze surowce — o wysokiej zawartości asfaltenów i metali. Przeróbka takich surowców bez flexicokingu jest wodorochłonna i wymaga dużego zużycia kosztownych katalizatorów. Flexicoking stwarza zatem możliwości uwolnienia rafinerii od kłopotów i kosztów związanych z przeróbką pozostałości, zwłaszcza tych ciężkich, wysokometalicznych⁴⁵. Stosując ten proces, można zatem praktycznie każdą ropę przerobić bez pozostałości na wysokojakościowe produkty naftowe. Jest to osiągnięte m.in. przez powiązanie flexicokingu z procesami krakingu katalitycznego i hydroodsiarczania (np. Gofining). Przykładowy schemat bilansowy jednego z możliwych schematów takiego powiązania przedstawiono na rys. VI.9. Schemat ten przedstawia pracę rafinerii nastawionej



Rys. VI.9. Schemat bilansowy przeróbki ropy o małej zawartości siarki z zastosowaniem procesów Gofining-Flexicoking⁴⁵

na otrzymywanie dużej wydajności niskosiarkowych (0,3⁰% S) olejów opałowych (ok. 44⁰% w przeliczeniu na ropę). Uzyskać można oleje opałowe o zawartości siarki jeszcze mniejszej niż 0,3⁰% wag. Jest to możliwe przy głębszym niż 85⁰% odsiarczeniu mieszaniny destylatów próżniowych i frakcji olejowej z flexicokingu. Hydroodsiarczanie Gofining (str. 193) trzeba wtedy poprowadzić tak, aby usunąć nie 85, lecz ponad 90⁰% siarki zawartej w tej mieszaninie. Proces Gofining stwarza takie możliwości⁴³.

W tabelicy VI.8 podano wydajności produktów przy przeróbce różnych surowców pozostałościowych w instalacji półtechnicznej. W instalacji tej przerabiano te i inne surowce o liczbie Conradsona wynoszącej 17—34, zawierające różne, nieraz bardzo duże ilości metali ciężkich (jak np. 1280 mg Ni + V/kg w przypadku pozostałości z wenezuelskiej ropy Boscan). Większość prób prowadzono z wysokim stopniem gazyfikacji i z uzyskiwaniem małej (0,8—3⁰% w przeliczeniu na surowiec) wydajności

Tabela VI.8. Wydajność produktów flexicokingu przy przeróbce różnych surowców pozostałościowych⁴³ (flexicokingu ze zgazowaniem 95⁰% koku i wytwarzaniem małej ilości koku produktowego zawierającego mało siarki i dużo metali)

Wyszczególnienie	Pozostałość próżniowa z ropy				Asfalt z odasfaltowania propanem gudronu z ropy zachodnioteksaskiej	
	ciężkiej irańskiej		wenezuelskiej Bachaquero			
Własności surowca						
Gęstość, g/cm ³	1,0359		1,0552		1,0782	
Liczba Conradsona, % wag.	21,4		26,5		34,0	
Zawartości:						
siarki, % wag.	3,43		3,66		4,6	
azotu, % wag.	0,77		0,81		0,65	
Ni+V, 10 ⁻¹ %	525		1040		137	
Wydajność produktów flexicokingu	% wag.	% obj. cieczy.	% wag.	% obj. cieczy	% wag.	% obj. cieczy
C ₁ —C ₄	9,9	—	10,5	—	11,3	—
C ₄	1,3	—	1,4	—	1,5	—
Frakcja C ₅ —182°C	11,0	15,4	10,3	14,7	9,2	13,4
Frakcja 182—524°C	50,8	55,1	44,2	48,3	33,4	36,9
Koks (produkt) zaw. 1,7—2,0% wag. S oraz 0,8—7% wag. Ni+V	1,2	—	1,5	—	2,0	—
Gaz koksowy zaw. < 0,2% S (w przeliczeniu na równoważną ilość odsiarczonego oleju opałowego)	—	15,6	—	21,1	—	30,0

koku stanowiącego produkt procesu. Zawartość metali koncentrujących się w tym koksie jest bardzo różna i zależy bezpośrednio od rodzaju przerabianej pozostałości. Natomiast zawartość siarki jest podobna i nie przekracza 2,1⁰%. Ponieważ zawartość siarki w koksie z reaktora koksowania (1 na rys. VI.8) wynosi zwykle ok. 6⁰%, zatem podczas gazyfikacji tego koku następuje jego znaczne odsiarczenie (około trzykrotnie mniejsza zawartość siarki w koksie, który nie uległ zgazowaniu).

Koks stanowiący uboczny produkt końcowy flexicokingu w porów-

naniu z koksem z koksowania fluidalnego ma mniejszą gęstość i mniejszą średnicę ziarn. Zawartość wanadu w produktach flexicokingu przedstawiono w tabl. VI.9. Są to dane dotyczące produktów flexicokingu gudronu z ropy zachodnioteksaskiej zawierającego 160 mg V/kg. Zwraca uwagę bardzo mała (4 mg/kg) zawartość wanadu w produkcie ciekłym, który dzięki temu jest dobrym surowcem do hydroodsiarczania i innych procesów katalitycznych. Największą zawartością wanadu charakteryzują się natomiast drobne i bardzo drobne (pył) ziarna koksu. Z tego względu pył koksowy ze skrubera zawiera ponad 50% wanadu wprowadzonego z surowcem, pomimo że jego masa nie przekracza 0,5% masy tego surowca⁴¹. To samo odnosi się do innych metali ciężkich i powoduje, że odzyskiwanie wanadu i innych metali z koksu flexicokingu może być w niektórych przypadkach celowe i ekonomiczne⁴². W szczególności będzie to poważnie brane pod uwagę w przypadkach przeróbki surowców zawierających dużo metali.

Tablica VI.9. Zawartość wanadu w produktach flexicokingu (instalacja póltechniczna) pozostałości próżniowej z ropy z zachodniego Teksasu⁴³

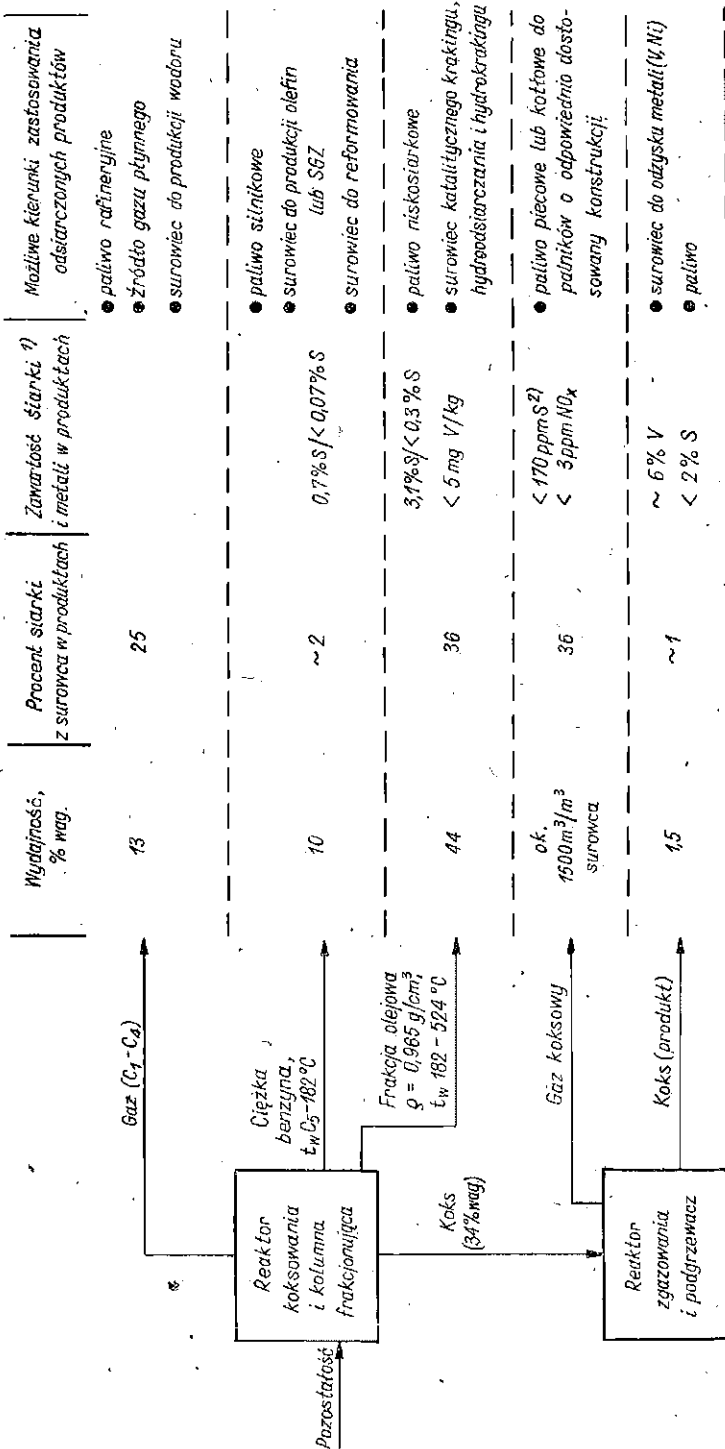
Surowiec i produkty flexicokingu	Zawartość wanadu, mg/kg	Masa wanadu wprowadzonego z surowcem i odbieranego z produktami kg/dobę	Udział wanadu w stosunku do ilości zawartej w surowcu, %
Surowiec (gudron z ropy teksaskiej)	160 ³	17	100
Produkty			
Produkt ciekły	4	0,23	1,3
Koks	5.800	2,75	16,6
Pył koksu z cyklonów reaktora koksowania (1 na rys. VI.8)	9.000	6,30	37,8
Pył koksowy ze skrubera Venturiego (8 na rys. VI.8)	11.000	8,42	50,5

Na podstawie powyższego omówienia można wskazać następujące najważniejsze zalety i cechy charakterystyczne procesu flexicokingu:

1. Proces umożliwia przeróbkę różnych surowców pozostałościowych na produkty ciekłe i gazowe, których wydajność wynosi do 99% w odniesieniu do surowca. Produkty te są stosunkowo czyste, a po hydroodsiarczeniu destylatów i usunięciu H₂S z gazów²⁾ można je uznać za bardzo czyste (mała zawartość siarki i metali — rys. VI.10). Flexicoking

⁴¹ Przez ekstrakcję kwasami można wyodrębnić z koksu flexicokingu 86% wag. zawartego w nim wanadu i 83% wag. niklu. Wanał można np. otrzymać jako bardzo czysty V₂O₅, jako tzw. stop ferrowanadowy lub jako tlenochlorek wanadowy. Każdy z tych produktów można bezpośrednio przerabiać w zakładach metalurgicznych⁴⁴.

⁴² W reaktorach fluidalnego koksowania i zgazowania (stadia flexicokingu) panuje atmosfera redukująca i z tego względu 30 — 35% siarki zawartej w surowcu przekształca się w siarkowodór.



Rys. VI.10. Typowe wyniki procesu Flexicokingu na przykładzie przeróbki pozostałości próżniowej wenezuelskiej ropy Bachaquero ($t_w > 565^\circ\text{C}$, liczba Conradsona 26,5% wag., zaw. siarki 3,6% wag., wanadu 890 mg/kg)³⁾

¹⁾ zawartość siarki w produktach przed ich odsiarczaniem i po odsiarczaniu;

²⁾ zawartość siarki w gazie kokowym po jego odsiarczaniu (170 ppm odpowiada zawartości 0,2% wag. S w równoważnej cieplnie ilości paliwa ciekłego)

powiązany z odsiarczaniem produktów ciekłych i gazowych umożliwia usunięcie 98% siarki zawartej w surowcu pozostałościowym i otrzymanie jej w postaci pierwiastkowej.

2. Destylaty olejowe z flexicokingu są lekkie, 90—95% ich objętości destyluje pod ciśnieniem atmosferycznym. Zawartość asfaltów i metali w tych destylatach jest bardzo mała. Dzięki temu stanowią one (same lub zmieszane z destylatami próżniowymi) doskonale surowce do dalszej przeróbki za pomocą rafineryjnych procesów katalitycznych (hydroodsiarczania, hydrokrakingu, krakingu katalitycznego). Mogą one zatem być całkowicie przerobione na paliwa silnikowe i gazy węglowodorowe lub na niskosiarkowe oleje opałowe.

3. Flexicoking umożliwia przeróbkę różnych surowców — od mazułów do najgorszych pozostałości próżniowych i asfaltów. Będzie on szczególnie przydatny w rafineriach przerabiających ciężkie ropy, dające pozostałości próżniowe charakteryzujące się bardzo dużą zawartością asfaltenów i metali. Jakość otrzymywanych produktów i koszt procesu flexicokingu mało zależą od jakości przerabianych pozostałości.

4. Flexicoking może okazać się bardzo interesujący dla eksporterów ciężkich rop, a w szczególności dla Wenezueli eksportujących takie ropy do Stanów Zjednoczonych. Nowy wariant polegałby zatem na powiązaniu DRW — flexicoking i wykorzystaniu na miejscu (tj. w Wenezueli) otrzymanych gazów i koksu do celów opałowych. Eksportowane były jedynie destylaty z DRW i frakcje ciekłe z flexicokingu (ewentualnie po ich hydroodsiarczeniu).

5. KATALIZATORY I PARAMETRY UWODORNIAJĄCEJ PRZERÓBKI POZOSTAŁOŚCI ROPNYCH

a. Katalizatory i problemy ich doboru

W porównaniu z destylatami naftowymi pozostałości ropne charakteryzują się większą gęstością, większą liczbą Conradsona, mniejszą wartością stosunku wodor : węgiel, zwiększoną zawartością domieszek (sole, popiół, wanad, nikiel) oraz odpornych termicznie związków siarki. Z tego względu w uwodorniającej przeróbce pozostałości konieczne jest zastosowanie specjalnych parametrów i katalizatorów, co pociąga z kolei za sobą potrzebę użycia odpowiednio dostosowanych schematów technologicznych i konstrukcji aparatów.

Rodzaje katalizatorów procesów wodorowych i problemy ich doboru były szerzej omawiane w rozdz. II. Ze względu na specyfikę katalitycznej przeróbki pozostałości ropnych zostaną tu zebrane i podsumowane najważniejsze informacje dotyczące doboru katalizatorów do tej przeróbki. Jak wiadomo, pozostałości ropne stanowią bardzo trudny i kłó-

potliwy surowiec dla procesów katalitycznych. Trudności wynikające głównie z dużej zawartości niestabilnych termicznie składników kokso-twórczych, jak żywice naftowe i asfaltény oraz z zawartości mikroelementów metalicznych w postaci metaloorganicznych związków wanadu i niklu. W warunkach reakcji¹⁾ rozkładowi ulegają wielkocząsteczkowe składniki surowca. Tworzące się nienasycone rodniki polimeryzują łatwo na związki wielkocząsteczkowe mające charakter koksu. Koks osadzający się na powierzchni katalizatora, powoduje jego dezaktywację. Aby temu przeciwdziałać, procesy bezpośredniego hydroodsiarczania i hydrokrakingu pozostałości ropnych prowadzi się pod znacznym ciśnieniem wodoru. W celu zmniejszenia zużycia wodoru przy jednoczesnym ograniczeniu możliwości polimeryzacji tworzących się rodników, dla procesów tych powinno się dobierać katalizatory minimalne przyspieszające kraking i zawierające w swym składzie metale zwiększające ich działanie uwodorniające.

Równie istotną przyczyną dezaktywacji katalizatorów w procesach uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych są organiczne związki metali ciężkich (wanadu i niklu). Częsteczki organicznych związków metali zawartych w pozostałości ropnej są niestabilne termicznie — w warunkach reakcji ulegają demetalizacji. Uwolnione atomy metalu ulegają adsorpcji na centrach aktywnych katalizatora, powodując jego trwałą dezaktywację. Ponadto atomy metali wanadu i niklu osadzone na powierzchni katalizatora mogą w pewnych warunkach wytworzyć centra katalityczne o aktywności odwodorniającej, których obecność przyspiesza reakcje polimeryzacji reagujących cząsteczek, co prowadzi do powstania na powierzchni katalizatora koksu i doprowadza do jego szybkiej dezaktywacji.

Ogólnie można stwierdzić, że bardzo ważną cechą dobrych katalizatorów do uwodorniającej przeróbki surowców pozostałościowych jest zdolność zachowania aktywności przez możliwie długi okres czasu, pomimo odkładania się na nich powierzchni znacznych ilości koksu i metali.

Techniczne rozwiązania procesu katalitycznej uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych są dwojakie, a mianowicie:

1) technologie jednostopniowe, w których uwodornienie i kraking składników pozostałości ropnej przebiegają jednocześnie, w jednej przestrzeni reakcyjnej; takie rozwiązania stosowane są w procesach bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych oraz w większości technologii hydrokrakingu tego surowca;

2) technologie dwustopniowe, w których w pierwszym stopniu proces na tanich substancjach katalitycznych przebiega adsorpcja i kraking kokso-twórczych składników zawartych w surowcu.

¹⁾ Hydroodsiarczanie pozostałości prowadzi się zwykle w wyższej temperaturze (w porównaniu z hydroodsiarczaniem destylatów), w której znaczną rolę odgrywają reakcje termiczne.

Katalizatory stosowane w procesach uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych można zatem zaliczyć od trzech grup: 1) katalizatory stosowane w technologiach jednostopniowych; 2) katalizatory dla drugiego stopnia procesu w technologiach dwustopniowych; 3) substancje katalityczne dla pierwszego stopnia procesu w metodach dwustopniowych.

W procesie uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych stosowane są katalizatory reakcji uwodornienia odporne na zatrucia związkami siarki i azotu. Aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia węglowodorów wykazuje blisko 40 metali II—VIII grupy układu okresowego. Z tego zbioru praktyczne zastosowanie jako katalizatory reakcji uwodornienia mają: nikiel, molibden, wolfram, platyna, żelazo, chrom, wanad i ren.

W procesach uwodornienia wielkocząsteczkowych substancji asfalteno-żywiczych stosuje się katalizatory zawierające nikiel, kobalt, molibden i wolfram — najczęściej w postaci tlenków lub siarczków. Ze względu na najłatwiejszy sposób preparatyki katalizatory wytwarza się w postaci tlenkowej, bezpośrednio przed reakcją (już w reaktorze) przeprowadza się je w postać siarczkową przez redukcję i nasiarczenie.

Katalizatory w reakcjach przemysłowych stosuje się w postaci osadzonej na stałym nośniku. Jak omówiono w rozdz. II, charakter nośnika w znacznym stopniu określa funkcję katalizatora. Dla katalizatorów uwodorniających stosuje się dwa rodzaje nośników: obojętne i kwaśne. Katalizatory osadzone na nośnikach obojętnych nie katalizują reakcji krakowania węglowodorów, z tego względu znajdują zastosowanie tam, gdzie podstawową reakcją jest reakcja uwodornienia, np. w procesach hydrowodowania i hydroodsiarczania. Katalizatory osadzone na nośnikach o powierzchniowej kwasowości protonowej wykazują aktywność w reakcjach uwodornienia i krakowania węglowodorów. Z tego względu są szczególnie przydatne jako katalizatory hydrokrakingu. Jednak w warunkach hydrokrakingu pozostałości ropnych reakcje krakowania ciężkich węglowodorów przebiegają z wystarczającą szybkością bez udziału katalizatora (kraking termiczny ułatwiony ze względu na małą stabilność termiczną ciężkich składników pozostałości ropnych). Obecność katalizatora jest niezbędna jedynie w celu zwiększenia szybkości reakcji uwodornienia. Z tego względu w procesie hydrokrakingu pozostałości ropnej znajdują zastosowanie katalizatory uwodorniające osadzone na nośnikach obojętnych. Katalizatory kwaśne są bowiem łatwiej zatrutowane przez obecność składników zasadowych w surowcu. W przypadku pozostałości ropnych katalizatory kwaśne szybko tracą aktywność, ulegając zatruciu zasadowymi związkami azotu oraz śladowymi ilościami sodu (z soli).

Jako nośniki obojętne stosuje się γ -tlenek glinowy czysty lub z kilkuprocentową domieszką krzemionki (domieszka strukturalna). Katalizatory osadzone na nośnikach obojętnych mające aktywność uwodorniającą

stosuje się w jednostopniowych metodach hydroodsiarczania i hydrokrakingu pozostałości ropnych.

Jako nośniki katalizatorów kwaśnych stosuje się glinokrzemiany syntetyczne amorficzne i szkieletowe (zeolity syntetyczne). Dawniej stosowano do tego celu naturalne glinokrzemiany (bentonity, ility montmorillonitowe i in.) aktywowane kwasami mineralnymi. Szczególnie duże znaczenie w procesie hydrokrakingu destylatów (rozdz. V) mają katalizatory osadzone na syntetycznych zeolitach typu Y. Katalizatory takie znajdują też zastosowanie w drugim stopniu dwustopniowych procesów hydrokrakingu pozostałości ropnych, gdzie wymagana jest od katalizatora aktywność rozszczepiająca i uwodorniająca.

Katalizatory stosowane w procesach uwodornienia i hydrokrakingu pozostałości ropnych zawierają zazwyczaj dwa, a niekiedy trzy metale katalityczne. W procesach uwodornienia pozostałości ropnych najczęściej stosowane są katalizatory kobaltowo-molibdenowe. Spotykane są również katalizatory kobaltowo-niklowe, molibdenowo-niklowe i wolframowo-niklowe.

Bardzo istotna jest liczba czynników katalitycznych, osadzonych na nośniku oraz ich wzajemny stosunek ilościowy. W przypadku katalizatorów uwodorniających zawartość metali w stosunku do nośnika wynosi 10—20% wag. Katalizatory osadzone na nośnikach kwaśnych zawierają mniejsze ilości metali, zwykle 2—5% wag. Wzajemny stosunek ilościowy metali osadzonych na nośniku jest różny i zależy od rodzaju czynników katalitycznych (rozdz. II).

Czas pracy katalizatorów uwodornienia w warunkach reakcji zależy od rodzaju surowca i parametrów procesu. W łagodnych warunkach reakcji (uwodornienie lekkich surowców) katalizatory wykazują zadowalającą aktywność w czasie kilku tysięcy godzin; w ostrych warunkach reakcji (hydrokraking pozostałości ropnych) — czas pracy katalizatorów wynosi tylko 200—500 h. Katalizatory, które straciły swą pierwotną aktywność, poddaje się regeneracji.

W procesach uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych w większości technologii stosuje się katalizatory w warstwie nieruchomej złożonej z ziarn katalizatora w postaci pastylek lub kulek o średnicy 3—10 mm. Katalizator w reaktorze umieszcza się w kilku warstwach na półkach sitowych. Pomiedzy warstwy katalizatora wbudowuje się urządzenia dla odprowadzania nadmiaru ciepła powstającego w egzotermicznych reakcjach uwodornienia węglowodorów. Tylko w nielicznych technologiach uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych zastosowano ruch katalizatora — warstwę fluidalną lub opadanie grawitacyjne. W tych przypadkach stosuje się katalizatory o średnicy ziarn 0,5—1,5 mm lub katalizatory mikrosferyczne (ziarna 0,06—0,2 mm).

Osobną grupę stanowią katalizatory stosowane w pierwszym stopniu dwustopniowych procesów hydrokrakingu pozostałości ropnych. Cha-

rakteryzują się one dużą powierzchnią aktywną, na której ulegają adsorpcji wielkocząsteczkowe (koksotwórcze) składniki asfaltenowo-żywiczone pozostałości ropnej. Katalizatory te nie wpływają istotnie na zmniejszenie energii aktywacji reagujących cząsteczek, a tym samym na zwiększenie szybkości reakcji, lecz w sposób decydujący ułatwiają hydrokraking pozostałości ropnych. Stąd nazwanie tych substancji katalizatorami jest niewątpliwie dyskusyjne, wynikające z tradycji, a nie z ich rzeczywistego mechanizmu działania. Są to substancje o dużej powierzchni aktywnej (np. węgiel aktywny, koks, dolomity, bentonity, iły bentonitowe i in.), wprowadzane do układu reakcyjnego w postaci zawiesiny w surowcu (średnica ziarn 10—100 μm) i wyprowadzane w strumieniu produktów. Mogą one nie być odzyskiwane lub też wydziela się je z produktów przez sedymentację, filtrację czy wirowanie.

Katalizatory dla procesów hydrorafinacji i hydrokrakingu produktów naftowych są znane i stosowane od wielu lat. Istnieje na ten temat niezwykle bogata literatura omawiająca zarówno zagadnienia teoretyczne, jak również występujące w przemyśle problemy praktyczno-eksploatacyjne. Natomiast w zakresie konkretnych procesów technologicznych hydroodsiarczania lub hydrokrakingu pozostałości ropnych brak jest bardziej szczegółowych danych co do rodzaju katalizatora i sposobu jego preparowania. Informacje na ten temat nie są publikowane stanowiąc tajemnicę produkcyjną licencjodawcy danego procesu technologicznego (podawany jest tylko symbol katalizatora bez określania szczegółów jego składu, struktury i technologii przygotowania).

b. Parametry technologiczne uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych

Parametry procesów uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych dobiera się w zależności od takich czynników, jak skład chemiczny i własności fizyczne surowców, rodzaj i aktualna aktywność katalizatora, pożądana ilość i charakterystyka jakościowa produktów końcowych.

Ze względów kinetycznych i eksploatacyjnych do najistotniejszych parametrów procesu uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych należy zaliczyć: temperaturę reakcji, ciśnienie, ciśnienie cząstkowe wodoru w przestrzeni reakcyjnej, szybkość objętościową surowca, stosunek objętości gazu wodorowego do objętości surowca, stopień recyrkulacji surowca. Parametry te mogą być zmieniane w szerokim zakresie, również w czasie trwania procesu, umożliwiając jego elastyczne prowadzenie.

Bardzo ważne dla przebiegu reakcji uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych są warunki dynamiczne w przestrzeni reakcyjnej. Warunki te określane są w znacznym stopniu przez konstrukcję wewnętrzną przestrzeni reaktora i rodzaj złoża katalizatora. Wa-

runki dynamiczne są charakterystyczne dla danego procesu technologicznego i rozwiązania aparaturowego i w zasadzie nie mogą być zmieniane w czasie biegu reakcji.

Wymienione wyżej parametry reakcji oraz rodzaj surowca i katalizatora determinują przebieg i efektywność reakcji. W literaturze przedmiotu istnieje wiele prac poświęconych próbom ilościowym opisu matematycznego reakcji uwodornienia lub hydrokrakowania pozostałości ropnych. Ze względu na bardzo złożony charakter reakcji, zależny od wielu zmiennych parametrów, praktyczna przydatność równań opisujących kinetykę reakcji jest niewielka. Równania te zawierają wiele stałych empirycznych, trudnych do wyznaczenia, są stosowane w ograniczonym zakresie i zazwyczaj słuszne tylko dla konkretnych doświadczeń, na podstawie których zostały opracowane. Z tego względu wpływ poszczególnych parametrów reakcji uwodornienia i hydrokrakingu pozostałości ropnych na przebieg procesu i jego efekty scharakteryzowano poniżej posługując się wyłącznie metodą opisową.

Temperatura reakcji. Szybkość reakcji krakowania oraz uwodornienia pozostałości ropnych wzrasta wraz ze wzrostem temperatury reakcji. Jakkolwiek ze wzrostem temperatury zwiększa się szybkość reakcji uwodornienia to jednak zwiększa się również szybkość odwrotnej reakcji odwodornienia węglowodorów. Z tego względu nie jest korzystne prowadzenie reakcji w zbyt wysokiej temperaturze. Decydujący wpływ na szybkość uwodornienia mają również ciśnienie cząstkowe wodoru oraz aktywność katalizatora. Im większe jest ciśnienie wodoru i większa aktywność katalizatora, tym w niższej temperaturze może być prowadzona reakcja.

Reakcję uwodornienia pozostałości ropnych (hydroodsiarczanie) prowadzi się w temp. 300—400°C. W miarę dezaktywacji katalizatora temperaturę reakcji stopniowo zwiększa się (w celu utrzymania stałej szybkości). W niższej temperaturze reakcji czas pracy katalizatorów jest znacznie dłuższy. W temperaturach wyższych obok reakcji uwodornienia bieżą ze znaczną szybkością reakcje krakowania składników pozostałości ropnych, co niekorzystnie wpływa na wydajność produktów (wzrasta udział lekkich produktów reakcji) oraz powoduje szybszą dezaktywację katalizatora.

Szybkość reakcji krakowania wzrasta ze wzrostem temperatury. Tempo wzrostu szybkości zależy w stosunku odwrotnie proporcjonalnym od energii aktywacji. Ponieważ wartość energii aktywacji maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej składników pozostałości ropnej, zatem najbardziej czuła na zmianę temperatury jest szybkość reakcji krakowania najcięższych składników: asfaltenów i żywic. Wartość współczynników temperaturowych reakcji krakowania tych związków dla zakresu temp. 400—500°C wynosi 1,92—1,65.

Proces hydrokrakingu pozostałości ropnych prowadzi się w temp.

380—450°C. Zbyt niska temperatura reakcji wpływa niekorzystnie na wydajność pożądanych produktów, zbyt wysoka prowadzi do głębokiego krakingu ciężkich (koksotwórczych) składników surowca. Powstają znaczne ilości gazowych produktów reakcji i osadów koksowych na powierzchni katalizatora. W wysokiej temperaturze procesu hydrokrakingu, szybkość uwodornienia produktów reakcji krakowania nie nadąża za szybkością tych reakcji. Ponadto w wysokiej temperaturze (ponad 450°C) duża staje się szybkość reakcji odwodornienia i wzrasta szybkość polimeryzacji ciężkich produktów krakingu (koks, szybsza dezaktywacja katalizatora). Ze względu na żywotność katalizatora w procesie hydrokrakingu określonego surowca pozostałościowego temperatura reakcji może być tym wyższa, im wyższe jest ciśnienie cząstkowe wodoru w przestrzeni reakcyjnej oraz im krótszy jest czas zetknięcia surowca z powierzchnią katalizatora, tj. im wyższa jest szybkość objętościowa surowca.

Ciśnienie wodoru. Ciśnienie, a ściślej ciśnienie cząstkowe wodoru w warunkach uwodornienia i hydrokrakingu pozostałości ropnych, jest podstawowym parametrem reakcji.

W procesie uwodornienia pozostałości ropnej surowiec w warunkach reakcji jest cieczą. Szybkość uwodornienia jest uzależniona od szybkości dyfuzji wodoru do surowca znajdującego się w fazie ciekłej na powierzchni katalizatora. Wzrost ciśnienia wodoru zwiększa szybkość dyfuzji, a tym samym szybkość reakcji uwodornienia. Większe ciśnienie jest również korzystne ze względu na żywotność katalizatora.

Szybkość reakcji krakowania składników pozostałości ropnej nie zależy bezpośrednio od ciśnienia wodoru. W warunkach uwodorniającej przeróbki tych składników (hydroodsiarczanie, hydrokraking) większe ciśnienie wodoru wpływa jednak korzystnie na przebieg procesu. Duże ciśnienie cząstkowe wodoru obniża (dzięki uwodornieniu nienasyconych ciężkich produktów krakingu) szybkość reakcji prowadzących do tworzenia się koksu na powierzchni katalizatora, wpływając korzystnie na jego aktywność i żywotność. Prowadząc proces pod wyższym ciśnieniem wodoru, uzyskuje się większy stopień przemiany surowca. Ponadto jakość produktów końcowych jest przy tym lepsza.

Wzrost ciśnienia pociąga za sobą wzrost kosztów inwestycyjnych i ruchowych technologii uwodorniającej przeróbki pozostałości ropnych. Dlatego ze względów ekonomicznych proces prowadzi się pod umiarkowanym, optymalnym w danych warunkach ciśnieniem wodoru. W technologiach uwodornienia i hydrokrakingu pozostałości ropnych w zależności od rodzaju surowca oraz założonych wydajności i jakości produktów stosuje się ciśnienie 7—21 MPa (najczęściej 10—15 MPa).

Szybkość objętościowa surowca. W warunkach reakcji uwodornienia i krakowania pozostałości ropnych zwiększenie szybkości objętościowej prowadzi do zmniejszenia stopnia uwodornienia i przemiany surowca. Czas pracy katalizatorów przy większych szybkościach objętości-

wych jest dłuższy, wzrasta również przepustowość instalacji. Praca z zastosowaniem niewielkich szybkości objętościowych umożliwia uzyskanie większego przereagowania surowca, jednak wtedy obniża się selektywność reakcji oraz pogarszają się warunki pracy katalizatorów.

W procesie hydrokrakingu pozostałości ropnych stosuje się zazwyczaj większe szybkości objętościowe oraz recyrkulację surowca. W tych warunkach stopień przemiany surowca w jednym przejściu nie jest duży. Ze strumienia opuszczającego reaktor oddziela się produkty końcowe, i resztę zwraca się ponownie do przestrzeni reakcyjnej. W efekcie uzyskuje się głęboką konwersję surowca w warunkach korzystnych dla pracy katalizatora, jednak obniża się moc przerobową instalacji liczoną w stosunku do surowca.

Efekt podwyższenia lub obniżenia szybkości objętościowej jest zazwyczaj kompensowany przez zmianę temperatury reakcji. Przy większych szybkościach objętościowych utrzymuje się wyższą temperaturę reakcji (i odwrotnie).

Proces uwodornienia pozostałości ropnych (hydroodsiarczanie) prowadzi się zwykle przy wyższych szybkościach objętościowych ($1-2 \text{ h}^{-1}$) niż proces hydrokrakingu ($0,5-1,5 \text{ h}^{-1}$).

Stosunek objętościowy wodoru do surowca. Wartość stosunku objętości wodoru do objętości surowca zależy od szybkości wymiany gazu wodorowego w przestrzeni reakcyjnej oraz od ciśnienia cząstkowego wodoru w warunkach reakcji. Zarówno w procesie uwodornienia jak i hydrokrakingu pozostałości ropnej powstają w przestrzeni reakcyjnej produkty gazowe. W związku z tym obniża się ciśnienie cząstkowe wodoru. Chcąc utrzymać jego stałą, możliwie wysoką wartość, należy w sposób ciągły odprowadzać gaz z przestrzeni reakcyjnej.

Stosunek objętościowy wodór: surowiec zależy głównie od zużycia wodoru, tzn. od głębokości procesu uwodornienia. Im większe jest zużycie wodoru w reakcji, tym większa powinna być wartość stosunku objętości wodoru wprowadzonego do przestrzeni reakcyjnej do objętości wprowadzonego surowca. W warunkach procesu technologicznego wodór utrzymywany jest w obiegu. Strumień gazów poreakcyjnych po oddzieleniu produktów reakcji oraz na oczyszczeniu z lekkich węglowodorów C_2-C_4 i siarkowodoru jest ponownie zwracany do przestrzeni reakcyjnej. Ponieważ w miarę biegu procesu gaz wodorowy wzbogaca się w metan, etylen i inne lekkie węglowodory trudne do oddzielenia od wodoru, zatem część tego gazu odprowadza się z układu reakcyjnego jako gaz odlotowy. W zamian wprowadza się do układu świeży gaz wodorowy. *Stosunek objętościowy wodór: surowiec* zależy również od czystości gazu wodorowego cyrkulacyjnego i świeżego. Im mniejsza jest czystość gazu, tym wyższa wartość stosunku *wodór: surowiec* jest wymagana jako konieczna do utrzymania stałości założonej wartości ciśnienia cząstkowego wodoru w przestrzeni reakcyjnej.

Wartość stosunku *wodór:surowiec* zależy również od warunków hydrodynamicznych i stanu katalizatora w przestrzeni reakcyjnej. Im lepsze jest wymieszanie reagentów (korzystniejsze warunki dla dyfuzji wodoru), tym reakcja może być prowadzona przy mniejszej wartości stosunku *wodór:surowiec*. W reakcji uwodornienia pozostałości ropnych zużycie wodoru jest mniejsze niż w reakcji hydrokrakingu. Dlatego proces uwodornienia prowadzi się przy mniejszym stosunku *wodór:surowiec* (1000—2000 m³/m³).

Warunki dynamiczne w przestrzeni reakcyjnej. Od warunków dynamicznych panujących w przestrzeni reakcyjnej i związanego z tym stanu warstwy ziaren katalizatora zależy ruch ciepła w masie reagentów oraz szybkości dyfuzji wodoru. Czynniki te mają istotny wpływ na przebieg reakcji zachodzących w procesach uwodorniającej przeróbki pozostałości naftowych.

Reakjom uwodornienia i hydrokrakingu tych pozostałości towarzyszy określony efekt cieplny. W zależności od sposobu wykorzystania ciepła proces może być prowadzony w warunkach:

- 1) adiabatycznych — efekt cieplny reakcji zostaje zużyty na zmianę temperatury strumienia reagentów;
- 2) izotermicznych — efekt cieplny reakcji jest kompensowany z zewnątrz, a strumień reagentów jest utrzymywany w stałej temperaturze.

Reaktory procesów uwodornienia i hydrokrakingu pracują w warunkach politropowych. Z tego względu tylko w części przestrzeni reakcyjnej panuje założona optymalna temperatura. W reaktorze istnieje rozkład temperatury zarówno w przekroju poziomym, jak i pionowym. W obszarach o niższej temperaturze stopień przemiany surowca jest niższy od założonego, co obniża efektywność wykorzystania przestrzeni reakcyjnej. W obszarach o wyższej temperaturze istnieje natomiast niebezpieczeństwo zbyt szybkiego przebiegu reakcji krakowania, czemu towarzyszy zazwyczaj nadmierne tworzenie się koksu, szybka dezaktywacja katalizatora.

Z tych względów ważne jest, aby proces uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych prowadzić w temperaturze optymalnej i możliwie stałej w całej powierzchni reakcyjnej, a więc w warunkach możliwie bliskich izotermicznym (tzw. warunki quasi-izotermiczne). W takich warunkach temperatura, a tym samym i szybkość reakcji, nie zmienia się istotnie wzdłuż długości reaktora. Uzyskanie warunków quasi-izotermicznych jest możliwe przez dobór odpowiednich warunków dynamicznych i stanu warstwy ziaren katalizatora w przestrzeni reakcyjnej.

Drugim czynnikiem warunkującym efektywność reakcji uwodornienia i hydrokrakowania jest stopień wykorzystania wodoru, zależny od szybkości dyfuzji wodoru. Szybkość dyfuzji przy stałym ciśnieniu cza-

stkowym wodoru zależy od stopnia wymieszania reagentów, co z kolei zależy od charakteru przepływu reagentów przez przestrzeń reakcyjną.

Procesy uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych prowadzi się w układzie trójfazowym. Fazę gazową stanowi wodór oraz część surowca znajdująca się w warunkach reakcji w fazie gazowej; fazę ciekłą stanowi surowiec i ciekłe produkty reakcji; fazę stałą — ziarna katalizatora. Warunki dynamiczne w przestrzeni reakcyjnej powinny więc zapewnić możliwie najlepsze zetknięcie trzech faz biorących udział w reakcji.

Do wzajemnego zetknięcia faz gazowej, ciekłej i ziaren katalizatora można doprowadzić następującymi sposobami:

1. Przestrzeń reakcyjną wypełniają ziarna katalizatora, ciecz jest podawana od góry na warstwę ziaren i spływa po ich powierzchni; gaz stanowi fazę ciągłą, przepływającą współprądowo lub przeciwprądowo w stosunku do kierunku przepływu cieczy.

2. Przestrzeń reakcyjną wypełniają ziarna katalizatora, ciecz podawana od dołu warstwy ziaren stanowi fazę ciągłą wypełniającą przestrzeń międzyziarnową. Przez tę fazę ciekłą przepływają współosiowo pęcherzyki gazu.

3. Przestrzeń reakcyjną wypełnia faza ciekła, ziarna katalizatora stanowią zawieszinę w fazie ciekłej, utrzymanie zawiesziny jest wspomagane przez przepływ cieczy i gazu oraz przez mieszanie mechaniczne.

4. Ziarna katalizatora w przestrzeni reakcyjnej opadają z góry na dół w przeciwprądowym strumieniu gazu, który zawiera rozpylone krople cieczy.

Wszystkie wymienione sposoby kontaktowania trzech faz są stosowane (bądź były stosowane) w procesach katalitycznych. Każdy ze sposobów stanowi odrębne zagadnienie inżynierskie i konstrukcyjne. Poniżej zostaną krótko omówione wady i zalety wymienionych sposobów kontaktowania w aspekcie procesów uwodorniających przeróbki pozostałości ropnych.

Nieruchoma warstwa ziaren katalizatora z grawitacyjnym przepływem cieczy po ich powierzchni oraz z gazem przepływającym przeciwprądowo stwarza bardzo dogodne warunki dla dyfuzji wodoru przez ciekłą warstwę cieczy na powierzchni katalizatora. Niedogodnością tego systemu jest stosunkowo krótki czas przebywania surowca w przestrzeni reakcyjnej, określony prędkością grawitacyjnego spływania cieczy po powierzchni ziaren katalizatora. W reaktorach tego typu występują znaczne różnice temperatury w przekroju pionowym i poziomym. Trudno jest również uzyskać równomierny przepływ po powierzchni ziaren katalizatora i gazu w przestrzeni międzyziarnowej. W warstwie ziaren tworzą się uprzywilejowane „kanały” przepływu cieczy i gazu, utrudnia to kontrolę temperatury i sterowania przebiegiem reakcji. W miarę upływu czasu reakcji i gromadzenia się na powierzchni katalizatora osadów koksowych

wzrastają również opory przepływu — aż do wartości, przy której konieczne staje się wyłączenie reaktora. Trudności tych unika się częściowo przez stosowanie reaktorów warstwowych, w których katalizator jest umieszczony w kilku warstwach na półkach. Mimo niewątpliwych wad, reaktory tego typu stosowane są często, szczególnie w procesach uwodornienia pozostałości ropnych.

Reaktory z nieruchomą warstwą ziaren katalizatora, przez które od dołu przepływa faza ciekła, umożliwiają dowolną regulację czasu reakcji. Podstawową wadą tych reaktorów są złe warunki dla dyfuzji wodoru do powierzchni ziaren katalizatora. Cała przestrzeń międzyciarnowa w reaktorach tego typu jest wypełniona cieczą, stąd trudny dostęp wodoru do tej powierzchni. Rozkład wodoru wewnątrz przestrzeni reakcyjnej jest nierównomierny. Wodór barbotuje przez wypełnioną cieczą przestrzeń międzyciarnową, przy czym trudno uzyskać jego równomierny przepływ w całej warstwie. Również powierzchnia podziału między fazą ciekłą i gazową, decydująca o ogólnej szybkości dyfuzji wodoru, jest mniejsza niż w systemie omówionym uprzednio.

Niekorzystny wpływ na efektywność wykorzystania wodoru w tych reaktorach ma również fakt znacznie większej prędkości liniowej przepływu wodoru w porównaniu z prędkością przepływu cieczy. Zaletą tego typu reaktorów jest możliwość uzyskiwania dużych wartości czasu zetknięcia surowca z katalizatorem. W przypadku hydrokrakingu ciężkich surowców bitumicznych umożliwia to pracę w stosunkowo łagodnych warunkach temperaturowych przy małej szybkości objętościowej. Jest to niekiedy korzystne, np. w hydrokrakingu wysokoaromatycznych ekstraktów z przeróbki węgla. W reaktorach tego typu w miarę upływu czasu reakcji wzrasta wartość oporów przepływu, głównie wskutek osadzania się koksu na powierzchni ziaren katalizatora, co stanowi podstawową trudność ruchową w technologiach z katalizatorem w warstwie nieruchomej. Aby przedłużyć czas pracy reaktorów, konieczne jest stosowanie katalizatora o większym uziarnieniu, co obniża efektywność jego wykorzystania, gdyż zmniejsza stosunek powierzchni do masy katalizatora. Trudności te były bodźcem dla poszukiwań innych rozwiązań.

Reaktory z katalizatorem w postaci zawiesiny są stosowane np. w pierwszym stopniu instalacji dwustopniowych. Zaletą tych reaktorów jest dobre wymieszanie reagentów w przestrzeni reakcyjnej, niewielkie różnice temperatury oraz, co jest szczególnie istotne, możliwość ciągłej wymiany katalizatora w przestrzeni reakcyjnej przez wprowadzenie katalizatora do reaktora w strumieniu surowca i wprowadzenie w postaci zawiesiny w produktach reakcji. Umożliwia to utrzymanie stałej aktywności katalizatora w reaktorze.

Wadą reaktorów z katalizatorem w postaci zawiesiny jest małe stężenie katalizatora w stosunku do surowca. W reaktorach z katalizatorem w warstwie nieruchomej objętość katalizatora wynosi 100—1000% ob-

jętości surowca znajdującego się w danej chwili w reaktorze. Natomiast w reaktorach z zawieszoną katalizatora objętość ta nie przekracza 30%. Reaktory tego typu mają zastosowanie w pierwszym stopniu uwodorniającej przeróbki pozostałości, w którym wchodzi o zaadsorbowanie na katalizatorze koksotwórczych składników surowca i wyprowadzenie ich w ten sposób z przestrzeni reakcyjnej.

W procesie uwodornienia lub hydrokrakingu pozostałości ropnych są również stosowane reaktory z katalizatorem w trójfazowej warstwie fluidalnej¹⁾. Zasada pracy tych reaktorów zostanie szerzej omówiona w punkcie 6b na przykładzie reaktora w procesie H-Oil. Ich zalety i wady eksploatacyjne zostaną tam omówione w porównaniu z reaktorami z katalizatorem w warstwie nieruchomej.

6. PROCESY HYDROKRAKINGU POZOSTAŁOŚCI ROPNYCH

a. Różnice pomiędzy hydrokrakingiem destylatów a hydrokrakingiem pozostałości ropnych

Chcąc produkować niskosiarkowe oleje opałowe z pozostałości z rop siarkowych, trzeba stosować procesy hydroodsiarczania lub hydrokrakingu tych pozostałości. Są one kosztowne, ale nie ma innej możliwości. Istotna jest przy tym okoliczność, że podaż rop niskosiarkowych jest bardzo ograniczona, a ich cena wysoka.

Hydrokraking pozostałości ropnych wrzających w temperaturze powyżej 530°C umożliwia ich 75-procentową przemianę w produkty lżejsze. Proces ten jest zupełnie odmienny od procesu hydrokrakingu destylatów próżniowych. Wynika to ze znacznych różnic we własnościach surowca. Pozostałości ropne mają większą od destylatów gęstość i większą koksowalność oraz charakteryzują się mniejszą wartością stosunku zawartości wodoru do zawartości węgla. Ponadto zawierają one popiół, metale i sole, tj. zanieczyszczenia, które w destylatach praktycznie nie występują. Ze względu na te różnice we własnościach surowców procesy hydrokrakingu destylatów i pozostałości różnią się zasadniczo w zakresie stosowanych parametrów i katalizatorów oraz typu zachodzących reakcji chemicznych i ich efektów cieplnych. Różne są również wydajności i jakość produktów oraz zużycie wodoru.

Katalizatory. Hydrokraking destylatów naftowych prowadzi się w stosunkowo niskiej temperaturze w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych (Ni, Pd lub Ni-W osadzone na nośnikach glinokrzemianowych

¹⁾ W tym przypadku jest to niezbyt ściśle określenie skrótowe, gdyż fluidyzacja polega na zawieszeniu rozdrobnionego ciała stałego w płynącym ku górze aparatu strumienia gazu. Od prędkości tego strumienia zależy wysokość tzw. warstwy fluidalnej (pseudociekłej).

mających silne centra kwaśne). Katalizatory te są zatrutowane związkami azotu i z tego względu stosowany jest zwykle proces dwustopniowy. Mogą one pracować od kilku miesięcy do 1—2 lat (w zależności od rodzaju przerabianego destylatu), przy czym możliwa jest po takich okresach kilkakrotna regeneracja utleniająca.

Hydrokraking pozostałości prowadzi się w wyższej temperaturze. Jest to nieodzowne, aby mogły zachodzić reakcje krakowania termicznego. Zastosowany katalizator powinien mieć aktywność uwodorniającą, aby produkty tych reakcji (rodniki) mogły ulec wcześniej uwodornieniu niż polimeryzacji z wytworzeniem koksu. Katalizator zawiera zatem metale promotujące uwodornienie (Co-Mo, Ni-Mo) osadzone na tlenku klinkowym, który jest nośnikiem mającym słabo kwaśny charakter, neutralizowany szybko podczas procesu związkami azotu zawartymi w surowcu.

Szybkość dezaktywacji katalizatorów hydrokrakingu pozostałości zależy m.in. od kilku czynników, które nie występują przy hydrokrakingu destylatów. Są to czynniki wynikające: 1) z własności fizycznych i chemicznych surowca, 2) z rodzaju katalizatora, 3) z parametrów reakcji i stopnia przemiany surowca^{43,48}.

Jednym z najistotniejszych czynników powodujących dezaktywację katalizatorów są metale zawarte w pozostałościach ropnych. Produkty hydrokrakingu pozostałości zawierają znacznie mniej metali (Ni, V) niż sama pozostałość. Podczas procesu następuje bowiem odmetalizowanie, a metale osadzają się na katalizatorze, blokując jego powierzchnię zewnętrzną. Niektóre organiczne związki metali ulegają ponadto przemianom, w wyniku których powstają sole nieorganiczne tworzące osady w warstwie nieruchomej katalizatora. Powstają również osady koksu wytwarzającego się z szybkością zależną od charakterystyki pozostałości i stopnia przemiany (od 10% masy katalizatora w procesie hydroodsiarczania do 30% w procesie hydrokrakingu pozostałości).

Tworzenie się osadów w nieruchomej warstwie katalizatora¹⁾ jest bardzo intensywne w przypadku hydrokrakingu pozostałości, a stosunkowo ograniczone przy hydrokrakingu destylatów naftowych. Osady te powodują wzrost oporu warstwy i różnicy ciśnienia nad i pod warstwą. W związku z tym konieczna jest częsta wymiana (czy regeneracja) katalizatora.

Parametry. Hydrokraking destylatów prowadzi się zazwyczaj w temp. 315—400°C i pod ciśnieniem 10—15 MPa. Hydrokraking pozostałości ropnych prowadzi się zwykle w temp. ok. 430°C i pod ciśnieniem 15—21 MPa.

W przypadku procesu hydrokraking destylatów prowadzonego w reaktorze z nieruchomą warstwą katalizatora można stosować omówione

¹⁾ W procesie z warstwą fluidalną katalizator może być dodawany i wyprowadzany z reaktora bez przerywania ruchu instalacji

uprzednio rozpoczynanie cyklu pracy instalacji ze stosunkowo niską temperaturą w reaktorze, z następnym jej odpowiednim zwiększaniem w miarę postępujących dezaktywacji katalizatora. Pozwala to utrzymać określoną wydajność i jakość produktów. W przypadku hydrokrakingu pozostałości nie jest to możliwe, gdyż od początku trzeba utrzymywać wysoką temperaturę zapewniającą potrzebną intensywność przebiegu reakcji termicznego krakowania składników surowca (pożądany stopień przemiany). Zwiększenie tej temperatury wywołałoby szybkie zakokosowanie reaktora.

Rodzaje przebiegających reakcji i jakość produktów. W tablicy VI.10^{20,49} porównano wydajność i jakość produktów procesu hydroodsiarczania i hydrokrakingu destylatów naftowych i pozostałości ropnych. Jak widać, produkty przeróbki destylatów mają znacznie lepszą jakość. Destylaty są bowiem czystszym surowcem, a ich hydrokraking prowadzi się w niższej temperaturze. Dzięki temu katalizator (bardziej kwaśny niż w hydrokrakingu pozostałości) zachowuje długo swą uwodorniającą aktywność. Zwraca uwagę mniejsza zawartość siarki¹⁾ w produktach przeróbki destylatów oraz większa liczba oktanowa benzyny. Benzyna z hydrokrakingu destylatów zawiera bowiem więcej węglowodorów izoparafinowych i aromatycznych. W wyższej temperaturze procesu hydrokrakingu pozostałości izomeryzacja nie jest głębsza, natomiast ze znaczną szybkością przebiega reakcja hydrodealkilowania, której produktami są węglowodory parafinowe o małym stopniu rozgałęzienia.

Benzyny i oleje napędowe otrzymywane w procesie hydrokrakingu pozostałości wymagają hydrorafinacji, podczas której zmniejsza się zawartość siarki (tabl. VI.10) nie uzyskując przy tym istotnej poprawy liczby oktanowej benzyny ani temperatury krzepnięcia frakcji olejowych. Hydrorafinacja ta nie jest konieczna jeśli można uzyskać produkty handlowe o odpowiedniej jakości na drodze komponowania produktów hydrokrakingu pozostałości z frakcjami z pierwotnej destylacji ropy. Produkty te można również przerabiać dalej — frakcje średnie w instalacji krakingu katalitycznego, benzyny (po wstępnej hydrorafinacji) — w instalacji reformingu.

Zużycie wodoru. Zużycie wodoru w procesach hydroodsiarczania i hydrokrakingu destylatów i pozostałości zależy od rodzaju surowca i stopnia jego przemiany. Z danych tabl. VI.10 wynika, że w procesie hydroodsiarczania zużycie wodoru, zarówno w przeróbce destylatów jak i pozostałości, jest stosunkowo małe i podobne. Natomiast w przypadku hydrokrakingu zużycie wodoru jest z reguły znacznie większe niż przy przeróbce surowców destylatowych.

W większości przypadków procesy hydrokrakingu destylatów pro-

¹⁾ Hydrokraking pozostałości nie zapewnia, nawet przy wysokim stopniu przemiany surowca, zadowalającego usunięcia siarki z frakcji ciężkich. Z tego względu nie jest on przydatny jako metoda produkcji niskosiarkowych olejów opałowych.

Tablica VI.10. Porównanie hydroodsiarczania i hydrokrakingu surowca destylatowego i pozostałościowego

Wskaźniki	Fracje olejowe z destylacji próżniowej		Mazuty	
	hydroodsiarczanie	całkowita konwersja (hydrokraking)	hydroodsiarczanie	wysoka konwersja (hydrokraking) mazutu o dużej zawartości siarki
Własności surowca				
gęstość, g/cm ³	0,9024	0,9170	0,9587	1,024
zawartość siarki, %	2,65	1,73	3,8	5,1
liczba Conradsona, % wag.	2	—	9,8	21,3
zawartość metali (V+Ni), 10 ⁻⁴ %	—	4	60	130
zawartość frakcji < 566°C	100	100	55 ¹⁾	6
Wydajność produktów (w przeliczeniu na surowiec)				
gaz C ₁ —C ₃ , m ³ /m ³	4,3	16,8	11,2	—
frakcja C ₄ , % obj.	—	20	0,2	1,2
benzyna lekka, % obj.	—	36,6	—	—
		(C ₄ —82°C)		
benzyna ciężka, % obj.	1,3	72,9	2,9	15,5
temp. wrzenia °C		82—191	do 193	do 204
liczba oktanowa (bad.)	50	70	48	46
średnie destylaty olejowe, % obj.	8	—	12,6	26,2
temp. wrzenia, °C	166—293	—	193—343	204—343
ciężkie destylaty próżniowe, % obj.	91,7	—	49,5	39,0
temp. wrzenia, °C	> 293	—	349—524	343—524
pozostałość, % obj.	—	—	36,5	23,4
Zużycie wodoru m ³ /m ³ surowca	80,1	396	89	167,1
Własności produktów				
frakcja C ₄ —koniec wrzenia				
gęstość, g/cm ³	0,8762	—	0,9001	0,9024
zawartość siarki, %	0,02	—	0,8	1,45
frakcja C ₄ —343°C	tu 166— —293°C	tu 82—191°C		
gęstość, g/cm ³	0,8628	0,7883	0,8109	0,8017
zawartość siarki, %	0,04	0,0	0,01	0,29
frakcja 343—556°C	tu 293— —556°C		tu 343— —524°C	
gęstość, g/cm ³	0,8767	—	0,8944	0,9254
zawartość siarki, %	0,24	—	0,3	1,3
frakcja > 556°C				
gęstość, g/cm ³	—	—	1,007	1,049
zawartość siarki, %	—	—	1,8	3,2
liczba Conradsona, %	—	—	21	32
zawartość siarki we frakcji 343°C —koniec wrzenia			0,96	2,04

¹⁾ Zawartość frakcji < 524°C.

wadzi się z ukierunkowaniem na określony produkt (rozd. V) i z założeniem osiągnięcia całkowitej przemiany surowca na produkty lżejsze. Hydrokraking pozostałości można wprawdzie prowadzić z wysokim stopniem przemiany, zawsze jednak przemiana ta może być jedynie częściowa. Jest to zasadnicze wytłumaczenie różnic w wielkości zużycia wodoru

(przykładowo w tabl. VI.10 — $396 \text{ m}^3/\text{m}^3$ wobec $167 \text{ m}^3/\text{m}^3$). Ogólnie można stwierdzić, że w przypadku większości instalacji głębokiego hydrokrakingu pozostałości wielkość zużycia wodoru wynikająca z ograniczeń w zakresie możliwego do osiągnięcia stopnia ich przemiany wynosi $160\text{--}230 \text{ m}^3/\text{m}^3$ surowca. Nie wyklucza to, że zużycie wodoru może osiągnąć wartości typowe dla procesu hydrokrakingu destylatów (tj. $> 350 \text{ m}^3/\text{m}^3$). Ma to np. miejsce w przypadku hydrokrakingu pozostałości próżniowej, prowadzonego z założeniem uzyskania maksymalnej wydajności paliw silnikowych, tj. z zastosowaniem całkowitej recyrkulacji oleju średniego. Wariant taki może być uzasadniony w rafinerii nie mającej wystarczającej zdolności przerobowej instalacji krakingu katalitycznego i nie dysponującej zbytem na ciężkie destylaty⁴⁹.

Interesujące są również różnice w chemizmie zużycia wodoru w procesach hydrokrakingu destylatów i pozostałości. Podczas hydrokrakingu pozostałości zachodzi termiczny kraking jej składników przy jednocześnie przebiegającym katalitycznym uwodornieniu produktów krakowania. Hydrokraking destylatów przebiega natomiast w obecności katalizatorów dwufunkcyjnych mających aktywność zarówno rozszczepiającą, jak i uwodorniającą. Nie przereagowana część surowca jest w tym procesie w znacznym stopniu uwodorniona. Natomiast w przypadku hydrokrakingu pozostałości zawiera ona mniej wodoru niż odpowiednia frakcja w surowcu. Wynika to m. in. z faktu, że podstawniki alifatyczne wielkocząsteczkowych pierścieniowych składników surowca ulegają odszczepieniu. Pozostają uboższe w wodór układy skondensowane. W procesie hydrokrakingu destylatów reakcja krakowania przebiega selektywnie i ulegają jej węglowodory naftenowe, co w ograniczonym tylko stopniu zachodzi w procesie hydrokrakingu pozostałości.

Mniejsze zużycie wodoru w procesie hydrokrakingu pozostałości wynika również z faktu, że wytwarza się w nim więcej gazów $C_1\text{--}C_3$, co jest wynikiem zastosowania wyższej temperatury i większej szybkości reakcji dealkilowania.

Ciepło reakcji. Reakcje wodoru z węglowodorami są egzotermiczne zatem efekt cieplny procesu ma związek z wielkością zużycia wodoru. Wynika stąd wniosek, że proces hydrokrakingu destylatów powinien być bardziej egzotermiczny od procesu hydrokrakingu pozostałości. Ilość wydzielonego ciepła (w kJ na 1 m^3 zużytego wodoru) zależy od typu reakcji uwodornienia⁴⁹:

Hydrokrakowanie	2223
Odsiarczanie	2524
Uwodornienie olefin	5614
Uwodornienie jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	3014

W procesie hydrokrakingu pozostałości mniejszy jest udział reakcji uwodornienia i z tego względu ciepło reakcji jest zwykle mniejsze od $2223 \text{ kJ}/\text{m}^3$ zużytego wodoru.

W procesie hydrokrakingu destylatów wydziela się większą ilość ciepła niż w procesie hydrokrakingu pozostałości. Wynika to z większego zużycia wodoru, zupełnego nasycenia produktów oraz bardziej nienasyconego charakteru surowca.

W związku z wydzielaniem się ciepła reakcji konieczne jest chłodzenie reagującej mieszaniny pomiędzy warstwami katalizatora lub przez recyrkulację części produktów w przypadku procesu prowadzonego w fazie fluidalnej. Prostsze technologicznie jest realizowanie chłodzenia w procesie hydrokrakingu destylatów i to pomimo faktu, że wydziela się w nim więcej ciepła. Wynika to z tego, że hydrokraking pozostałości prowadzi się w wyższej temperaturze, bliskiej maksymalnie dopuszczalnej granicy wyznaczonej przez względy aparaturowe i intensyfikujące się powstawanie koksu. Istotna jest również okoliczność, że pozostałości mają większą lepkość i są bardziej zanieczyszczone ciałami stałymi.

Z przedstawionych względów dla hydrokrakingu pozostałości ropnych najbardziej odpowiedni jest proces w warstwie fluidalnej, w której można utrzymać warunki izotermiczne przy temperaturze optymalnej dla uzyskania określonego stopnia przemiany surowca. Dlatego właśnie jedynym zrealizowanym na skalę przemysłową procesem hydrokrakingu pozostałości jest proces H-Oil z reaktorem, w którym reakcja przebiega w tzw. trójfazowej warstwie fluidalnej.

Podsumowując można stwierdzić, że proces hydrokrakingu pozostałości w znacznym stopniu różni się od procesu hydrokrakingu destylatów, a w szczególności: 1) stosowane są inne katalizatory i wyższa temperatura, 2) reakcja krakowania jest termiczna, 3) katalizator pracuje znacznie krócej, co jest związane z charakterystyką jakościową i zanieczyszczeniami surowców pozostałościowych, 4) nie jest możliwe zastosowanie reaktorów z nieruchomymi warstwami katalizatora, jak w przypadku hydrokrakingu destylatów.

b. Przemysłowy proces hydrokrakingu pozostałości ropnych – H-Oil

Przydatność i perspektywy hydrokrakingu pozostałości w przemyśle rafineryjnym

W ocenie przydatności i perspektyw procesu hydrokrakingu pozostałości ropnych szczególnie istotne jest wzięcie pod uwagę zarówno technicznych, jak i ekonomicznych aspektów sprawy. Celowość hydrokrakingu czy hydroodsiarczania pozostałości jest integralną częścią bardziej ogólnego problemu wyboru optymalnej w danych warunkach głębokości przeróbki ropy (p. I.3). Pomimo wzrostu cen ropy nie ma podstaw do stwierdzenia, że już w najbliższych latach podaż ropy na rynkach światowych będzie maleć i że głęboka przeróbka musi być w każdych warunkach preferowana. Koszt produkcji paliw silnikowych przez hydrokraking po-

zostałości ropnych jest jeszcze zbyt wysoki, aby konkurować z paliwami pochodzącymi z tradycyjnych procesów przeróbki ropy naftowej. Ilość benzyny pierwotnej oraz pochodzącej z instalacji krakingu katalitycznego w zupełności pokrywa zapotrzebowanie, nie ma więc ekonomicznie uzasadnionej potrzeby produkcji paliw kosztowną technologią, jaką jest hydrokraking pozostałości ropnych. Poza tym pozostałość ropna w wielu krajach znajduje zbyt jako olej opałowy (zwłaszcza po pośrednim lub bezpośrednim odsiarczeniu).

Na wysoki koszt hydrokrakingu pozostałości ropnych rzutują następujące czynniki:

1. Wysoki koszt inwestycyjny instalacji wynikający głównie z konieczności pracy pod znacznym ciśnieniem wodoru (7—21 MPa). Praca pod takim ciśnieniem wodoru i w temp. do 480°C ogranicza rodzaj stosowanych materiałów konstrukcyjnych do kosztowanych stali jakościowych odpornych na korozję wodorową (stale chromoniklowe i molibdenowe).

2. Wysokie zużycie wodoru wynoszące 1,5—3% wag. wodoru w stosunku do surowca (170—320 m³/m³). Koszt wytwarzania wodoru jest ciągle wysoki, np. w warunkach amerykańskich wynosi 40—60% kosztów hydrokrakingu. Przy obecnym rozpowszechnieniu w przemyśle rafineryjnym innych technologii zużywających wodór pochodzący z instalacji reformingu, włączenie instalacji hydrokrakingu do schematu rafineryjnego wymaga jednocześnie budowy instalacji wytwarzającej wodór.

3. Wysoki koszt katalizatora. Proces hydrokrakingu pozostałości ropnych ze względu na charakter surowca i ostre warunki reakcji charakteryzuje się największym zużyciem katalizatora wśród innych katalitycznych procesów przerobczych stosowanych w przemyśle rafineryjnym.

Wszystkie wspomniane wyżej czynniki ograniczają wdrożenie opracowanych w skali pilotowej technologii hydrokrakingu pozostałości ropnych do przemysłu. Jedynie proces H-Oil zastosowano na skalę przemysłową, przy czym instalacje eksploatowane są często w łagodniejszych warunkach, tj. w wariantcie hydroodsiarczania pozostałości.

W chwili obecnej hydrokraking pozostałości ropnych należy zatem traktować jako udoskonalaną technologię przyszłościową, której zastosowanie może być jednak już teraz ekonomicznie uzasadnione w przypadku zaistnienia warunków lokalnych, w których cena ropy naftowej jest wysoka, a koszt wytwarzania wodoru jest niski. Istotnym czynnikiem oceny ekonomicznej jest również koszt katalizatorów.

W warunkach polskiego przemysłu rafineryjnego proces hydrokrakingu pozostałości ropnych może być ekonomicznie uzasadniony. Polska ze względu na brak własnych większych zasobów ropy naftowej obecnie i w przyszłości pokrywać będzie rosnące zapotrzebowanie na ten surowiec z importu. Z tego względu konieczne jest wysokie wywartościowanie produktu przeróbki ropy naftowej, polegające na produkcji maksy-

malnej ilości cennych paliw silnikowych z jednostki objętości ropy naftowej. Istotna jest przy tym okoliczność, że polska energetyka jest oparta na węglu i nie ma możliwości technicznych pełnego wykorzystania pozostałości ropnych jako paliwa energetycznego. Ich eksport nie jest również opłacalny ze względu na brak odbiorców i małą wartość handlową. Wobec wysokiego kosztu importowanej ropy naftowej celowość hydrokrakingu pozostałości ropnych mogłaby być zatem w Polsce uzasadniona, gdyby koszty wytwarzania wodoru (np. przez zgazowanie węgla niskiej jakości) oraz produkcji (lub dostawy) katalizatora były odpowiednio niskie. Oceny problemu i wszelkie decyzje muszą jednak być poprzedzone wnikliwą i wszechstronną analizą ekonomiczną z uwzględnieniem uwarunkowań energetyki, przemysłu rafineryjnego, handlu zagranicznego itd.

Pomimo ogólnie niekorzystnej oceny ekonomicznej uruchomiono jednak na świecie pięć instalacji hydrokrakingu pozostałości ropnych (tabl. VI.11) pracujących wg technologii H-Oil. Zwraca uwagę fakt, że

Tablica VI.11. Przemysłowe instalacje hydrokrakingu pozostałości ropnych (procesu H-Oil)

Rafineria	Firma	Zdolność przerobowa instalacji, min t/r	Rok uruchomienia	Surowiec
Lake Charles (St. Zjedn.)	Cities Serv. Oil Co	0,13	1963	pozostałości próżniowe
		0,33	1971	
Shuaiba (Kuwejt)	Kuwait National Petrol Co	1,12	1969	„
Bayway (St. Zjedn.)	Humble Oil and Refining Co	0,93	1970	pozostałości mieszane asfalty z odasfaltowania + pozostałości próżniowe
Salamanca (Meksyk)	Petroles Mexicanos	1,0	1973	

ostatnią z nich uruchomiono w 1973 r. W ostatnich latach w technologiach przeróbki pozostałości z udziałem wodoru zainteresowanie skupiło się więc zdecydowanie na bezpośrednim hydroodsiarczaniu (p. VI.7), a nie na hydrokrakingu tych pozostałości.

Reaktory i schemat instalacji hydrokrakingu H-Oil

W latach czterdziestych w amerykańskiej firmie projektowo-badawczej Hydrocarbon Research Inc. rozpoczęto badania zmierzające do opracowania technologii umożliwiającej przeróbkę pozostałości ropnych na lekkie produkty paliwowe. W wyniku 20-letnich prac nad tym zagadnieniem opracowano proces hydrokrakingu pozwalający na 70—80-procentową konwersję ciężkiej pozostałości ropnej na paliwa silnikowe i oleje opałowe z jednoczesnym znacznym (ponad 80%) odsiarczeniem surowca. Proces ten zrealizowano w reaktorze o oryginalnej konstrukcji, w którym katalizator znajduje się w trójfazowym układzie fluidalnym. W odróżnieniu od szeroko stosowanych reaktorów z dwufazowym układem

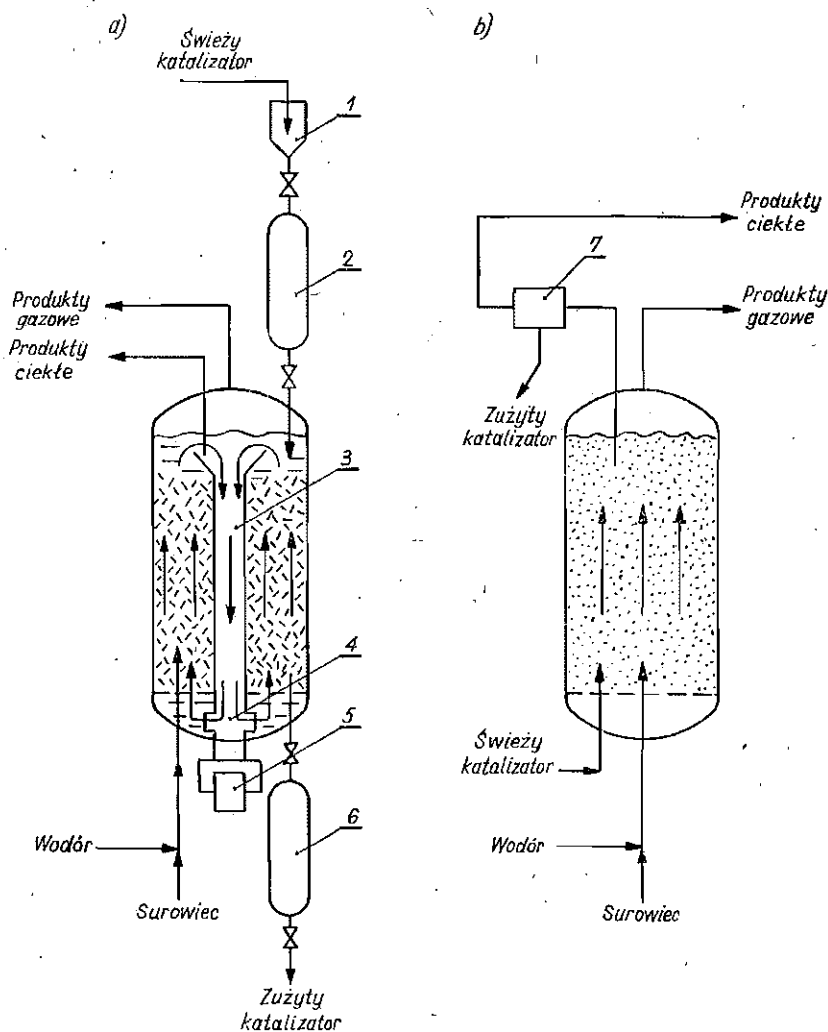
fluidalnym gaz — ciało stałe, reaktor z trójfazowym układem fluidalnym — gaz — ciecz — ciało stałe jest często określany jako reaktor z katalizatorem w warstwie wrzącej (*ebulating bed reactor*). Zastosowanie reaktora fluidyzacyjnego w procesie hydrokrakingu pozostałości umożliwiło uzyskanie ewidentnych korzyści technologicznych.

W celu 1957 przy współpracy firm Hydrocarbon Research Inc. oraz Cities Service Oil Co przystąpiono do prac projektowych przemysłowo-doświadczalnej instalacji H-Oil. Budowę instalacji rozpoczęto w 1961 r. w rafinerii Cities Service Oil Co w Lake Charles (Luizjana) i oddano ją do ruchu w 1963 r. Pierwszą wielkoprzemysłową instalację wg technologii H-Oil uruchomiono w 1969 r. w rafinerii Kuwait National Petroleum Co w Shuaiba w Kuwejcie. Instalacja posiada zdolność przerobową 1,12 mln t/r (3800 t/dobę). Kolejne instalacje (tabl. VI.11) uruchomiono w następnych pięciu latach. Budowa tych instalacji pomimo niesprzyjającej koniunktury dla procesu hydrokrakingu pozostałości świadczy o określonej przydatności technologii H-Oil. Spośród 10 opracowań technologicznych procesu hydrokrakingu pozostałości jedynie technologia H-Oil została zrealizowana w skali przemysłowej. Stąd metoda ta zasługuje na bardziej szczegółowe omówienie.

W technologii H-Oil zastosowano w skali przemysłowej nowy typ reaktora, w którym katalizator znajduje się w warstwie fluidalnej. Warstwa ta stanowi układ fluidalny, w którym fazę fluidyzowaną stanowią ziarna katalizatora, a fazę ciekłą (fluidyzującą) strumień surowca znajdującego się w warunkach reakcji w fazie ciekłej. Przez układ ciecz — ciało stałe barbotuje faza gazowa (gaz wodorowy i gazy reakcyjne). Obecność fazy gazowej — jakkolwiek bardzo istotna ze względu na przebieg reakcji — nie wpływa istotnie na fluidyzację ziaren katalizatora, gdyż ze względu na warunki hydrodynamiczne oraz własności fizyczne faz fluidyzacja ziaren katalizatora jest powodowana przepływem fazy ciekłej.

Na rysunku VI.11a przedstawiono schemat ideowy reaktora H-Oil^{8,50,51}. Podstawowe elementy funkcjonalne reaktora to: sitowa półka nośna w dolnej części reaktora, centrycznie umieszczona rura przelewowa, wewnętrzna pompa cyrkulacyjna oraz układ wymiany katalizatora w przestrzeni reakcyjnej. Przed rozruchem do reaktora wysypuje się ziarna katalizatora do ok. 2/3 wysokości reaktora. Według publikowanych danych stosowany jest katalizator kobaltowo-molibdenowy osadzony na tlenku glinowym w postaci kulek o średnicy ziarna 1,5 lub 0,8 mm.

W celu spowodowania fluidyzacji ziarn katalizatora w przestrzeni reakcyjnej, konieczna jest odpowiednia szybkość liniowa przepływu fazy ciekłej. Aby uzyskać tę szybkość, a jednocześnie zapewnić niezbędny czas przebywania surowca w przestrzeni reakcyjnej, w reaktorze H-Oil zastosowano wewnętrzną pompę cyrkulacyjną, która utrzymuje intensywną cyrkulację surowca w przestrzeni reakcyjnej.



Rys. VI.11. Schemat ideowy reaktora H-Oil: a) z katalizatorem gruboziarnistym, b) z katalizatorem drobnoziarnistym

1 — zasobnik świeżego katalizatora, 2 — zbiornik „śluzowy”, 3 — wewnętrzna rura cyrkulacyjna, 4 — wewnętrzna pompa cyrkulacyjna, 5 — napęd hydrauliczny pompy cyrkulacyjnej, 6 — zbiornik „śluzowy” do wyprowadzania katalizatora z reaktora, 7 — oddzielanie zużytego katalizatora od ciekłych produktów reakcji

W warunkach reakcji uzyskuje się ok. 25—30-procentową ekspansję ziaren katalizatora do warstwy fluidalnej (w stosunku do warstwy znajdującej się w spoczynku).

W warunkach równowagi hydrodynamicznej w reaktorze z katalizatorem w warstwie fluidalnej wyróżnić można następujące strefy:

1) dolna część reaktora (pod nośną półką sitową) — strefa doprowadzenia reagentów,

- 2) nad półką sitową — trójfazowa strefa fluidalna: gaz — ciecz — ziarna katalizatora,
- 3) strefa fazy ciekłej i gazowej pozbawiona ziarn katalizatora i sięgająca ponad górny poziom rury przelewowej,
- 4) górna część reaktora stanowiąca strefę fazy gazowej.

W warunkach równowagi, przy ustalonej szybkości wewnętrznej cyrkulacji fazy ciekłej istnieje wyraźnie zdefiniowana granica podziału między fluidalną warstwą ziaren katalizatora a znajdującą się nad nią warstwą cieczy pozbawionej ziaren katalizatora.

Zaletą reaktora z katalizatorem w warstwie wrzącej jest możliwość wymiany katalizatora w przestrzeni reakcyjnej bez konieczności przerywania procesu i otwieranie reaktora. W reaktorze H-Oil wymianę katalizatora umożliwia system zbiorników spełniający rolę śluz ciśnieniowych w górnej i dolnej części reaktora. Katalizator świeży jest doprowadzany przez zasobnik-śluzę w górnej części reaktora, a katalizator zużyty jest odprowadzany z przestrzeni reakcyjnej przez podobny zbiornik połączony z dolną częścią reaktora. System ten umożliwia wymianę katalizatora w sposób półciągły, dzięki czemu możliwe jest utrzymanie stałej aktywności katalizatora w reaktorze.

Zalety technologii H-Oil wynikające ze stosowania reaktora z katalizatorem w warstwie fluidalnej można streścić następująco:

1. Intensywna cyrkulacja reagentów wewnątrz przestrzeni reakcyjnej zapewnia doskonale wymieszanie reagentów, dzięki czemu uzyskuje się warunki pracy zbliżone do izotermicznych; stanowi to istotny postęp w porównaniu z innymi technologiami destruktywnej przeróbki niestabilnych termicznie koksotwórczych surowców, jakimi są m.in. pozostałości ropne. Ponadto intensywne wymieszanie wpływa decydująco na szybkość dyfuzji reagentów do katalizatora, oddziałując tym samym korzystnie na wzrost szybkości reakcji (szczególnie reakcji uwodornienia).

2. W porównaniu z reaktorami z katalizatorem w warstwie nieruchomej opory przepływu reagentów w reaktorze fluidyzacyjnym są minimalne, równe ciśnieniu hydrostatycznemu słupa reagentów w reaktorze. Przez warstwę fluidalną katalizatora przenikają zanieczyszczenia znajdujące się w surowcu, które w przypadku pracy z katalizatorem w warstwie nieruchomej osadziłyby się na powierzchni katalizatora, powodując z czasem wzrost oporów przepływu oraz obniżenie aktywności katalizatora.

3. Ziarna katalizatora w warstwie wrzącej znajdują się w stanie intensywnego ruchu (ruch ziaren jest zbliżony do ruchów Browna), ulegają częstym wzajemnym zderzeniom, co powoduje ścieranie powierzchni katalizatora w czasie pracy. Zjawisko to jest powodem większego zużycia katalizatora, ale wpływa korzystnie na jego aktywność (częściowe odnawianie powierzchni).

Opisany reaktor posiada również kilka istotnych wad, a mianowicie:

1. Poważne kłopoty ruchowe sprawia pompa cyrkulacyjna pracująca wewnątrz przestrzeni reakcyjnej w temp. 400—450°C i pod ciśnieniem 10—20 MPa. W tych warunkach nie ma gwarancji bezawaryjnej pracy pompy, a wszelkie naprawy usterek wymagają otwarcia reaktora.

2. Śluzowy system półciąglej wymiany katalizatora w przestrzeni reakcyjnej w czasie trwania procesu sprawia wiele kłopotów eksploatacyjnych.

3. W przypadku awaryjnego zatrzymania reaktora nie zawsze udaje się ponownie włączyć go do ruchu bez wymiany części lub całości katalizatora.

W celu usunięcia wspomnianych niedogodności w laboratoriach firmy Hydrocarbon Research Inc. prowadzono badania modelowe i technologiczne, których wynikiem był opracowany w 1967 r. nowy system reaktora fluidyzacyjnego (rys. VI.11b), sprawdzony w skali przemysłowej w instalacji H-Oil w rafinerii w Lake Charles. Zasadniczą zmianę w stosunku do poprzedniego rozwiązania jest zmniejszenie średnicy ziaren katalizatora (50—100 μm). Przy tym rozdrobnieniu katalizatora szybkość cieczy niezbędna do wywołania fluidyzacji ziaren jest również zadowalająca ze względów kinetycznych. Oznacza to, że szybkość podawania surowca wynikająca z koniecznej ze względów kinetycznych szybkości objętościowej jest jednocześnie wystarczająca dla uzyskania warstwy fluidalnej katalizatora o odpowiedniej wysokości¹⁾. Pozwoliło to na znaczne uproszczenie konstrukcji reaktora, tj. na eliminację wewnętrznej pompy cyrkulacyjnej i eliminację urządzeń do półciąglej wymiany katalizatora z przestrzeni reakcyjnej. Zwiększenie rozdrobnienia ziaren katalizatora wpływa ponadto korzystnie na jego aktywność.

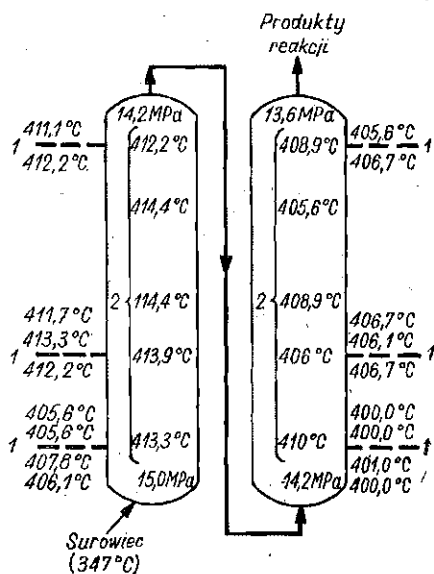
W czasie rozruchu reaktora przedstawionego na rys. VI.11b doprowadza się do niego olej rozruchowy (np. recyrkulat z instalacji katalizacyjnego krakingu). Jednocześnie oddzielną pompą wprowadza się bezpośrednio do reaktora bogatą zawiesinę katalizatora. Katalizator podaje się w dużych ilościach aż do chwili jego pojawienia się w strumieniu oleju opuszczającym reaktor. Obniża się wtedy szybkość wprowadzania katalizatora i rozpoczyna zasilanie reaktora surowcem (zamiast olejem rozruchowym).

W czasie trwania procesu katalizator świeży jest doprowadzany w sposób ciągły do dolnej części reaktora, a wyprowadzany w strumieniu ciekłych produktów reakcji opuszczających reaktor. Intensywność wymiany katalizatora wynosi prawdopodobnie ok. 0,1% w stosunku do ilości podawanego surowca. Zużyty katalizator oddzielany jest od ciekłych produktów reakcji w cyklonach, w których odzyskuje się 75% ka-

¹⁾ Wysokość (górny poziom) warstwy fluidalnej mierzy się za pomocą miernika z elementem radioaktywnym.

talizatora. W razie potrzeby pozostałe 25% katalizatora oddziela się w filtrach świecowych i odstojnikach.

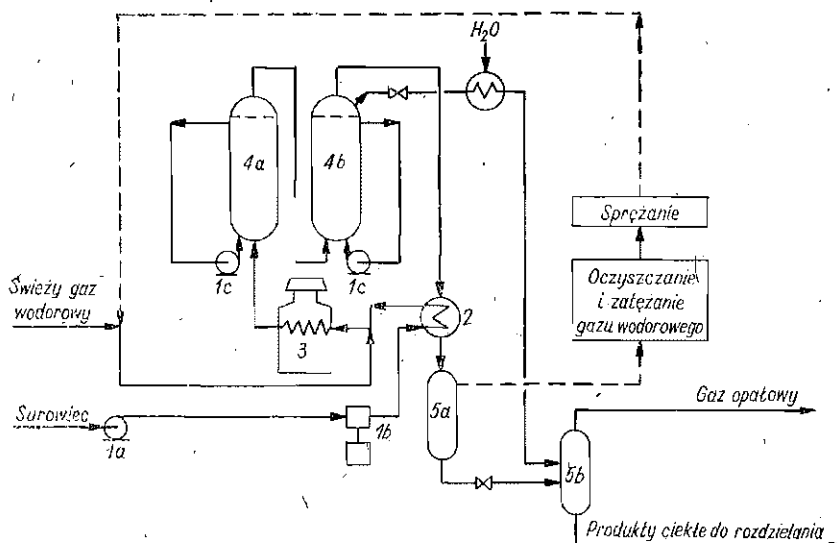
W systemie zasilania reaktora mieszaniną surowca, gazu wodowego i cyrkulującej fazy ciekłej dobiera się takie prędkości tych strumieni, aby objętość warstwy katalizatora znajdującego się w reaktorze zwiększyła się o ok. 50% przy różnicy ciśnienia 0,6—1 MPa, wytwarzanej głównie przez statyczne oddziaływanie słupa cieczy i katalizatora. Faktyczny spadek ciśnienia w udoskonalonych reaktorach H-Oil jest stosunkowo mały i wynosi 0,1—0,2 MPa. Wynika to z faktu, że specjalnie skonstruowane urządzenie (podobne do dzwonu na półce kolumny rektyfikacyjnej) umożliwi równomierne rozdzielanie cieczy i gazu w poprzecznym przekroju reaktora. Równomierność rozprowadzenia katalizatora w tym przekroju można kontrolować, mierząc temperaturę przy wewnętrznych ścianach płaszczu reaktora (rys. VI.12). Jak widać z rysunku różnica temperatur pomiędzy dolną a górną częścią warstwy fluidalnej wynosi nie więcej niż 1—2°C, a różnica temperatur pomiędzy wewnętrzną ścianką a warstwą nie przekracza 10°C.



Rys. VI.12. Rozkład temperatury w reaktorze instalacji H-Oil

1 — strefy rozmieszczenia termopar przy ściankach reaktora, 2 — termopary w warstwie katalizatora

Uproszczony schemat instalacji H-Oil przedstawiono na rys. VI.13. Surowiec tłoczy się do reaktora 4a przez wymiennik ciepła 2 i piec 3 za pomocą wysokociśnieniowej pompy 1b. Przed piecem dodaje się do strumienia surowca cyrkulujący gaz wodorowy. Temperatura strumienia surowca i tego gazu jest po piecu o kilkadziesiąt stopni mniejsza od temperatury warstwy zawierającej katalizator w reaktorze. Izotermiczne warunki pracy reaktora osiąga się jednak szybko dzięki wydzielającemu się



Rys. VI.13. Uproszczony schemat instalacji H-Oil
 1 — pompy, 2 — wymiennik ciepła, 3 — piec rurowy, 4 — reaktory, 5 — separatory

ciepłu reakcji¹⁾, w wyniku cyrkulacji cieczy (pompy 1c) z góry w dół reaktora oraz jej przemieszczania przez pęcherzyki gazu. Należy zaznaczyć, że wewnętrzna cyrkulacja cieczy w reaktorach może nie być potrzebna, jeśli stosuje się katalizator drobnoziarnisty i utrzymuje prędkość strumienia cieczy wystarczającą do wytworzenia farstwy fluidalnej.

W pierwszym reaktorze przebiega częściowe uwodornienie, w drugim (4b) proces zostaje dokończony. Mieszanki cieśla i gazowa są odbierane z reaktora 4b oddzielnie. Mieszanina gazowa przepływa przez wysokociśnieniowy wymiennik ciepła 2, w którym ochładza się strumieniem surowca. Wykróplony produkt ciekły oddziela w separatorze wysokiego ciśnienia 5a od gazu wodorowego i kieruje do separatora niskiego ciśnienia razem z produktem ciekłym odprowadzonym bezpośrednio z reaktora 4b. Przebieg oczyszczania i cyrkulacji gazu wodorowego oraz rozdzielania produktów procesu jest typowy i analogiczny jak w uprzednio omawianych procesach.

Szczegółowe parametry pracy instalacji H-Oil nie są publikowane. Zależą one oczywiście od rodzaju surowca i charakteru produktów, nie mogą jednak odbiegać od ogólnie znanych parametrów hydrokrakingu pozostałości ropnych, tzn. temperatura reakcji 400—430°C, ciśnienie 10—20 MPa, szybkość objętościowa surowca 0,5—1,5 h⁻¹.

Technologia hydrokrakingu H-Oil umożliwia przeróbkę szerokiego asortymentu surowców, jak pozostałości ropne atmosferyczne i próżnio-

¹⁾ Ten sposób dogrzewania surowca pozwala uniknąć konieczności chłodzenia reaktora.

we, asfalty z odasfaltowania propanem. Ciężkie surowce (np. asfalty) przed wprowadzeniem do układu reakcyjnego rozcieńcza się frakcjami destylatów (najczęściej olejem recykulacyjnym z instalacji krakingu katalitycznego).

Wydajność i jakość produktów oraz koszty eksploatacyjne instalacji H-Oil

Technologia H-Oil umożliwia przerabianie dowolnych pozostałości ropnych, zapewniając przy tym elastyczność doboru parametrów i łatwość przechodzenia z hydroodsiarczania na hydrokraking, który może być prowadzony z różnym stopniem przemiany surowca. Określana zmiana stopnia przemiany w procesie hydrokrakingu H-Oil jest możliwa wówczas, gdy dysponuje się odpowiednim źródłem wodoru. Dostosowanie bloku reaktorowego instalacji H-Oil do pracy z różnymi stopniami konwersji wymaga przy tym stosunkowo niedużych uzupełnień schematu technologicznego.

W tabelicy VI.12 podano informacje bilansowe i dane co do jakości produktów otrzymywanych z pozostałości próżniowej z ropy zachodnio-teksaskiej dla przypadków prowadzenia procesu H-Oil z zastosowaniem różnych reżimów. Tablica ta powiązana jest z rys. VI.14, na którym oznaczono literami A — E strefy odpowiadające poszczególnym warunkom technologicznym. Obraz uzupełniają dane zawarte w tabl. VI.13, prezentujące wyniki pracy instalacji H-Oil w wariacie hydroodsiarczania. W tabelicy tej porównano wyniki osiągane w przypadku bezpośredniego hydroodsiarczania trzech różnych pozostałości naftowych²⁰.

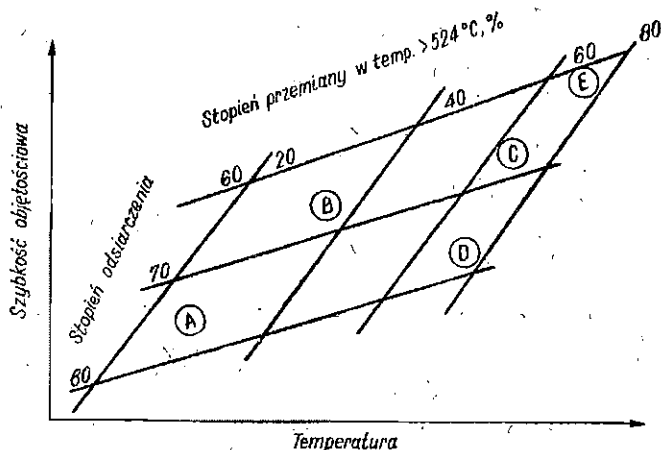
Proces hydrokrakingu pozostałości ropnych metodą H-Oil umożliwia 50—80-procentową konwersję ciężkich pozostałości naftowych do niżej wrzących frakcji destylatów. Większa konwersja surowca (powyżej 90%) jest technicznie możliwa, lecz nieopłacalna ze względu na szybką dezaktywację katalizatora. Produkty hydrokrakingu są w 80—90% odsiarczone oraz w znacznym stopniu odmetalizowane. Są one przerabiane dalej podobnie jak odpowiednie surowe frakcje z destylacji ropy naftowej. Pozostałość z procesu hydrokrakingu (20—50% surowca) może stanowić komponent ciężkich olejów opałowych lub komponent surowca dla instalacji koksowania.

W celu zwiększenia wydajności lekkich frakcji paliwowych kosztem ciężkich destylatów olejowych proces można prowadzić z recykulacją ciężkich frakcji olejowych. Uzyskuje się wtedy blisko 80-procentową wydajność produktów wrzących poniżej temp. 340°C, stanowiących komponenty paliw silnikowych. Recykulacja frakcji olejowych (w przeciwieństwie do recykulacji nie przereagowanej pozostałości z procesu) wpływa korzystnie na przebieg procesu i żywotność katalizatora, gdyż powoduje rozcieńczenie surowca i przestrzeni reakcyjnej.

Instalacja H-Oil może być również wykorzystana dla przeróbki

Tablica VI.12. Bilans wydajności i jakości produktów przeróbki pozostałości próżniowej z ropy zachodnio-tekساسkiej w instalacji H-Oil (gęstość 0,981 g/cm³, zawartość siarki 2,95%)

Wskaźniki	Hydrood-siarczanie	Lekki hydrokraking	Umiarko-wana konwersja	Wysoka konwersja	Wysoka konwersja z pełną przeróbką frakcji 343—524°C
Strefy na rys. VI.14	A	B	C	D	E
Wydajność produktów, %					
C ₁ —C ₃	1,0	1,0	3,7	4,8	6,5
C ₄	0,7	0,7	2,2	2,9	3,6
frakcja C ₅ —177°C	5,4	5,3	12,4	17,1	30,6
frakcja 343—524°C	30,9	31,1	34,0	35,2	—
frakcja > 524°C	57,0	54,7	32,0	20,0	20,0
H ₂ S + NH ₃ , %	2,6	1,4	2,3	2,5	2,8
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	110	80	142	222	296
Zdolność przerobowa instalacji, m ³ /dobę	370	370	270	270	190
Jakość produktów					
frakcja C ₅ —82°C					
gęstość, g/cm ³	0,6819	0,6852	0,6819	0,6852	0,6852
frakcja 82—177°C					
gęstość, g/cm ³	0,7507	0,7628	0,7547	0,7587	0,7587
frakcja 177—343°C					
gęstość, g/cm ³	0,8698	0,8654	0,8602	0,8654	0,8654
zawartość siarki, %	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
liczba cetanowa	48	45	47	46	46
frakcja 343—524°C					
gęstość, g/cm ³	0,9159	0,9340	0,9218	0,9279	—
zawartość siarki, %	0,3	0,8	0,7	0,7	—
frakcja > 524°C					
gęstość, g/cm ³	0,9593	1,007	1,014	1,060	1,060
zawartość siarki, %	1,1	2,55	2,0	2,1	2,1



Rys. VI.14. Zależność pomiędzy parametrami procesu przy przeróbce pozostałości próżniowych w instalacjach H-Oil (stałe ciśnienie i niezmienna aktywność katalizatora)

Tablica VI.13. Hydroodsiarczenie różnych pozostałości naftowych w instalacji H-Oil

Wskaźniki	Gudron	Mazut	Rozcieńczony asfalt
Własności surowców			
gęstość, g/cm ³	0,9792	0,9659	0,9868
skład frakcyjny, % obj.			
360—524°C	25	46	49
> 524°C	75	54	51
zawartość siarki, %	2,08	2,97	2,20
Zużycie wodoru, m ³ /m ³	116	112	140 ¹
Zdolność przerobowa instalacji, m ³ /dobę	327	240	452 ²
Wydajność produktów, % obj.			
C ₁ —C ₃	2,2	1,6	1,9
C ₄ —204°C	8,2	12,8	7,2
204—360°C	34,0	22,0	42,0
360—524°C	32,0	52,0	29,0
> 524°C	26,0	17,0	22,0
H ₂ S+NH ₃ , %	1,87	2,2	1,9
Własności produktów			
zawartość siarki we frakcjach, %			
204—360°C	0,16	0,21	0,08
360—524°C	0,39	0,49	0,32
> 524°C	0,93	1,32	1,17
ciekła frakcja C ₄ — koniec wrzenia	0,44	0,55	0,43
gęstość produktu ciekłego, g/cm ³	0,9273	0,8882	0,9274

olejów recykulacyjnych z instalacji krakingu katalitycznego. Wysokoaromatyczny olej recykulacyjny może być przerabiany bezpośrednio lub w mieszaninie z surowcem pozostałościowym. Uzyskane w wyniku hydrokrakingu destylaty zwracane są ponownie do instalacji krakingu katalitycznego. Przeróbka uwodornionych olejów recykulacyjnych zwiększa efektywność instalacji krakingu katalitycznego (ok. 10% w przeliczeniu na benzynę) przy jednoczesnym obniżeniu wydajności koksu na katalizatorze krakingowym⁸.

c. Procesy hydrokrakingu pozostałości ropnych opanowane w skali instalacji pilotowych

Poniżej podano ogólne informacje o procesach hydrokrakingu pozostałości ropnych, opracowanych w skali pilotowej i nie zastosowanych dotychczas w instalacjach przemysłowych.

Proces Isomax BOC. W 1962 r. połączono prawa patentowe procesów Lomax i Isocracking, tworząc proces Isomax, który jest szeroko stosowany w przemyśle rafineryjnym jako metoda hydrokrakingu destylatów. W latach 1965—1967 firma Universal Oil Co opracowała w skali pilotowej odmianę tego procesu, nazwaną Isomax BOC i stanowiącą jego dostosowanie do przeróbki pozostałości ropnych (odbenzynowane ropy, pozostałości ropne o niezbyt dużej zawartości metali).

Hydrokraking Isomax BOC prowadzi się w obecności katalizatora bardzo odpornego na zatrucie metalami, znajdującego się w warstwie nieruchomej. Odwodniony i odsolony surowiec (pozostałość ropną)¹⁾ miesza się z cyrkulującym gazem wodorowym, ogrzewa do temp. 380—420°C i wprowadza do reaktora wstępnego. W roztworze tym następuje częściowe odmetalizowanie na katalizatorze charakteryzującym się silną aktywnością powierzchniową. Mieszanina reakcyjna przepływa następnie do właściwego reaktora zawierającego aktywny katalizator rozszczepiająco-uwodorniający.

Według danych z licznych publikacji proces Isomax BOC umożliwia ponad 80-procentową konwersję pozostałości ropnych do frakcji lżejszych, przy czym osiąga się jednocześnie odsiarczenie 60—80% w stosunku do zawartości siarki w surowcu. Blisko 50% produktów procesu stanowi frakcja 340—560°C, którą można następnie poddać krakowaniu katalitycznemu lub hydrokrakowaniu w celu przeróbki na paliwa silnikowe.

Koszty eksploatacyjne pilotowej instalacji Isomax BOC zależały w znacznym stopniu od rodzaju surowca. Koszt przeróbki surowców o małej zawartości metali (jak np. pozostałość z lekkiej ropy arabskiej) jest o ok. 30% niższy od kosztów przeróbki surowców o dużej zawartości metali. Przeróbka surowców o bardzo wysokiej zawartości metali (jak np. pozostałości z rop wenezuelskich) jest nieopłacalna z uwagi na krótką żywotność katalizatora. W przypadku surowców o wysokiej zawartości metali autorzy procesu proponują odasfaltowanie pozostałości i hydrokraking deasfaltyzatorów.

Proces Gulf HDS. Proces ten został opracowany w skali pilotowej przez firmę Gulf Research and Development Co jeszcze na początku lat 50-tych, stanowiąc w owym czasie pierwsze techniczne opracowanie hydrokrakingu pozostałości ropnych. Założeniem procesu jest hydrokraking pozostałości ropnych w warunkach łagodnych. Produktem całkowym jest rafinowany (odsiarczony) pozostałościowy olej opałowy; frakcje lżejsze powstają w niewielkich ilościach. Proces prowadzi się w kilku reaktorach z katalizatorem w warstwie nieruchomej, pod ciśnieniem 15—21 MPa. W zależności od rodzaju surowca czas pracy katalizatora wynosi od kilku dni do trzech miesięcy. Ciężkie pozostałości próżniowe przed przeróbką rozcieńcza się frakcjami olejowymi.

Proces Gulf wykorzystano na skalę przemysłową w wariantcie bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości (p. 7). W wariantcie typowego hydrokrakingu proces ten nie znalazł dotąd zastosowania przemysłowego.

W skali pilotowej opracowano ponadto następujące procesy:

¹⁾ Ciężkie pozostałości rozcieńcza się frakcjami destylatów.

1. Proces Instytutu Syntezy Petrochemicznej AN ZSRR — tzw. proces INAN prof. Kacobaszwilego⁵²,

2. Proces Vargi opracowany przez Towarzystwo Ungarische Deutsche Varga Studiengesellschaft (twórca założeń procesu — prof. J. Varga)⁵³,

3. Proces KTN (Katedry Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Wrocławskiej)⁵⁴,

4. Proces firmy Standard Oil co of Ohio⁵⁵.

Zarówno omówiony odrębnie (p. 6.b) proces H-Oil, jak również powyższe procesy hydrokrakingu pozostałości opracowane w skali pilotowej są technicznie opanowane i można je szybko wprowadzić do praktyki przemysłowej. Może to jednak nastąpić tylko wówczas, gdy zaistnieją warunki, w których stanie się to uzasadnione ekonomicznie, np. w przypadku potrzeby oszczędniejszego gospodarowania ropą lub przy braku możliwości zbytu pozostałościowych olejów opałowych. Należy podkreślić, że wobec zaostrzających się przepisów ochrony atmosfery konieczne jest głębokie odsiarczenie olejów opałowych. Jeśli więc nieodzowne będzie odsiarczenie pozostałości z niektórych rop do zawartości siarki poniżej 0,5⁰%, to proces hydrokrakingu pozostałości może być w niektórych przypadkach bardziej opłacalny od procesu ich hydroodsiarczania. W każdym razie hydrokraking pozostałości jako metoda bezpozostałościowej przeróbki ropy może mieć w przyszłości szanse zastosowania w określonych warunkach lokalnych.

7. HYDROODSIARCZANIE POZOSTAŁOŚCI ROPNYCH

a. Uwagi ogólne

Ograniczenie emisji dwutlenku siarki związanej ze spalaniem olejów opałowych może być dokonywane następującymi zasadniczymi metodami: 1) katalityczne hydroodsiarczanie olejów opałowych, 2) odsiarczenie gazów spalinowych, 3) zgazowanie wysokosiarkowych olejów, odsiarczenie otrzymanego gazu i spalania gazu odsiarczonego.

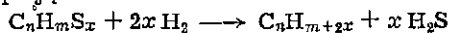
Opracowano wiele metod pozwalających na 90-procentowe usunięcie dwutlenku siarki z gazów spalinowych. Są one oparte na absorpcji, adsorpcji, katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki. Wszystkie te metody są trudne w stosowaniu (instalacje u użytkownika paliw) i kosztowne inwestycyjnie oraz eksploatacyjnie. Orientacyjnie można podać, że w zależności od technologii i stopnia odsiarczenia koszty eksploatacyjne instalacji odsiarczania spalin wynoszą 5—10 dolarów na 1 t paliwa. Pomimo tak wysokich kosztów obecnie pracuje na świecie kilka przemysłowych instalacji odsiarczania spalin, a mianowicie w Stanach Zjedno-

czonych, RFN, Wielkiej Brytanii i Japonii przy jednostkach energetycznych o mocy 50—100 MW, opalanych węglem lub olejem opałowym.

Proces zgazowania pozostałości ropnych i odsiarczania otrzymanego gazu opracowano w skali przemysłowej w Stanach Zjednoczonych, Związku Radzieckim i w Wielkiej Brytanii⁵⁶. Pozwala on na znaczne obniżenie zawartości siarki w gazach spalinowych, niemniej jednak chcąc uzyskać określoną ilość ciepła ze spalania odsiarczonego gazu ze zgazowania trzeba zużyć więcej pozostałości ropnej, niż to byłoby konieczne dla wytworzenia tej samej ilości ciepła przez bezpośrednie spalanie. Wynika to z małej wartości opałowej gazu ze zgazowania.

Możliwości produkcji niskosiarkowych olejów opałowych przez wykorzystanie pozostałości z ropy niskosiarkowej są ograniczone ze względu na deficyt tej ropy na rynkach światowych. Dogodną sytuację w tym względzie mają kraje Europy Zachodniej, korzystające z niskosiarkowej ropy, północnoafrykańskiej. Również Stany Zjednoczone importują znaczne ilości ropy niskosiarkowej z Afryki. Z ropy tej uzyskuje się niskosiarkowe pozostałości, które służą jako komponenty olejów opałowych o obniżonej zawartości siarki. W skali światowej ilość ropy niskosiarkowej jest zbyt mała, aby można było wyeliminować produkcję olejów opałowych z ropy wysokosiarkowej. Chcąc z takiej ropy wyprodukować oleje niskosiarkowe trzeba zastosować bezpośrednio lub pośrednio odsiarczanie pozostałości ropnych. Jak podano w p. IV.8a, metody pośrednie polegają na zastosowaniu schematów przerobczych, w których kluczową rolę w produkcji niskosiarkowych olejów opałowych odgrywa proces hydroodsiarczania destylatów próżniowych. Metody pośrednie są bardzo atrakcyjne w przypadku przeróbki pozostałości charakteryzujących się dużą zawartością asfaltenów i metali. Ich wadą jest to, że osiąga się stosunkowo mały (40—50%) stopień odsiarczenia. Stosując bezpośrednio hydroodsiarczanie pozostałości charakteryzujących się ograniczoną zawartością metali i asfaltenów, można natomiast osiągnąć stopień odsiarczenia 80—90%. Jednak ze względu na stosunkowo szybką dezaktywację katalizatora należy stosować specjalne katalizatory i specjalne konstrukcje reaktorów.

Podstawową reakcją procesu hydroodsiarczania jest katalityczna reakcja uwodornienia związków siarki występujących w pozostałości ropnej (rozd. III). Sumarycznie reakcję hydroodsiarczania węglowodorów typu siarczków i siarkowych związków pierścieniowych można zapisać następująco:



Reakcja hydroodsiarczania związków siarkowych w stosunku do wodoru jest reakcją pierwszego rzędu. W przypadku hydroodsiarczania pozostałości ropnych ze względu na różne formy występowania związków siarki opis kinetyczny reakcji jest bardziej złożony. Wyniki zgodne z doświadczeniem uzyskuje się traktując proces hydroodsiarczania po-

zostałości ropnych jako dwie równoległe reakcje pierwszego rzędu: reakcję hydroodsiarczania związków siarki podatnych na uwodornienie (siarczki, proste tiofeny, benzotiofeny) oraz reakcję trudnych do uwodornienia związków siarki (dwubenzotiofeny, złożone tiofeny). Określenie szybkości katalitycznej reakcji hydroodsiarczania pozostałości ropnych jest utrudnione obecnością w surowcu związków organicznych zawierających metale oraz asfaltenów i żywic, które są przyczyną dezaktywacji katalizatora oraz utrudniają ocenę kinetyczną reakcji hydroodsiarczania. Reakcja ta jest silnie egzotermiczna, a wielkość efektu cieplnego zależy od rodzaju surowca i stopnia przemiany reakcji.

Efekt cieplny hydroodsiarczania wynosi zazwyczaj 41,9—167,6 J/kg. Wysoki efekt cieplny reakcji ma istotne znaczenie dla warunków cieplnych przestrzeni reakcyjnej. Proces hydroodsiarczania powinien być prowadzony w ściśle określonej temperaturze w warunkach bliskich warunkom izotermicznym, z tego względu powstające ciepło musi być odprowadzane na zewnątrz. W przeciwnym przypadku nadmiar ciepła powoduje wzrost temperatury, co prowadzi do zwiększenia szybkości niepożądanych reakcji krakowania ciężkich składników surowca.

Reakcji hydroodsiarczania pozostałości ropnych zawsze towarzyszą reakcje hydrokrakowania. Wynika to z charakteru chemicznego surowca, który zawiera wiele niestabilnych termicznie składników zawartych w jego ciężkiej (niedestylującej) części. Składniki te (żywice i asfalteny) oraz wielkocząsteczkowe związki zawierające metale ulegają reakcji krakowania już w temperaturze znacznie niższej od temperatury reakcji hydroodsiarczania. W warunkach technicznych krakingowi i hydrokrakingowi ulega 5—20% surowca poddawanego hydroodsiarczaniu. Wydajność produktów krakingu i hydrokrakingu zależy istotnie od stopnia przemiany reakcji hydroodsiarczania. Im wyższy jest stopień odsiarczenia, tym większy jest udział reakcji krakowania i hydrokrakowania. Przykładowo można podać, że przy 40-procentowym odsiarczeniu surowców o średniej zawartości siarki powstaje ok. 1% produktów lekkich a przy ich 80—100-procentowym odsiarczeniu powstaje 12—60% lekkich produktów reakcji krakowania i hydrokrakowania składników surowca. W procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnej reakcje te są niepożądane, gdyż powodują szybszą dezaktywację katalizatora oraz zmniejszają wydajność niskosiarkowego oleju opałowego.

Bardzo istotnym zagadnieniem rzutującym na efektywność całego procesu hydroodsiarczania pozostałości ropnych jest kraking organicznych związków metali. Zawartość tych związków w większości pozostałości ropnych pochodzących z ropy siarkowej wynosi 70—200 ppm. Wanad, nikiel i żelazo występują w pozostałościach ropnych w postaci związków kompleksowych o charakterze porfiryń lub w połączeniu z cząsteczkami asfaltenów i żywic naftowych. Związki te są termicznie bardzo

niestabilne, gdyż już w temp. 300°C przebiega ich krakowanie. Uwolnione metale ulegają adsorpcji na powierzchni katalizatora, powodując jego trwałą dezaktywację (tj. nieodwracalną przez zastosowanie utleniającej regeneracji). Osadzone na powierzchni katalizatora metale blokują centra aktywne oraz powodują zniszczenie struktury porowatej katalizatora. Żywotność katalizatorów stosowanych w procesie przeróbki surowców o wysokiej zawartości metali jest 5—10-krotnie niższa niż w przypadku zawierających mało organicznych związków metali. Ponieważ koszt katalizatora stanowi 20—30% kosztów produkcji niskosiarkowych olejów opałowych, zatem jego żywotność ma istotne znaczenie dla ekonomiki procesu hydroodsiarczania. Obecnie znane są następujące sposoby ograniczenia szkodliwego wpływu metali na żywotność katalizatorów: 1) wstępne odmetalizowanie surowca, 2) dobór katalizatorów o mniejszej podatności na zatrucie metalami, 3) regeneracja katalizatorów.

Pierwszy ze sposobów polega na usunięciu organicznych związków metali przez głęboką destylację surowca, odasfaltowanie lub odmetalizowanie termiczno-kontaktowe. Głęboka destylacja lub odasfaltowanie umożliwia usunięcie 90—95% organicznych związków metali, które w ponad 90% zawarte są w asfaltowej (niedestylującej) części surowca. Otrzymane destylaty lub deasfaltyzaty poddaje się hydroodsiarczeniu, produkt odsiarczony miesza się ponownie z pozostałością podestylacyjną lub asfaltem z deasfaltyzacji. Taki pośredni sposób hydroodsiarczania pozostałości ropnych (p. IV.8a) jest możliwy i celowy w przypadku ropy o wysokiej zawartości metali i średniej zawartości siarki, lecz przy założeniu niezbyt wysokiego stopnia odsiarczenia produkowanego oleju w stosunku do zawartości siarki w surowcu¹⁾. Sposób ten jest stosowany w produkcji odsiarczonych pozostałościowych olejów opałowych z ropy wenezuelskiej. Pozostałości z tej ropy zawierają tak znaczne ilości metali, że przeróbka ich metodami bezpośredniego hydroodsiarczania jest nieopłacalna. Innym sposobem odmetalizowania jest termiczno-kontaktowe odmetalizowanie surowca. Wykorzystując fakt, że organiczne związki metali ulegają termicznemu odmetalizowaniu, przez zastosowanie wstępnego reaktora wypełnionego tanim adsorbentem (np. boksyt, bentonit, il bentonitowy i in.) można uzyskać 70—80-procentowe odmetalizowanie surowca. Sposób ten jest stosowany w metodzie bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych Isomax⁶⁷. W metodzie tej przed właściwym reaktorem znajduje się reaktor wstępny wypełniony tanim ad-

¹⁾ W metodzie pośredniej asfaltowa część pozostałości z rop siarkowych nie jest odsiarczana. Po jej zmieszaniu z odsiarczoną częścią olejową (deasfaltyzat lub destylat z głębokiej destylacji próżniowej) można otrzymać olej opałowy zawierający nie mniej niż 1,2—1,4% siarki. Głębsze (np. 80-procentowe) odsiarczenie pozwalające otrzymać olej opałowy zawierający mniej niż 1% wag. siarki jest możliwe tylko przy zastosowaniu hydroodsiarczania bezpośredniego, które jednak jest przydatne tylko w przypadku przeróbki pozostałości o umiarkowanej zawartości metali

sorbentem, na którym następuje częściowe odmetalizowanie surowca, po czym surowiec wprowadza się do właściwego reaktora.

W ostatnich latach notuje się również postęp w wytwarzaniu katalizatorów odpornych na zatrucie metalami^{58,59}. Katalizatory te, oparte na syntetycznych zeolitach, charakteryzują się bardzo szerokimi porami (a raczej kanałami) o średnicy 0,1 μm , a nawet do 5 μm . Katalizatory te mimo osadzania się znacznych ilości metali nie tracą szybko swej pierwotnej aktywności jak katalizatory wąskoporowate.

Kombinacja wymienionych wyżej sposobów — odmetalizowania surowca i doboru katalizatorów — umożliwia bezpośrednio hydroodsiarczanie pozostałości ropnych nawet o dość znacznej zawartości metali. Jednak nadal pozostałości ropne o bardzo wysokiej zawartości metali (jak np. pozostałości z rop wenezuelskich), nie mogą być hydroodsiarczane metodami bezpośrednimi.

Trzeci wspomniany wyżej sposób polegający na regeneracji katalizatorów zatrutych metalami opiera się na ekstrakcji metali z powierzchni katalizatora (po regeneracji utleniającej) za pomocą rozpuszczalników nieorganicznych lub organicznych rozpuszczających selektywnie tlenki wanadu i niklu. Sposób ten mimo licznych opracowań patentowych nie znalazł zastosowania w praktyce przemysłowej.

b. Katalizatory i parametry procesu hydroodsiarczania pozostałości ropnych

Na temat katalizatorów stosowanych w procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnych brak jest szczegółowych informacji. Obszerna literatura patentowa ze względu na szeroki zakres zastrzeżeń patentowych również nie dostarcza szczegółowych danych. Wiadomo ogólnie, że są to katalizatory najczęściej w postaci siarczków molibdenu, kobaltu i niklu (rzadziej wolframu), osadzone w ilości 10—20% na nośniku (tlenek glinowy często z domieszką strukturalną tlenku krzemowego). Spotykane są też w literaturze informacje na temat stosowania fosforanu baru jako domieszki poprawiającej aktywność katalizatora i jego wytrzymałość mechaniczną. Istnieją również wzmianki o coraz szerszym stosowaniu w procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnych katalizatorów na bazie syntetycznych zeolitów. Jak wspomniano wyżej, są to nośniki szerokoporowate, o małej gęstości pozornej. Szerokoporowatą strukturę uzyskuje się w sposób wymuszony, np. przez wprowadzenie do masy katalizatora podczas jego formowania drobnoziarnistego materiału, który po uformowaniu katalizatora można usunąć (np. przez wypalanie czy odparowanie). Usunięty materiał pozostawia wolne przestrzenie (kanały) o żądanej średnicy.

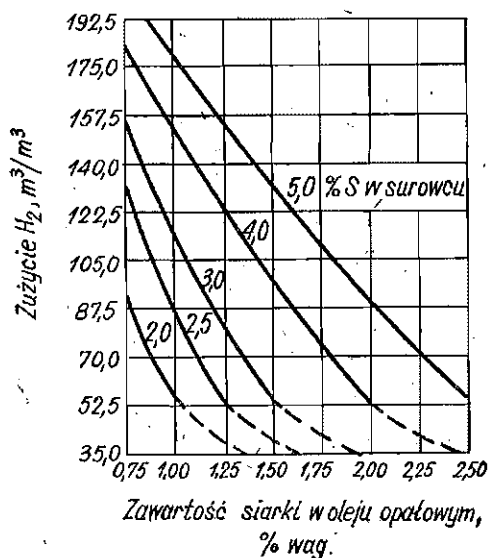
Ogólnie można stwierdzić, że katalizatory stosowane w procesie hydroodsiarczania pozostałości mają znacznie większą powierzchnię właści-

wą oraz większą objętość i promień porów niż katalizatory procesu hydroodsiarczania destylatów.

Proces hydroodsiarczania określonego surowca pozostałościowego na danym katalizatorze powinien być prowadzony w temperaturze optymalnej, w której uzyskuje się wysoką szybkość uwodornienia związków siarkowych przy małej szybkości krakowania i hydrokrakowania śladników surowca. Stosuje się temperaturę w zakresie 360—420°C. Proces na aktywnym katalizatorze rozpoczyna się w niższej temperaturze, którą stopniowo zwiększa się w miarę postępującej dezaktywacji katalizatora. Utrzymuje się w ten sposób stały stopień odsiarczenia surowca.

Szybkość objętościowa w procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnych wynosi 1—3 h⁻¹ i jest nieco większa niż w przypadku hydrokrakingu tego surowca. Proces hydroodsiarczania w większości technologii prowadzi się z jednym przejściem surowca przez reaktor, tj. bez jego recyrkulacji. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem wodoru 7—15 MPa. Wzrost ciśnienia wpływa korzystnie na szybkość reakcji hydroodsiarczania. Proces prowadzi się z recyrkulacją gazu wodorowego (krotność cyrkulacji 1000—1500 m³/m³ surowca). Reakcja hydroodsiarczania jest hamowana zbyt wysokim stężeniem siarkowodoru w przestrzeni reakcyjnej. Obecność w przestrzeni reakcyjnej 10% obj. siarkowodoru obniża o 70% szybkość reakcji. Dlategorotność cyrkulacji gazu wodorowego i jego czystość odgrywają bardzo istotną rolę.

Zużycie wodoru w procesie hydroodsiarczania zależy od zawartości siarki i żądanej głębokości odsiarczenia. Na rys. VI.15 podano zależność zużycia wodoru od zawartości siarki w surowcu i produktach reakcji. W celu obliczenia całkowitego zużycia wodoru należy uzupełniająco



Rys. VI.15. Zależność zużycia wodoru w procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnych od zawartości siarki w tym surowcu i od stopnia odsiarczenia produktu (oleju opałowego)

uwzględnić ilość wodoru zużytą w reakcji hydrokrakowania składników surowca.

Rozwiązanie technologiczno-konstrukcyjne procesu hydroodsiarczania pozostałości ropnych są podobne jak w przypadku hydrokrakingu tego surowca. Dlatego większość procesów technologicznych opracowanych dla hydrokrakingu może być wykorzystana w procesie bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych, tym bardziej że proces hydroodsiarczania jest pod względem technologiczno-ruchowym znacznie łagodniejszy od procesu hydrokrakingu (niższa temperatura, lżejszy i mniej zanieczyszczony surowiec).

c. Procesy bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych

Wzrost znaczenia procesu bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości

W latach sześćdziesiątych problem zanieczyszczania powietrza dwutlenkiem siarki powstającym w wyniku spalania produktów naftowych (w tym pozostałości ropnych) stał się w ośrodkach przemysłowych Stanów Zjednoczonych i Japonii bardzo poważny. W 1970 r. 50% emisji SO_2 w Stanach Zjednoczonych pochodziło ze spalania produktów naftowych. Stężenie SO_2 w atmosferze dochodziło w niektórych rejonach uprzemysłowionych w niesprzyjających warunkach do 0,1 ppm, a więc do wartości uważanej za niebezpieczną. Jeszcze gorsza sytuacja zaistniała w Japonii, gdzie w 1969 r. w Tokio średnie stężenie SO_2 w powietrzu wynosiło 0,028 ppm, a maksymalne zarejestrowane aż 0,69 ppm. Zaznaczyć przy tym należy, że w Japonii ok. 70% energii pochodzi z wykorzystania produktów naftowych, a zużycie z ropy wynosi ok. 360 mln m^3/r (w tym ok. 90% stanowi wysokosiarkowa ropa importowana z Bliskiego Wschodu). Największą część zużycia ropy do celów energetycznych przypisać przy tym należy rejonom najbardziej uprzemysłowionym (np. Zatoka Tokijska), co stwarza w tych rejonach bardzo trudną sytuację.

Powyższe względy¹⁾ zmusiły przemysł rafineryjny w Stanach Zjednoczonych i w Japonii do prowadzenia procesów hydroodsiarczania pozostałości ropnych stanowiących poważny ilościowo składnik olejów opałowych. Dzięki prowadzonym wcześniej badaniom nad hydrokrakingiem tych pozostałości technologię hydroodsiarczania wdrożono w stosunkowo krótkim czasie. Pierwszą przemysłową instalację hydroodsiarczania pozostałości ropnych uruchomiono w październiku 1967 r. na licencji firmy Universal Oil Products w rafinerii japońskiej firmy Idemitsu Kosan w

¹⁾ Zaostrzenie przepisów dotyczących maksymalnej zawartości siarki w olejach opałowych.

Chiba (Japonia). Instalacja była przeznaczona do hydroodsiarczania wysokosiarkowych pozostałości z ropy Kuwejt do zawartości siarki w produkcie 1—1,5% wag. Po tej instalacji zbudowano i uruchomiono następujące. W końcu 1977 r. pracowało już na świecie 17 takich instalacji, a mianowicie: 5 instalacji realizujących proces Resid HDS (licencja Gulf Research and Dev. Co), 4 instalacje RCD Unibon (proces UOP Proc. Div.), 3 instalacje Residfining (proces Exxon Research and Eng. Co), 3 instalacje H-Oil HDS (proces Hydrocarbon Research Inc.), 1 instalacja HDS Hydrotreating (proces Chevron Research Co), 1 instalacja Unicracking HDS (proces Union Oil of California).

Ponadto procesy hydroodsiarczania pozostałości oferowane są przez firmy Standard Oil Co of Indiana (proces Resid Hydroprocessing), British Petroleum (proces Residue Desulfurization) oraz Institut Française du Petrole (proces Fuel Desulfurization). Procesy tych firm nie zostały do 1978 r. zastosowane w instalacji przemysłowej.

Jak już uprzednio podkreślono, bezpośrednie hydroodsiarczanie umożliwia odsiarczenie pozostałości, nadaje się ono jednak jedynie do przeróbki surowców o umiarkowanej zawartości metali. Stosując metodę pośrednią, można usunąć 90% siarki zawartej w destylującej części pozostałości ropnej. Zazwyczaj przeszło połowa całkowitej ilości siarki jest jednak zawarta w części niedestylującej. Z tego powodu metodami pośrednimi nie można osiągnąć głębokiego odsiarczenia. Są one natomiast zalecane w przypadku przeróbki średnio siarkowych pozostałości ropnych o wysokiej zawartości metali.

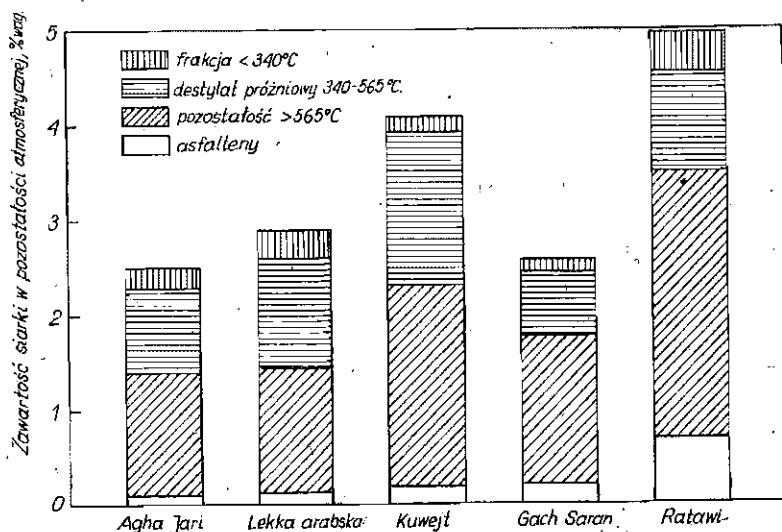
Procesy pośredniego hydroodsiarczania ze względu na łatwiejszą technologię i niższe koszty ruchowe są bardziej rozpowszechnione od procesów bezpośrednich. Około 75% istniejących i budowanych instalacji opiera się na technologii pośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych. Jednak w przyszłości w miarę zaostrzania dopuszczalnych limitów zawartości siarki w olejach opałowych (do mniej niż 1%), konieczne będzie szersze stosowanie metod bezpośrednich, które umożliwiają głębokie odsiarczenie surowca.

Wpływ składu pozostałości ropnych na sposób i efektywność ich bezpośredniego hydroodsiarczania

W technologii bezpośredniego hydroodsiarczania problem wskazany w tytule tego punktu ma zasadnicze znaczenie. Zostanie on poniżej omówiony w oparciu o materiały informacyjne i publikacje^{61,62}, dotyczące procesu RCD Unibon (dawna nazwa RCD Isomax), opracowanego przez firmę Universal Oil Products Inc., która była jednym z prekursorów głębokiego (pośredniego i bezpośredniego) odsiarczenia pozostałości ropnych. Pierwszą w światowym przemyśle rafineryjnym instalację bezpośredniego odsiarczenia pozostałości uruchomiono właśnie na licencji tej firmy

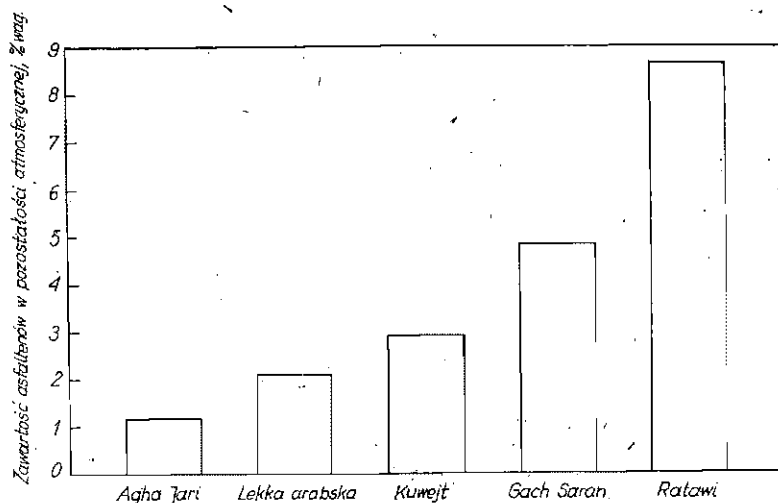
w 1967 r. w japońskiej rafinerii Chiba należącej do firmy Idemitsu Kōsan.

Schemat instalacji hydroodsiarczania pozostałości ropnych, parametry procesu, zużycie katalizatora oraz zużycie wodoru zależą ściśle od charakterystyki surowca i od założonego stopnia jego odsiarczenia. Charakterystykę pozostałości z kilku rop w zakresie rozkładu zawartości siarki i metali oraz zawartości asfaltenów podano na rys. VI.16, VI.17 i VI.18⁶¹, które warto zestawzić z ogólnymi informacjami uwidocznionymi na rys. I.6 i I.7. Na rys. VI.16 przedstawiono rozkład zawartości siarki w pozostałościach atmosferycznych z kilku rop bliskowschodnich. Jak widać, podczas destylacji próżniowej 50—60% siarki zawartej w tych pozostałościach trafia do pozostałości wrzącej powyżej 565°C.

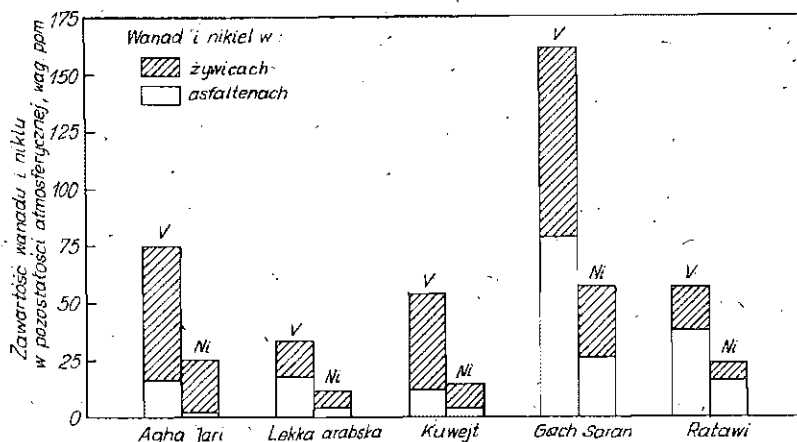


Rys. VI.16. Rozkład zawartości siarki w składnikach pozostałości atmosferycznej z kilku rop bliskowschodnich

Dla pozostałości atmosferycznych z tych samych pięciu rop podano na rys. VI.17 dane dotyczące zawartości asfaltenów. Jak wiadomo, asfalteny i żywice zmniejszają szybkość odsiarczania i żywotność katalizatora. Ich obecność intensyfikuje bowiem odkładanie się koksu na powierzchni katalizatora. Chcąc zatem poddawać hydroodsiarczaniu surowce zawierające dużo asfaltenów (jak np. pozostałości z rop Ratawi czy Gach Saran), trzeba odpowiednio zwiększyć ciśnienie cząstkowe wodoru. Pozwala to ograniczyć koksowanie i utrzymać aktywność katalizatora. Żywotność (zużycie katalizatora) zależy jednak przede wszystkim od zawartości metali w przetwarzanym surowcu. Na rys. VI.18 podano zawartość wanadu i niklu w pozostałościach atmosferycznych z omawianych rop z podaniem rozkładu tej zawartości pomiędzy żywice i asfalteny.



Rys. VI.17. Zawartość asfaltenu (części nierozpuszczalnej w *n*-heptanie) w pozostałości atmosferycznej z kilku rop bliskowschodnich.

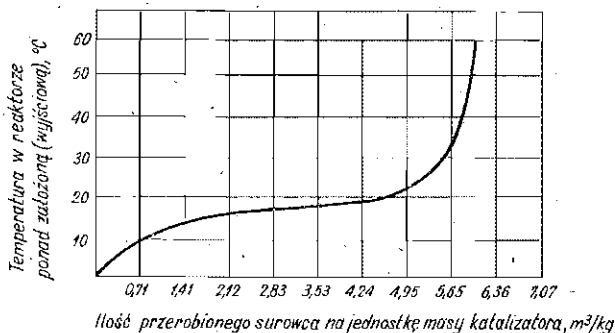


Rys. VI.18. Rozkład zawartości niklu i wanadu w pozostałości atmosferycznej z kilku rop bliskowschodnich

Wpływ charakterystyki pozostałości ropnych na przebieg bezpośredniego hydroodsiarczania omówiony zostanie na przykładzie wyników badań instalacji pilotowej oraz doświadczeń z eksploatacji instalacji RCD Unibon (UOP) uruchomionej w 1970 r. w Japonii (Kashima Oil Co). Instalacja ta przerabia pozostałość atmosferyczną z ropy Kuwejt (zawierającą 4% wag. siarki, 2,4% wag. asfaltenu i 65 ppm metali) w dwóch równoległych ciągach technologicznych o łącznej zdolności przerobowej 2,6 mln m³/r. Olej opałowy (> 204°C) zawierający 1% siarki otrzymuje się z wydajnością 96% wag. w przeliczeniu na przerabianą pozostałość

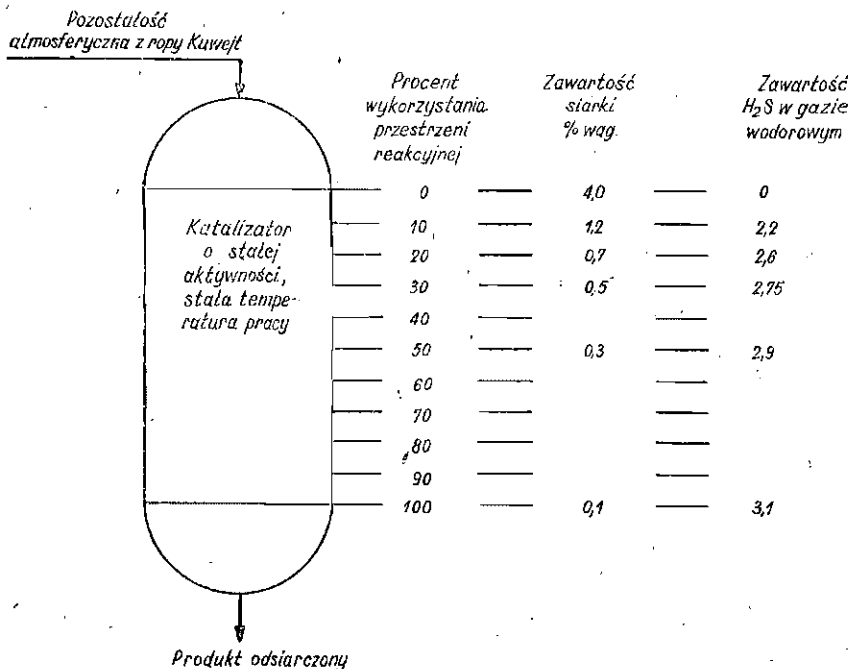
(wydajność H_2S — 3,1%, frakcji C_5 — 204°C — 1,3%, C_1 — C_4 — 0,35%, NH_3 — 0,09%)⁶¹.

W instalacji pilotowej RDC Unibon badano ten proces dla wariantów produkcji olejów opałowych zawierających 1,0, 0,7, 0,5 i 0,3% siarki z pozostałości atmosferycznych z ropy irańskiej. Pozostałość ta zawierała: 2,5% wag. siarki, 1,2% asfaltenów, 75 ppm wanadu i 27 ppm niklu. W trakcie doświadczeń zaobserwowano podczas procesu początkowo szybkie zmniejszanie się aktywności katalizatora, następuje długi okres powolnego spadku tej aktywności i wreszcie znów szybkie jej zmniejszanie się w wyniku „nasylenia katalizatora metalami. Taki przebieg procesu obrazuje rys. VI.19 odnoszący się do procesu, w którym temperaturę w reaktorze zwiększano stopniowo w taki sposób, aby utrzymywać nieprzerwanie olej opałowy zawierający 0,6% siarki (przy utrzymywaniu niezmiennego objętościowej szybkości podawania surowca)⁶¹. Katalizator regenerowano po przerobieniu ok. 5 m³ surowca na 1 kg katalizatora. Po utleniającej regeneracji miał on mniejszą aktywność, co dowodzi, że uległ dezaktywacji na skutek osadzenia się metali, a nie koksu.



Rys. VI.19. Przebieg bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości atmosferycznej z ropy irańskiej w instalacji pilotowej RDC Unibon (proces prowadzony pod umiarkowanym ciśnieniem wodoru)⁶¹.

Na rysunku VI.20 przedstawiono względne objętości przestrzeni reakcyjnej (wg P.H. Turnocka — procent wykorzystanego katalizatora) niezbędne do osiągnięcia różnych stopni odsiarczenia prezentowanych przez zawartość siarki w produkcie. Z rysunku wynika, że chcąc otrzymać olej opałowy zawierający 0,3% siarki, trzeba dysponować objętością reaktora czterokrotnie większą niż w przypadku wytwarzania oleju zawierającego 1% S. Dalsze odsiarczenie (do 0,1% S) wymaga dwukrotnie większej przestrzeni reakcyjnej niż w przypadku otrzymywania produktu zawierającego 0,3% S. Wynika to z faktu, że odsiarczenie do poziomu 0,1% S jest możliwe, jeśli siarka zostanie usunięta nie tylko z olejowej części pozostałości, ale również (przynajmniej w połowie) z asfaltenów. Jest to trudne i trzeba stosować katalizator o odpowiednio

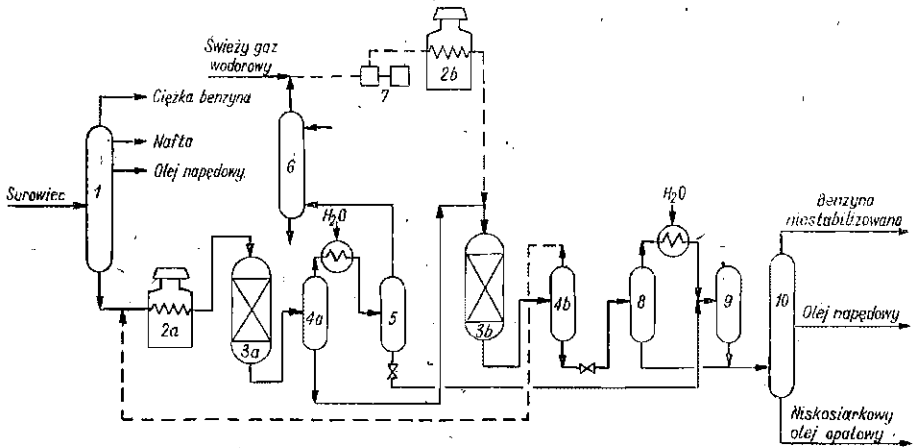


Rys. VI.20. Schemat ideowy prezentujący ogólnie problemy kinetyczne procesu bezpośredniego hydroodsiarczania na przykładzie przeróbki pozostałości atmosferycznej (z ropy Kuwejt) zawierającej 4% wag. siarki⁶¹

dużej aktywności i stabilności. Tak głębokie odsiarczenie (do 0,1% S) można osiągnąć, stosując schemat instalacji z układem dwóch reaktorów wypełnionych odmiennymi katalizatorami — w pierwszym katalizator odporny na zatrucie metalami, w drugim — katalizator o dużej aktywności uwodniającej (odsiarczającej)^{61,62}. Możliwość odsiarczenia pozostałości atmosferycznej z ropy Kuwejt do 0,1% siarki potwierdzono w dwustopniowej instalacji pilotowej RCD Unibon (rys. VI.21) w czasie jej półrocznej eksploatacji, której przebieg charakteryzują informacje przedstawione na rys. VI.22. Temperaturę w obu reaktorach podnoszono stopniowo w celu utrzymania stałej aktywności katalizatora.

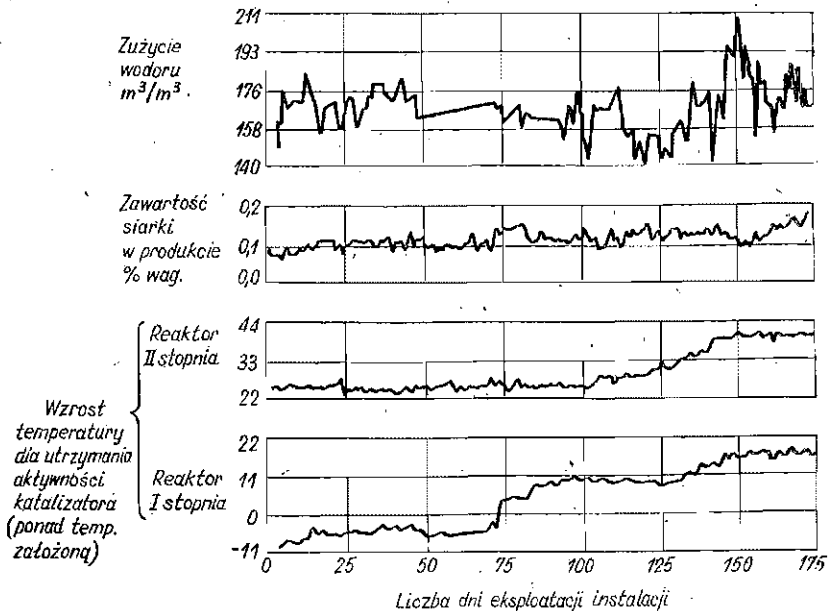
W tabelicy VI.14 przedstawiono wydajności i jakość produktów procesu RCD Unibon prowadzonego z różnym stopniem odsiarczenia (produkty: oleje opałowe zawierające 1—0,1% S). Jak widać, z głębokością odsiarczania maleje wydajność oleju i wzrasta zużycie wodoru (z 99 do 167 m³/m³ surowca). Wynika to z faktu, że przy głębszym odsiarczaniu mniejsza jest efektywność wykorzystania wodoru i większy udział ubocznej reakcji hydrokrakowania⁶¹.

Na rysunku VI.23 przedstawiono względną selektywność odsiarczania, którą obrazuje rozkład zawartości siarki w surowcu i produkcie procesu. Rysunek potwierdza oczywistą większą reaktywność siarki zawartej w destylującej (olejowej) części pozostałości atmosferycznej. Około



Rys. VI.21. Schemat ideowy dwustopniowej instalacji hydroodsiarczania RCD Unibon

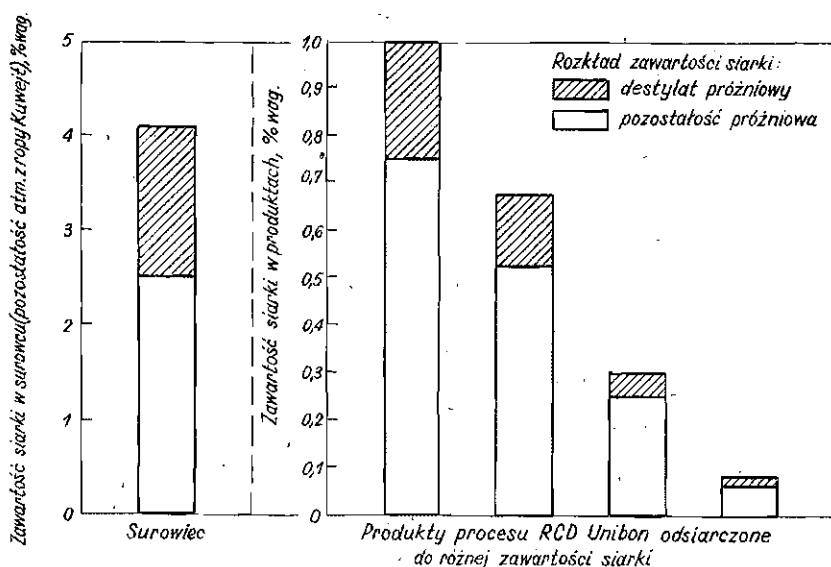
1 — atmosferyczna kolumna destylacyjna, 2 — piecze rurowe, 3 — reaktory, 4 — gorące separatory, 5 — zimny separator, 6 — kolumna absorpcyjna (usuwanie H_2S z cyrkulującego gazu wodorowego), 7 — sprężarka gazu wodorowego, 8 — gorący zbiornik ekspansyjny, 9 — zbiornik pośredni, 10 — rozdzielanie produktów



Rys. VI.22. Charakterystyka przebiegu dwustopniowego procesu RCD Unibon (instalacja pilotowa, przeróbka pozostałości atmosferycznej z ropy Kuwejt na olej opałowy zaw. 0,1% wag. siarki)^{01,02}

Tablica VI.14. Wydajność i jakość produktów w procesie (RCD Unibon) hydroodsiarczania pozostałości atmosferycznej z ropy Kuwejt w zależności od różnej zawartości siarki w produkcie (oleju opalowym)

Wskaźniki	Zawartość siarki, % wag.			
	1,0	0,7	0,3	0,1
Lepkość produktu w temp. 50°C, mm ² /s	130	75	50	40
Zużycie wodoru w procesie, m ³ /m ³	99	110	132	167
Wydajności, % wag.:				
produkt główny (olej opalowy > 204°C)	96,05	94,87	93,49	92,74
frakcja C ₄ -204°C	1,29	1,84	2,61	3,40
C ₁ -C ₄	0,35	0,58	0,89	1,05
H ₂ S	3,10	3,61	4,06	4,15
NH ₃	0,09	0,10	0,13	0,18

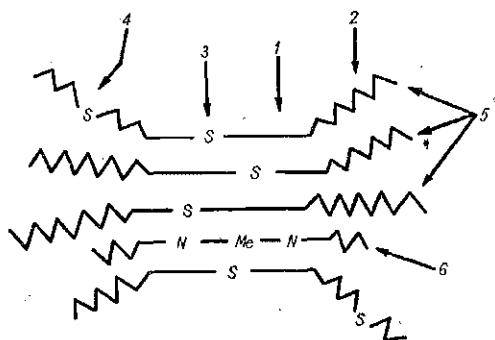


Rys. VI.23. Rozkład zawartości siarki w destylującej i niedestylującej części pozostałości atmosferycznej z ropy Kuwejt oraz w tychże częściach oleju opalowego otrzymanego przez bezpośrednie hydroodsiarczanie tej pozostałości metodą RCD Unibon (dla czterech przykładów odnoszących się do stopnia odsiarczenia do 1, 0,7, 0,3 i 0,1% siarki)

60% siarki zawartej w tej pozostałości skupia się jednak w jej niedestylującej części (pozostałość próżniowa). Z tego względu odsiarczenie do 1% S zwiększa do 75% zawartość siarki w niedestylującej części produktu. Przy tym umiarkowanym odsiarczeniu usuwa się bowiem 85% siarki z destylującej części surowca i 70% z jego części niedestylującej. Chcąc osiągnąć odsiarczenie do zawartości 0,1% S w produkcie, trzeba zatem usunąć 97% siarki z pozostałości próżniowej^{61,62}. Katalizator procesu głębokiego hydroodsiarczania metodą bezpośrednią powinien więc zachowywać możliwie długą aktywność w reakcji hydroodsiarczania wiel-

kocząsteczkowych żywic i asfaltenów¹⁾. Usunięcie siarki zawartej w asfaltenach jest najtrudniejsze. W każdym przypadku gdy w asfaltenach zawarte jest 10—20% ogólnej ilości siarki zawartej w danej pozostałości, można się spodziewać trudności w realizacji jej głębokiego hydroodsiarczania. Wszystko zależy od składu pozostałości. Istnieją wprawdzie zauważone statystycznie uzależnienia pomiędzy zawartością siarki i asfaltenów w ropach i pozostałościach ropnych (np. rys. I.6), ale nie ma ściśle obowiązujących prawidłowości (np. pozostałość z ropy Kuwejt zawiera stosunkowo mało asfaltenów, a dużo siarki — rys. VI.16 i VI.17).

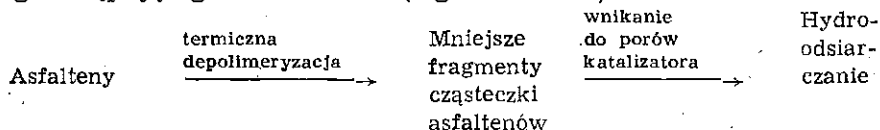
Trudności występujące przy usuwaniu siarki zawartej w asfaltenach tłumaczyć można ich budową. Częsteczki asfaltenów (masa cząsteczkowa 1000—50 000) składają się prawdopodobnie z kilku warstw skondensowanych struktur aromatycznych (rys. VI.24) przeplatanych strukturami porfiryńowymi. Atomy siarki ukryte wewnątrz tego typu cząsteczki asfaltenów trudno usunąć, gdyż ich zetknięcie z katalizatorem



Rys. VI.24. Model cząsteczki asfaltenów (wg B.T. Fanta, Esso Research Lab., Baton Rouge)

1 — układy aromatyczne, 2 — łańcuchy boczne, 3 — atomy siarki w układach aromatycznych, 4 — atomy siarki w łańcuchach alifatycznych, 5 — jednostkowe elementy cząsteczki, 6 — porfiryny zawierające atomy azotu (N) i metali (M)

i z wodorem jest utrudnione. Ponadto tego typu cząsteczki łatwo ulegają koksowaniu, przy którym uwalniają się metale osadzające się obok koksu na katalizatorze i powodujące jego dezaktywację. Z tego względu do hydroodsiarczania pozostałości zawierających dużo asfaltenów trzeba stosować szerokoporowate katalizatory, w których obecności można odsiarczać duże cząsteczki asfaltenów. Odsiarczenie to przebiega prawdopodobnie wg następującego mechanizmu (wg B.T. Fanta):



¹⁾ W przypadku hydroodsiarczania pozostałości próżniowych konieczne jest zastosowanie nie tylko lepszych katalizatorów, lecz także większego ciśnienia wodoru, co zwiększa koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji.

W wyniku uwodornienia powyższych fragmentów powstają składniki oleju, a w przypadku gdy uwodornienie to nie jest dostateczne, fragmenty asocjują na większe cząsteczki, ale o mniejszej już zawartości siarki.

Decydujący wpływ asfaltenów na efektywność odsiarczenia jest widoczny z danych przytoczonych w tabl. VI.15 z których wynika, że deasfaltyzat z pozostałości próżniowej jest znacznie łatwiej odsiarczyć niż pozostałość atmosferyczną. Jest to tym bardziej wyraźne, im więcej asfaltenów i metali zawiera ta pozostałość. Dane dotyczące następujących wariantów przeróbki pozostałości z ropy Kuwejt⁶¹: 1) bezpośrednie hydroodsiarczanie pozostałości atmosferycznej, 2) bezpośrednie hydroodsiarczanie pozostałości próżniowej¹⁾, 3) hydroodsiarczanie destylatu próżniowego, 4) hydroodsiarczanie deasfaltyzatów otrzymanych z pozostałości próżniowych.

Tablica VI.15. Porównanie własności surowców pochodzących z pozostałości atmosferycznej z ropy Kuwejt oraz przebiegu i wyników ich bezpośredniego hydroodsiarczenia⁶²

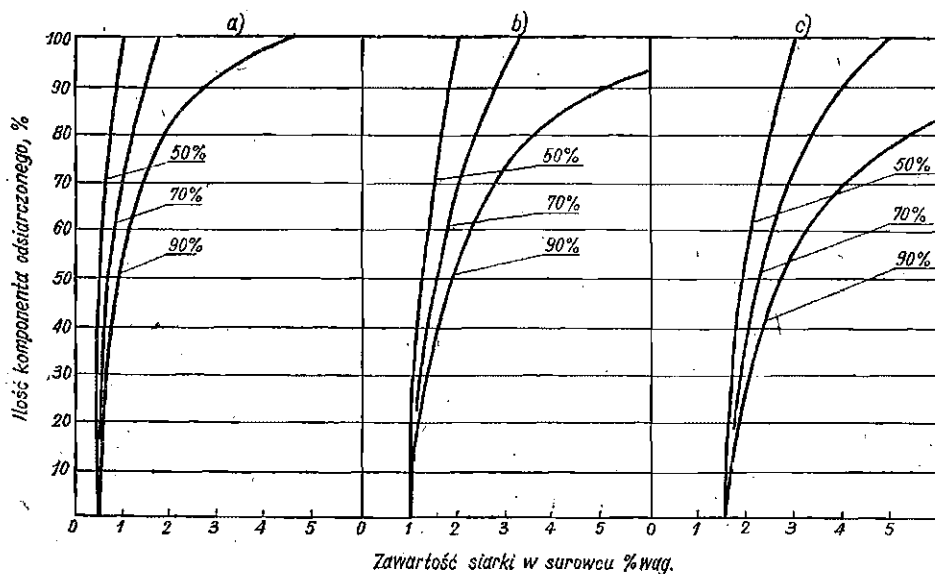
Wyszczególnienie	Destylat próżniowy	Pozostałość atmosferyczna	Deasfaltyzat z pozostałości próżniowej	Pozostałość próżniowa
Własności				
gęstość, g/cm ³	0,9029	0,9619	0,9712	1,0246
lepkość w °C, mm ² /s	4,5	34,2	121,4	2150
liczba Conradsona, % wag. zawartość	1	10,1	8,0	19,5
siarki, % wag.	2,6	4,0	4,14	5,29
asfaltenów, % wag.	0,1	2,75	0,1	5,4
wanadu, ppm	0,9	46	10	88
niklu, ppm	0,3	15	4	29
Wyniki odsiarczenia				
zawartość siarki w produkcie, % wag.	0,15	0,3	0,3	0,5
stopień (głębokość) odsiarczenia, %	94,2	92,5	92,7	90,5
Przebieg (realizacja) procesu odsiarczenia				
liczba stopni procesu	1	2	1	2
względne ciśnienie w reaktorze	0,4	1,0	0,75	1,25
względne zużycie katalizatora	0,3	1,0	1,0	2,0

Hydroodsiarczanie powyższych surowców prowadzono w dwustopniowej instalacji pilotowej z międzystopniowym usuwaniem H₂S z cyrkulującego gazu wodorowego. Jak wynika z tabl. VI.15, przy odsiarczaniu pozostałości próżniowej ze stopniem odsiarczenia 90,5% zużywa się dwa razy więcej katalizatora niż w przypadku odsiarczenia pozostałości atmosferycznej z głębokością 92,5%. Wynika stąd, że dla osiągnięcia głębokiego odsiarczenia mazutu lepiej jest wybrać wariant jego bezpośred-

¹⁾ Otrzymanej z takiego rozdestylowania pozostałości atmosferycznej, w którym uzyskano 50% destylatu próżniowego i 50% gudronu.

niego hydroodsiarczania. Jeśli natomiast wystarcza tylko umiarkowane odsiarczenie, to zastosowanie destylacji próżniowej mazutu z następnym oddzielnym hydroodsiarczaniem destylatu próżniowego z pozostałości próżniowej jest wariantem mającym zalety polegające na optymalizacji wykorzystania wodoru¹⁾ i zwiększeniu elastyczności całej operacji (można np. bardzo głęboko odsiarczać destylat próżniowy, a mniej głęboko gudron).

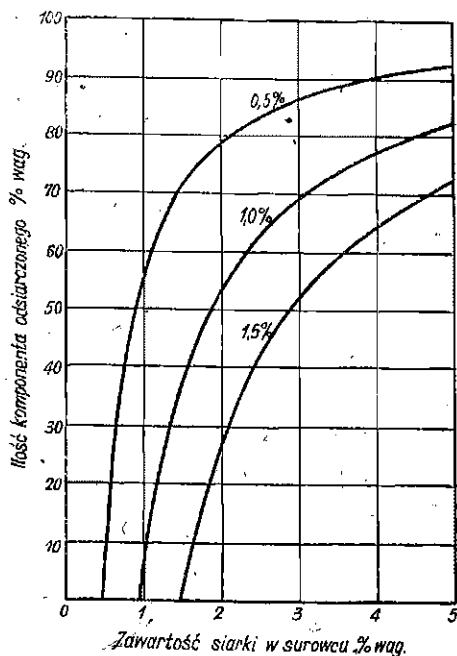
Jeśli chodzi o bezpośrednie hydroodsiarczanie pozostałości atmosferycznej, można jeszcze stwierdzić, że chcąc uzyskać olej opałowy o określonej zawartości siarki nie zawsze trzeba odsiarczać cały mazut. Wystarczy bowiem nieraz poddać odpowiednio głębokiemu odsiarczeniu tylko jego część i mieszać następnie produkt odsiarczania w odpowiedniej proporcji z surowym mazutem. O tym, jak duża może być ilość mazutu pozostawionego bez odsiarczania (przy określonym stopniu odsiarczania mazutu odsiarczanego i określonych życzeniach co do zawartości siarki w produkowanym oleju opałowym), mówią informacje przedstawione na rys. VI.25 i VI.26.



Rys. VI.25. Zależność koniecznej ilości komponenta odsiarczonego w 50, 70 i 90% (w stosunku do zawartości siarki w surowcu), jaką należy mieszać z surowcem, aby otrzymać produkt o zawartości siarki 0,5% (a), 1,0% (b), 1,5% (c)

Przykład: pozostałość atmosferyczna z ropy romaszkinińskiej zawiera ok. 3% siarki. Pozostałość tę należy w ilości 74% odsiarczyć w 90%, aby po zmieszaniu otrzymać olej o zawartości siarki 1%. Nie jest to

¹⁾ W wariantcie tym zużywa się 30 — 35% mniej wodoru niż w przypadku bezpośredniego hydroodsiarczania mazutu.



Rys. VI.26. Uzależnienie od zawartości siarki w surowcu (pozostałości atmosferycznej) koniecznej ilości komponenta o zawartości siarki 0,1% jaką należy zmieszać z tym surowcem, aby otrzymać komponentowany olej zawierający 0,5, 1,0 i 1,5% siarki

oczywiście możliwe do zrealizowania metodami pośrednimi, gdyż destylująca część pozostałości atmosferycznej z ropy romaszkinińskiej wynosi tylko ok. 55%. Z takiego surowca nie można zatem z zachowaniem bilansu otrzymać oleju o zawartości 1% S jako produktu pośredniego odsiarczenia mazutu, w czasie którego destylat próżniowy odsiarczono do zawartości 0,3% siarki. Możliwe jest natomiast uzyskanie z mazutu z ropy romaszkinińskiej oleju o zawartości 1,5% siarki (patrz rys. VI.26).

Przemysłowe procesy bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych

Zagadnienia omówione uprzednio ogólnie dotyczą w podobny sposób wszystkich przemysłowych procesów bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych. Procesy te nie różnią się w zasadzie schematem technologicznym (jedyne różnice to reaktor fluidyzacyjny w procesie H-Oil oraz zastosowanie lub rezygnacja z reaktora wstępnego odmetalizowania). Podstawową sprawą decydującą o powodzeniu poszczególnych technologii i stanowiącą różnicę pomiędzy nimi jest natomiast katalizator. Można bez przesady powiedzieć, że szanse przyszłościowe każdej ze stosowanych obecnie na skalę przemysłową licencyjnych technologii hydroodsiarczania pozostałości zależą od postępu w zakresie doskonalenia stosowanego w niej katalizatora. Katalizatory te są ustawicznie badane, ulepszane i dostosowywane do przeróbki surowców pozostałościowych o różnej charakterystyce. Stosownie do tej charakterystyki oraz aktyw-

ności i żywotności katalizatora dobiera się ciśnienie wodoru¹⁾ i inne parametry hydroodsiarczania.

Poniżej podano krótkie informacje o stosowanych w przemyśle rafineryjnym procesach bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości ropnych. Procesy te odgrywają w przemyśle rafineryjnym coraz większą rolę (szczególnie w Japonii i Stanach Zjednoczonych). Świadczą o tym informacje ukazujące się w wielu publikacjach.

Proces H-Oil. Jest to pierwszy przemysłowy proces hydrokrakingu pozostałości ropnych, który może być wykorzystany w wariacie hydroodsiarczania. Pierwszą małą instalację (400 m³/dobę) uruchomiono w 1963 r. w rafinerii Lake Charles. W procesie zastosowano reaktor z trójfazową warstwą fluidalną. Szersze informacje o procesie H-Oil zawarto w p. 6.b. W wariacie hydroodsiarczania zaletą tego procesu jest możliwość przeróbki pozostałości próżniowych i uzyskiwanie wysokich stopni odsiarczenia (do 0,3—0,5% siarki w produkcie).

Proces RCD Isomax — RCD Unibon. Jest to proces opracowany przez firmę Universal Oil Products. Zastosowano go w pierwszej przemysłowej instalacji hydroodsiarczania pozostałości, uruchomionej w 1967 r. w rafinerii japońskiej firmy Idemitsu Kosan w Chiba. W instalacji odsiarcza się pozostałość atmosferyczną z ropy Kuwejt, uzyskując olej opałowy zawierający 1—1,5% siarki.

Proces RCD Isomax udoskonalono (zwiększenie stopnia odsiarczenia z 75 do 90%) i pod nową nazwą RCD Unibon jest on stosowany w przemyśle rafineryjnym w Japonii i Stanach Zjednoczonych. Wybrane informacje o tym procesie podano na str. 399—403, uzupełnieniem tych informacji jest tabl. VI.16.

Pierwszą instalację RCD Unibon przeznaczoną do głębokiego odsiarczania (do 0,3% siarki) pozostałości atmosferycznych uruchomiono w 1975 r. w rafinerii Jokohama. Instalacja ta ma zdolność przerobową 1,74 mln m³/r. Surowcem miał być mazut z ropy Kuwejt, przerabiano jednak również lekką i średnią ropę arabską.

Proces Residfining. Jest to proces opracowany przez firmy Exxon Research and Eng. (ERE) i Union Oil Co dla głębokiego odsiarczania mazutów oraz mieszanin mazutów i gudronów. Pierwszą instalację Residfining uruchomiono w rafinerii firmy Exxon w Baytown (Texas) w celu przeróbki asortymentu surowców pozostałościowych otrzymywanych z przeróbki ropy irańskiej⁶⁹. Osiąga się obniżenie zawartości siarki w po-

¹⁾ Przy stałej głębokości odsiarczania zużycie wodoru na odsiarczanie jest stałe i niezależne od ciśnienia. Zależnie od surowca i ciśnienia stanowi ono ok. 15—25% ogólnego zużycia wodoru, przy czym to ogólne zużycie (głównie na towarzyszące odsiarczaniu reakcje nasycania węglowodorów aromatycznych i hydrokrakowanie) rośnie silnie ze wzrostem ciśnienia. Z tego względu chcąc obniżyć udział kosztów wodoru w ogólnych kosztach procesu trzeba pracować pod możliwie niskim ciśnieniem, a to pociąga znów za sobą większe zużycie katalizatora.

Tablica VI.16. Wyniki procesu bezpośredniego hydroodsiarczania pozostałości w instalacji RCD Isomax w Chiba (Japonia)

Wyszczególnienie	Surowiec (pozostałości atmosf. z ropy Kuwejł)	Olej opałowy	Pródkty	
			frakcja średnia	benzyna
Wydajności, %	100	44,1	6,1	1,1
Charakterystyka jakościowa				
Gęstość, g/cm ³	0,9580	0,9211	0,8408	0,7507
Temperatura wrzenia				
początek wrzenia	250	280	135	50
10% obj.	335	335	210	95
50% obj.	—	—	245	115
90% obj.	—	—	272	140
koniec wrzenia	—	—	282	160
Zawartość, % wag.				
siarki	3,40	1,02	0,3	—
azotu	0,202	ślady	—	—
asfalténów	2,24	—	—	—
soł.	0,001	—	—	—
metali	0,0063	—	—	—
Koksowalność, % wag.	9,0	—	—	—

zostałościach wynoszące ok. 88⁰/. Zastosowany katalizator typu RT-2 (warstwa nieruchoma) jest bardzo odporny na zatrucie metalami i szczególnie przydatny przy przeróbce pozostałości o dużej zawartości metali.

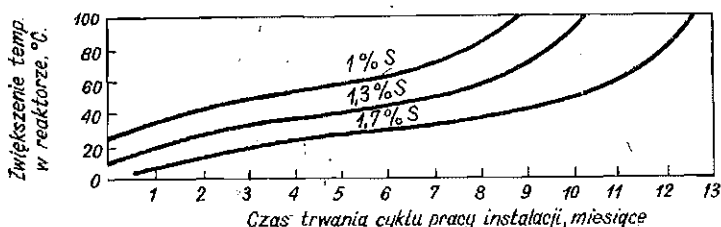
W 1976 r. uruchomiono w Japonii (rafineria firmy Maruzen Oil w Chiba) dwie dalsze instalacje Residfining, każda o zdolności przerobowej 1,74 mln m³/r.

Proces Gulf HDS. Pierwszą przemysłową instalację hydroodsiarczania pozostałości ropnych metodą Gulf HDS uruchomiono w końcu 1970 r. w japońskiej rafinerii firmy Nippon Mining w Mizushima. W następnych latach uruchomiono następne instalacje (tabl. VI.17) i można uznać, że proces Gulf HDS jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym procesem hydroodsiarczania pozostałości. Powodzenie tego procesu moż-

Tablica VI.17. Instalacje bezpośredniego hydroodsiarczania mazutu z ropy Kuwejł, pracujące metodą Gulf HDS w rafineriach japońskich

Rafineria	Firma	Typ procesu Gulf HDS	Zdolność przerobowa, mln m ³ /r	Data uruchomienia	Zawartość siarki, % wag.	
					w mazucie	w oleju opałowym
Mizushima	Nippon Mining Co.	I	1,68	01.1970	4,0	1,0
Himeji	Idemitsu Kosan Ltd.	II	2,40	04.1972	3,8	1,0
Okinawa	Okinawa Sekiju Sesei	II	2,28	05.1972	4,6	1,2
Mizushima	Mitsubishi Oil Co	II	2,70	05.1974	3,8	1,0
Aichi	Idemitsu Kosan Ltd.	IV	3,0	11.1975	3,8	0,1
Sakaide	Asia Oil Co	III	1,68	10.1976	3,8	0,3

na przypisać ustawicznemu udoskonalaniu katalizatorów (typy I—IV)¹⁾, które pozwalają nieprzerwanie eksploatować instalację przez 6—15 mies. i osiągać odsiarczenie pozostałości zawierających 4—5% siarki do zawartości 1% (i mniej) w produkowanym niskosiarkowym oleju opałowym. Zależność zwiększania temperatury w reaktorze procesu Gulf HDS od czasu trwania cyklu pracy instalacji oraz od jakości otrzymywanego odsiarczonego oleju opałowego (1,0, 1,3 i 1,7% siarki) przedstawiono na rys. VI.27.



Rys. VI.27. Zależność zwiększenia temperatury w reaktorze Gulf HDS od czasu trwania cyklu pracy instalacji i jakości otrzymywanego oleju opałowego (hydroodsiarczanie 50-procentowej pozostałości z destylacji atmosferycznej z wysokosiarkowej ropy Kuwejt)

Blok reaktorowy instalacji Gulf HDS składa się z dwóch równoległych jednostek mogących pracować niezależnie. Proces charakteryzują się dużą elastycznością — instalacja może pracować z obciążeniem 50—100% obciążenia przewidzianego projektem. W procesie Gulf HDS stosuje się średnią temperaturę ok. 400°C, ciśnienie ok. 12 MPa i szybkość objętościową surowca wynoszącą 2,5 h⁻¹. Zużycie wodoru wynosi ok. 130 m³/m³ surowca (pozostałość z ropy Kuwejt). Otrzymuje się odsiarczony olej opałowy, zawierający poniżej 1% siarki, z wydajnością ok. 96%. Zawartości wanadu i niklu w tym oleju zmniejszają się do kilku ppm⁷⁾.

LITERATURA

1. Сергенко С. Р.: Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. Москва. Изд. АН СССР 1968.
2. Сергенко С. Р.: Высокомолекулярные соединения нефти. Москва. Химия 1964.
3. Добрянский А. Ф.: Химия нефти. Ленинград. Химия 1961.
4. Richardson H.: The modern Asphalt Pavement. New York 1913.
5. Marcusson J.: *Angew. Chem.* 29, 1, 21 (1916).
6. Ferris S. W. i in.: *Ind. Eng. Chem.*, 21, 11 (1929).
7. O'Neal M. J., Weir T. P.: *Anal. Chem.*, 23, 6, 830 (1951).
8. Rutkowski A.: Hydrokraking i hydroodsiarczanie pozostałości ropnych. Wrocław. Wyd. Politechniki Wrocławskiej 1973.

¹⁾ Katalizatory firmy Gulf są nie tylko bardzo żywotne, lecz także stosunkowo tanie.

9. Whitemore F. C., Schleissler R. W., Rowland C. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2, 235 (1947).
10. Horne W. D., Mc Afee J.: *Advances in Petroleum Chemistry and Refining* vol. VII. New York 1960.
11. Буко В. Т., Бург С. Е.: *Химия углеводородов нефти*. Москва. Химия 1955.
12. Latham D. R. i in.: *Anal. Chem.*, 34, 3, 311 (1962).
13. Kajdas. Cz.: *Stałe węglowodory naftowe*. Warszawa. Biuro Wyd. „Chemia” 1972.
14. Neuman H. J.: *Brenst. Chem.*, 46, 9 (1965).
15. Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д., Севастианова Т. И.: *Химия сероорганических соединений в нефтях и нефтепродуктах*. Москва. Изд. АН СССР 1959.
16. Thompson C. J. i in.: *Anal. Chem.*, 27, 2, 157 (1955).
17. Jugibara J. M., Mc Gee L. S.: *J. Org. Chem.*, 22, 759 (1957).
18. Beach L. K., Shewmaker J. E.: *Ind. Eng. Chem.*, 44, 7, 1159 (1952)
19. Jachson H. R., Whitehead K. E.: *Oil a. Gas J.*, 75, 6, 66 — 70 (1977).
20. Соркин Я. Г.: *Особенности переработки сернистых нефтей*. Москва. Химия 1975.
21. Fitzer E.: *Inst. für Chem. Technik, Univer. Karlsruhe, Rev. Pap.*, 12, 1 — 14 (1975).
22. Rutkowski M., Więckowska J.: *Przem. Chem.*, 55, 12, 585 (1976).
23. *J. Japan Petrol. Inst.*, 18, 9, 758 — 775 (1975).
24. Klarner J.: *Gospodarka paliwami i energią*, 24, 1, 15 — 16 (1976).
25. Normy: GOST 1501 — 57, DIN 51603, BS 2869.
26. Kossowicz L.: *Polskie asfalty drogowe*. Kraków 1968.
27. Billon A. i in.: *Oil a. Gas J.*, 75, 4, 43 — 48 (1977).
28. Lorenz E., Billon A.: *Erdöl u. Kohle*, 30, 2, 90 (1977).
29. Sinker S. R.: *Oil a. Gas J.*, 72, 30, 60 — 61 (1974).
30. Czernożukow N. J.: *Rafinacja produktów naftowych*. Warszawa WNT 1968.
31. Dítman J. G.: *Oil a. Gas J.*, 72, 2, 45 — 48 (1974).
32. *Hydrocarbon Process.*, 55, 5, 75 (1976).
33. Weismantel G. E.: *Chem. Eng.*, 83, 25, 86 — 90 (1976).
34. Turnock P. H. (UOP): *Referat wygłoszony w Japan Petroleum Institute. Tokio 8—9 maj 1975.*
35. Chang C. D., Silvestri A. J.: *Ind. and Eng. Chem. Process.*, 15, 1, 161 — 164 (1976).
36. Berti V., Iannello A., Marengo S.: *Riv Combust.*, 29, 4, 121 — 134 (1975).
37. Hastings K. E. i in.: *Oil a. Gas J.*, 73, 26, 122 — 130 (1975).
38. Ginneken A. J. i in.: *Oil a. Gas J.*, 73, 17, 59 — 63 (1975).
39. Molenda J.: *Przem. Chem.*, 51, 2, 69 — 73 (1972).
40. Kanichio Obata: *Chem. Econ. and Eng. Rev.*, 7, 7, 12 — 17 (1975).
41. Reis T.: *Hydrocarbon Process.*, 54, 4, 145 — 150 (1975).
42. Hulisz S.: *Nafta*, 31, 7, 298 — 304 (1975).
43. Ryutaro Iwai (Japan Gasoline Co): *Referat wygłoszony na Konferencji w Krakowie, 8 — 9.06.1976.*
44. Smidowicz E. W.: *Przeróbka destrukcyjna ropy naftowej i gazu*. Warszawa. WNT 1970.
45. Duir J. H., Fant B. T., Smith G. A.: *Referat „Fuel oil desulfurization a. tech. assessment and econ. evaluation”*. *Jap. Petrol. Inst.* 17.02.1972.
46. *Oil a. Gas J.*, 72, 33, 62 — 64 (1974) oraz 73, 10, 53 — 56 (1975).
47. Kett T. K., Lahn G. C., Schuette W. L. (Exxon Research and Eng. Co), 67 Annual Meeting, Waszyngton, 2.12.1974.
48. Galbreath R. B., Van Driesen R. P.: *Hydrocracking of residual Petroleum Stocks*. IX World Petroleum Congress 1975.
49. Morrison J.: *Oil a. Gas Int.*, 10, 5, 76 — 80 (1970) oraz 11, 2, 30 — 31 (1971).
50. Mc Fratter W. i in.: *Oil a. Gas J.*, 67, 27, 119 (1969).
51. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 38, 98 (1968).

52. Кацобашвили И. Р. и др.: Химия и Тех. Топлив и Масел, 8, 17 (1962).
53. Birtchler R., Karolýj J., Spitzner H.: *Przem. Chem.*, 44, 11, 590 (1965).
54. Rutkowski A., Rutkowski M., Tomasik Z.: *Przem. Chem.*, 46, 5 (1967) oraz 47, 9 (1968).
55. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 66, 29, 141 (1968).
56. *Oil a. Gas J.*, 67, 37, 94 (1969) oraz 65, 48, 74 (1967).
57. Scott I. W. i in.: *Oil a. Gas J.*, 68, 22, 72 (1970).
58. Yanik S. J., Frayer I. A., Huling G. P., Somers A. E.: *Oil a. Gas J.*, 75, 12, 139 — 145 (1977) oraz *Hydrocarbon Process.*, 56, 5, 97 — 104 (1977).
59. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 74, 46, 72 — 74 (1976).
60. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 67, 48, 79 (1969).
61. Turnock P. H. (UOP): Referat wygłoszony w Japan Petroleum Institute, Tokyo 8 — 9.06.1975 w nawiązaniu do następujących referatów i publikacji:
 - Selvidge C. W., Conway J. E., Jensen R. H.: *Japan Petrol. Inst.*, Tokyo, Nov. 29, 1972;
 - Stolfá F., Jensen R. H., Selvidge C. W.: 74th Meeting Amer. Inst. of Chem. Eng., New Orleans, March 11 — 15, 1973;
 - Watkins C. H., Parker R. J., Pharis J. M.: *Hydrocarbon Process.*, 52, 5, 89 (1973);
 - Katayama N., Fujii T.: *Chem. Economy (Japan)*, 28 Oct. 1974.
62. Ryutaro I. (Japan Gasoline Co): Referat wygłoszony na konferencji w Krakowie, 8 — 9.04.1976.
63. Montagna A., Sum W. Chun, Frayer J. A.: IX World Petroleum Congress, Vol. 6, 67 — 75 (1975).
64. Rossi W. J., Deighton B. S., Mc Donald A. J.: *Hydrocarbon Process.*, 56, 5, 105 — 110 (1977).
65. Hiromi Ozaki i in.: IX World Petroleum Congress, Vol. VI, 97 — 105 (1975).
66. Jackson H. R., Whitehead K. E.: *Oil a. Gas J.*, 75, 6, 66 — 70 (1977).
67. Aalund L. R.: *Oil a. Gas J.*, 71, 35, 101 — 109 (1973).
68. Kaiser F. J., Helfrey P. F., Yaell R. P. (Esso Research a. Eng. Co): Residfining goes deep desulfarization. API Spring Meeting, May 16, 1973.
69. *Oil a. Gas J.*, 72, 33, 62 — 64 (1974).
70. Nelson W. L.: *Oil a. Gas J.*, 75, 18, 247 — 249 (1977).

VII. Inne procesy wodorowe w przemyśle rafineryjno- petrochemicznym

1. ZNACZENIE I WIELKOŚĆ PRODUKCJI WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W PRZEMYŚLE RAFINERYJNO-PETROCHEMICZNYM

Po etylenie i propylenie benzen jest trzecim co do ważności surowcem w syntezach organicznych. Światowa produkcja benzenu wynosi obecnie ok. 20 mln t/r. Zużywa się go przede wszystkim do wytwarzania etylobenzenu (45^{0/0}), fenolu (20^{0/0}) i cykloheksanu (16^{0/0}). Ponadto benzen jest surowcem w produkcji bezwodnika maleinowego (4,5^{0/0}), nitrobenzenu (4,5^{0/0}) oraz alkilobenzenów (5^{0/0}). Trzy pierwsze najważniejsze zastosowania decydują o szczególnym znaczeniu benzenu jako surowca do produkcji wielu tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych (benzen → etylobenzen → styren → polistyren, kopolimery styrenu z akrylonitrylem i butadienem; benzen → cykloheksan → kwas adypinowy, kaprolaktam → włókna poliamidowe; benzen → fenoplasty i inne produkty syntez organicznych).

Mniejsze od benzenu, ale również ważne znaczenie mają w syntezach petrochemicznych inne węglowodory aromatyczne. Dwa izomery ksylenu (para i orto) są surowcami do wytwarzania ważnych półproduktów w syntezie włókien poliglikolotereftalowych (*p*-ksylen → kwas tereftalowy) oraz zmiękczaczy ftalanowych do PCW (*o*-ksylen → bezwodnik ftalowy → ftalan dwuoktylu i inne ftalany). W produkcji bezwodnika ftalowego surowcem może być również naftalen.

Jeszcze do niedawna najważniejszym źródłem węglowodorów aromatycznych były produkty koksowania węgla kamiennego (benzol koksowniczy i smoła węglowa). Dzięki rozpowszechnieniu się w przemyśle rafineryjnym instalacji reformingu benzyn oraz wzrostowi liczby i zdolności przerobowych instalacji pirólizy w ostatnim dziesięcioleciu

nastąpiła zmiana sytuacji. Podstawową część światowej produkcji węglowodorów aromatycznych stanowią obecnie węglowodory wydzielane z reformatu lub z ciekłych pozostałości popirolitycznych. Bardzo istotne jest przy tym, że dzięki nowym procesom rafineryjnym (hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych oraz ich izomeryzacja lub dysproporcjonowanie pod ciśnieniem wodoru) stało się możliwe korygowanie poszczególnych węglowodorów stosownie do zapotrzebowania rynkowego. I tak np. przez hydrodealkilowanie toluenu otrzymuje się benzen, a przez jego dysproporcjonowanie — benzen i ksyleny. Etylobenzen i *m*-ksylen można izomeryzować do *p*-ksylenu i *o*-ksylenu. Przykładowo można podać, że nowoczesne technologie wprowadzone w przemyśle rafineryjnym pozwalają tak znacznie zmaksymalizować produkcję tych dwóch izomerów, że w przypadku rafinerii dysponującej instalacjami reformingu benzyn o zdolności przerobowej równej 1 mln t/r można produkować nawet do 400 t/r para- i orto-ksylenu. Jest to możliwe dzięki odpowiedniemu technologicznemu powiązaniu instalacji reformingu, transalkilowania toluenu i węglowodorów aromatycznych C₆ oraz izomeryzacji i wydzielania węglowodorów aromatycznych C₈.

W niektórych krajach rozwinęła się ponadto produkcja tzw. naftalenu petrochemicznego¹⁾ polegająca na katalitycznym hydrodealkilowaniu frakcji alkilonaftalenowych wydzielanych z produktów rafineryjnych procesów krakingu katalitycznego i reformingu lub z ciekłej pozostałości popirolitycznej. Podjęcie produkcji naftalenu w zakładach rafineryjno-petrochemicznych wymaga zawsze skorelowania z produkcją i bilansem *o*-ksylenu, gdyż węglowodory te są równorzędnymi surowcami w produkcji bezwodnika ftalowego.

Przemysł rafineryjny ma jeszcze duże możliwości zwiększenia produkcji węglowodorów aromatycznych, gdyż ok. 90% puli tych węglowodorów opuszcza rafinerię w benzynach z reformingu, krakingu katalitycznego i hydrokrakingu oraz w innych produktach naftowych. Jak wiadomo, zawarte w benzynach węglowodory aromatyczne zwiększają ich liczbę oktanową. Z tego względu stopień wydzielania tych węglowodorów z benzyn i ogólna wielkość ich produkcji uzależnione są w każdej rafinerii od schematu i wybranej technologii produkcji benzyn wysoko-oktanowych oraz od wielkości zapotrzebowania, zwłaszcza przez odbiorców benzenu i ksylenów. Jest to typowy problem optymalizacyjny, który w miarę możliwości rostrzyga się podczas projektowania rafinerii (lub przy jej modernizacji) z uwzględnieniem aspektów technologicznych i ekonomicznych.

¹⁾ W stanach Zjednoczonych naftalen petrochemiczny stanowi ok. 50% produkcji tego węglowodoru.

2. HYDRODEALKILOWANIE WĘGLOWODORÓW ALKILOAROMATYCZNYCH

a. Uwagi ogólne

Węglowodory alkiloaromatyczne można dealkilować metodami termicznego lub katalitycznego hydrodealkilowania oraz metodą konwersji z parą wodną. Ta ostatnia metoda ma pewne zalety (nie wymaga zużycia wodoru, może być realizowana w niższej temperaturze, produktem ubocznym jest gaz wodorowy), niemniej jednak nie została dotychczas zastosowana na skalę przemysłową.

W tabelicy VII.1 podano wartości stałych równowagi najważniejszych reakcji hydrodealkilowania węglowodorów aromatycznych z podstawnikami metylowymi. Wartości te świadczą o termodynamicznej możliwości tych reakcji oraz potwierdzają, że w zakresie temp. 500—900 K (227—627°C) mogą one przebiegać praktycznie całkowicie. Ze względów kinetycznych procesy hydrodealkilowania prowadzi się w przemyśle pod ciśnieniem 5—7 MPa oraz w temp. 600—650°C w przypadku procesów katalitycznych lub 700—750°C w przypadku procesów termicznych. Jedynie katalityczne hydrodealkilowanie alkilonaftalenów prowadzi się w nieco niższej temperaturze (ok. 550°C).

Tablica VII.1. Wartości stałych równowagi reakcji hydrodealkilowania pochodnych metylowych węglowodorów aromatycznych¹

Reakcja	lg K w temperaturze, K			
	500	700	800	900
$C_7H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + CH_4$ toluen	4,6	3,2	2,7	2,4
$C_8H_{10} + 2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + 2CH_4$ <i>m</i> -ksylen	9,7	7,9	6,1	5,5
$C_9H_{12} + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + 3CH_4$ 1, 2, 3-trójmetylobenzen	15,1	10,9	9,5	8,5
$C_{10}H_{14} + 4H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + 4CH_4$ 1, 2, 4, 5-czterometylobenzen	21,2	15,4	13,7	12,2
$C_{11}H_{16} + H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_8 + CH_4$ α -metylnaften	2,9	2,3	2,1	1,9

Stosując katalizatory charakteryzujące się małą selektywnością, można spodziewać się intensywniejszego zachodzenia w procesie reakcji uwodornienia pierścieni aromatycznych z wytwarzaniem metanu, jak również reakcji rozkładu węglowodorów aromatycznych na węgiel i wodór. Z tego względu szczególnie ważne jest dobranie katalizatora o odpowiedniej selektywności. Szersze omówienie chemizmu i katalizatorów procesu hydrodealkilowania podano w rozdz. II i III. Obszerne informacje na temat tych procesów można znaleźć w odpowiednich monografiach^{1,2,3}.

Hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych stało się

metodą przemysłowej produkcji benzenu i naftalenu po uruchomieniu w USA w latach sześćdziesiątych pierwszych instalacji tego typu. W zakresie produkcji benzenu znaczenie przemysłowe uzyskały procesy kilku firm, przystosowane do przeróbki określonego rodzaju surowców, a mianowicie:

1) toluenu i frakcji alkiloaromatycznych z reformingu (np. katalityczne procesy Detol — Houdry Proc. and Chem. Co i Hydeal — UOP oraz termiczne procesy HDA — Atlantic Ref. Co, THD — Gulf Research and Dev. Co i MHC — Mitsubishi Petrochem. Co);

2) benzyn popirolitycznych (proces Pyrotol firmy Houdry Proc. and Chem. Co);

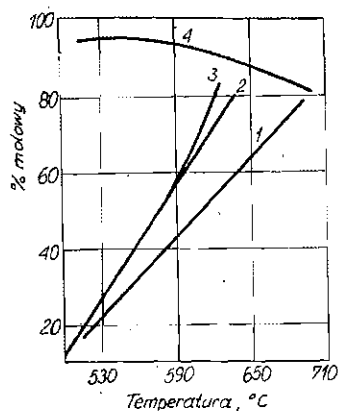
3) surowego benzolu koksochemicznego (proces Litol firmy Houdry).

W zakresie produkcji naftalenu petrochemicznego stosuje się w przemyśle kilka procesów, a w szczególności procesy Hydeal (firmy UOP i Ashland Oil Ref. Co), Unidak (firmy UOP) oraz odpowiednio dostosowane procesy HDA, THD, MHC.

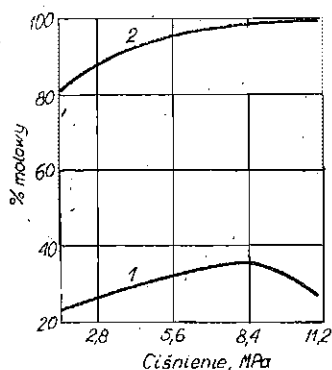
b. Produkcja benzenu metodą hydrodealkilowania toluenu lub frakcji alkiloaromatycznych $C_7 - C_9$

Katalityczne hydrodealkilowanie toluenu

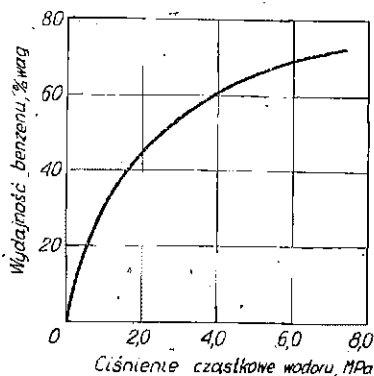
Katalizator i parametry procesu. Stosowany najczęściej w procesie katalizator Al-Co-Mo może mieć zwiększoną selektywność działania dzięki dodatkowi NaOH (KOH) lub wprowadzeniu pary wodnej do strefy reakcji. Na rys. VII.1 przedstawiono wpływ temperatury na przebieg hydrodealkilowania toluenu prowadzonego w obecności tego katalizatora pod ciśnieniem 7 MPa, przy szybkości objętościowej ciekłego surowca 1 h^{-1} oraz stosunku molowym $\text{H}_2\text{O} : \text{toluen}$ 2,94 : 1. Na rys. VII.2 przedstawiono natomiast wpływ ciśnienia na stopień oraz selektywność przereagowania toluenu (hydrodealkilowanie w temp. 570°C , stosunek wodór : toluen 3,8 : 1



Rys. VII.1. Wpływ temperatury na przebieg katalitycznego hydrodealkilowania toluenu^{4,2}
1, 2, 3 — wydajność benzenu przy molowych stosunkach wodór:toluen równych odpowiednio 1,9:1; 3,8:1; 8:1; 4 — selektywność przereagowania toluenu



Rys. VII.2. Wpływ ciśnienia na przebieg katalitycznego hydrodealkilowania toluenu^{4,2}
1 — stopień przereagowania toluenu, 2 — selektywność przereagowania toluenu



Rys. VII.3. Wpływ ciśnienia cząstkowego wodoru na wydajność benzenu w procesie hydrodealkilowania toluenu (katalizator Al-Co-Mo, temp. 600°C, ciśnienie 3,4—9 MPa, szybkość objętościowa 0,37—0,7 h⁻¹, stosunek molowy wodór : toluen 4,66 : 1÷9,18 : 1, czas zetknięcia reagentów stały)²

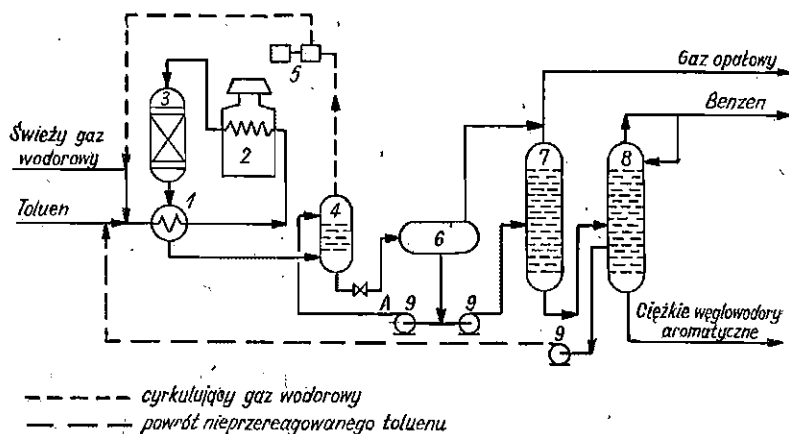
i woda : toluen 2,9 : 1, stały czas zetknięcia reagentów, katalizator Al-Co-Mo). Jak widać z tych rysunków, ze zwiększeniem temperatury wydajność benzenu intensywnie wzrasta. Zwiększenie ciśnienia do ok. 8 MPa zwiększa selektywność procesu i wydajność benzenu. Pod ciśnieniem większym od 10 MPa zaczynają już jednak przebiegać niepożądane reakcje uwodorniania benzenu. Uzależnienie wydajności benzenu od ciśnienia cząstkowego wodoru przedstawiono dla uzupełnienia obrazu na rys. VII.3.

Schemat instalacji przemysłowych i przebieg procesu. Spośród przemysłowych procesów katalitycznego hydrodealkilowania toluenu najbardziej rozpowszechnione są wymienione już procesy Hydeal i Detol.

W procesie Hydeal stosuje się katalizator Al-Co-Mo, który regeneruje się co 3—4 miesiące. Proces prowadzi się w temp. 600—650°C, pod ciśnieniem 3,5—4 MPa (ciśnienie cząstkowe wodoru ok. 3 MPa) i przy szybkości objętościowej surowca ok. 0,5 h⁻¹. Proces Detol prowadzi się natomiast w temperaturze ok. 600°C, pod ciśnieniem ok. 6 MPa i wobec katalizatora Al-Cr promotowanego związkami zasadowymi.

Schemat technologiczny instalacji Detol i Hydeal jest podobny. Odpowiada on schematowi przedstawionemu, na rys. VII.4. Jego cechą charakterystyczną jest sposób usuwania metanu z gazu cyrkulującego. Separator 4 jest bowiem jednocześnie rodzajem jednostopniowego absorbera. Absorbentem metanu jest część hydrógenizatu A tłoczona z separatora 6. Jego główny strumień tłoczy się z tego separatora do stabilizacji i rozdzielania w kolumnach 7 i 8.

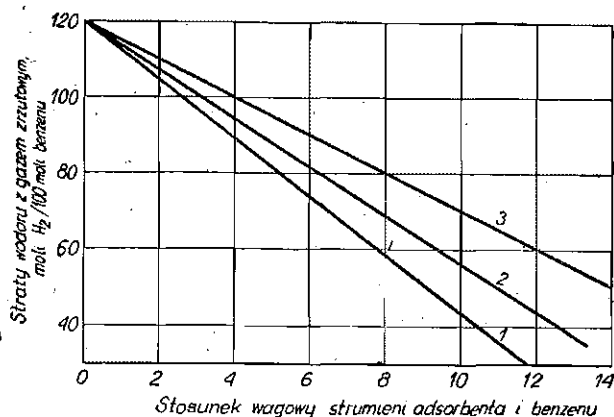
Dzięki absorpcyjnemu usunięciu metanu jest go już bardzo mało w strumieniu cyrkulującego gazu wodorowego i nie ma potrzeby odprowadzania części tego gazu z instalacji. Pozwala to ograniczyć straty wodoru w procesie tylko do tych jego ilości, które rozpuściły się w ciekłym



Rys. VII.4. Uproszczony schemat instalacji katalitycznego hydrodealkilowania toluenu

1 — wymiennik ciepła, 2 — piec rurowy, 3 — reaktor, 4 — separator wysokiego ciśnienia (absorber), 5 — sprężarka cyrkulującego gazu wodorowego, 6 — separator niskiego ciśnienia, 7 — kolumna stabilizacyjna, 8 — kolumna rektyfikacyjna, 9 — pompy

hydrogenizacji i znalazły się następnie w strumieniu gazu zrzutowego z separatora niskiego ciśnienia. Na rys. VII.5 przedstawiono zależność strat wodoru z tym gazem od ciśnienia w separatorze 6 oraz od masowego natężenia dopływu absorbenta (strumień A na rys. VII.4) do separatora wysokiego ciśnienia, a właściwie od stosunku tego natężenia do natężenia odbioru wytworzonego benzenu. Jak wynika z rysunku, im niższe jest ciśnienie oraz im większa jest wartość stosunku absorbent : benzen, tym mniejsze są straty wodoru w procesie. Ogólnie można



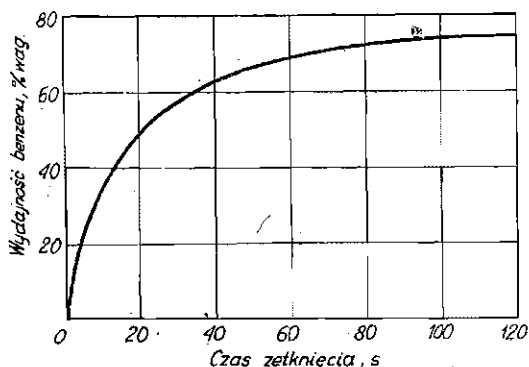
Rys. VII.5. Zależność strat wodoru w gazie zrzutowym z separatora niskiego ciśnienia (6 na rys. VII.4) od ciśnienia w tym separatorze oraz od stosunku wagowego strumieni adsorbenta (A na rys. VII.4) i produktu instalacji (benzenu). Ciśnienie w separatorze niskiego ciśnienia: 1 — 1 MPa, 2 — 1,5 MPa, 3 — 2 MPa

stwierdzić, że straty wodoru (liczone w procentach molowych w odniesieniu do benzenu) są prawie dwukrotnie większe wówczas, gdy nie zastosowano przemywania gazu cyrkulującego (absorpcja metanu).

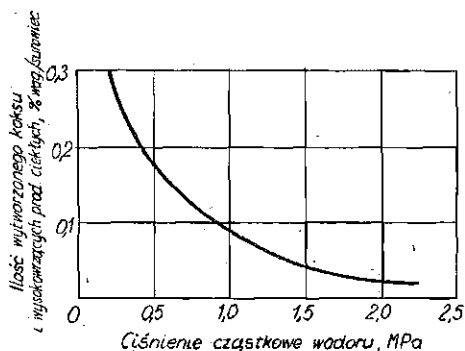
W procesie katalitycznego hydrodealkilowania toluenu prowadzonym z powrotem nie przereagowanego surowca uzyskuje się wydajność benzenu ok. 97% mol.

Termiczne hydrodealkilowanie toluenu

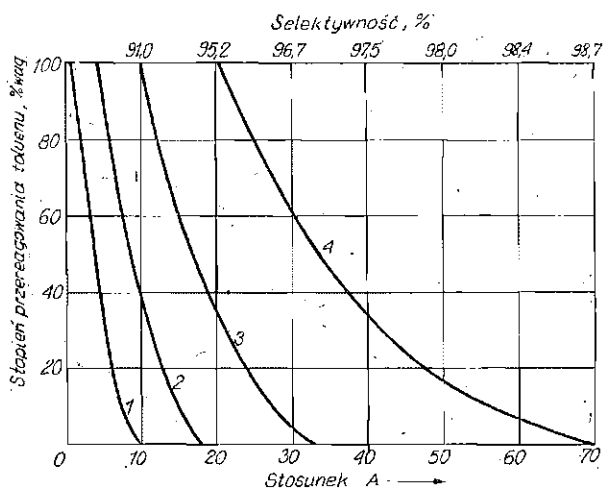
Parametry procesu. W temperaturze nieco wyższej od 600°C i pod ciśnieniem ok. 4 MPa reakcja termicznego hydrodealkilowania toluenu przebiega wystarczająco intensywnie. Wzrost temperatury od 600 do 750°C pozwala zwiększyć wydajność benzenu, ale wymaga liczenia się z intensyfikacją niepożądanych reakcji ubocznych, a w szczególności kondensacji pierścieni aromatycznych z wytworzeniem się koksu oraz ich rozrywania z wytworzeniem produktów gazowych (rys. VII.6 i VII.7)^{1,2}. Jak widać, wydajność ubocznych produktów ciężkich zależy przede wszystkim od ciśnienia cząstkowego wodoru w reaktorze hydrodealkilowania. Potrzebną selektywność procesu można zatem uzyskać, zwiększając stężenie wodoru w mieszaninie reakcyjnej. Przedstawiono to na rys. VII.8 dla czterech różnych wartości stosunku molowego wodoru do su-



Rys. VII.6. Zależność wydajności benzenu od czasu zetknięcia toluenu z wodorem w procesie hydrodealkilowania termicznego²



Rys. VII.7. Tworzenie się koksu i innych produktów kondensacji w procesie termicznego hydrodealkilowania toluenu, prowadzonym w temp. 750–800°C ze stopniem przereagowania surowca 50–80%



Rys. VII.8. Selektywność termicznego hydrodealkilowania toluenu w zależności od stosunku molowego wodoru : toluen

(1 — 1 : 1; 2 — 2 : 1; 3 — 4 : 1, 4 — 8 : 1)

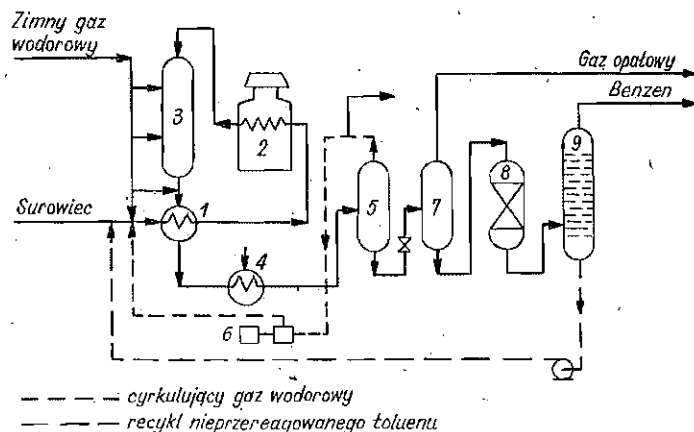
Stosunek A: stosunek ilości toluenu przereagowanego na benzen do ilości toluenu przereagowanego na inne produkty

rowca w procesie prowadzonym w temp. 800°C. Z rysunku można dla przykładu odczytać, że w przypadku hydrodealkilowania toluenu prowadzonego ze stopniem przereagowania 90% i przy zastosowaniu stosunku wodoru : toluen 2 : 1 uzyskuje się benzen tylko z 75% wprowadzonego surowca. Z 15% toluenu uzyskuje się zatem inne produkty (75 + 15 = 90%, tj. tyle ile wynosi stopień przereagowania). Im wyższa jest zatem wartość stosunku A (rys. VII.8), tym więcej toluenu przereaguje na benzen. Wartości A są tym wyższe, im większy jest nadmiar wodoru w stosunku do toluenu. Uważa się, że wystarczająco wysoką selektywność (ograniczenie do minimum reakcji ubocznych) uzyskuje się wówczas, gdy wartość stosunku A jest nie mniejsza niż 4 : 1, a ciśnienie cząstkowe wodoru jest większe od 2 MPa^{1,3}.

Schemat i przebieg procesu w instalacjach przemysłowych. Proces termicznego hydrodealkilowania toluenu¹⁾ prowadzi się w temp. 700—750°C i pod ciśnieniem 4—5 MPa. Do najbardziej znanych technologii przemysłowych należy zaliczyć procesy HDA, THD i MHC. Schematy technologiczne instalacji są tu mniej skomplikowane niż w przypadku procesu katalitycznego, w którym konieczna jest dodatkowa aparatura do przeprowadzania regeneracji katalizatora. W procesach termicznych potrzebne jest natomiast (ze względu na wysoką temperaturę) zastosowanie specjalnej konstrukcji reaktorów i użycie kosztownych stali stopowych.

¹⁾ Surowcem procesu mogą być również benzyny popirolityczne (patrz następny punkt) po uprzednim uwodornieniu zawartych w nich węglowodorów nienasyconych (tzw. hydrostabilizacja).

Schemat typowej instalacji termicznego hydrodealkilowania toluenu przedstawiono na rys. VII.9. W schemacie tym bywa też niekiedy stosowany wariant z przemywaniem (absorpcja metanu) gazu wodородowego w separatorze wysokiego ciśnienia (jak na rys. VII.4). Jeżeli wariantu tego nie zastosowano, to konieczne jest zrzucanie części gazu wodородowego z separatora 5 (rys. VII.9) i utrzymanie stężenia wodoru przez uzupełniające wprowadzenie gazu świeżego.



Rys. VII.9. Uproszczony schemat instalacji termicznego hydrodealkilowania toluenu

1 — wymiennik ciepła, 2 — piec rurowy, 3 — reaktor, 4 — chłodnica, 5 — separator wysokiego ciśnienia, 6 — sprężarka cyrkulującego gazu wodородowego, 7 — separator niskiego ciśnienia, 8 — adsorber, 9 — kolumna rektyfikacyjna

Faza ciekła z separatora 7 jest kierowana do adsorbera 8, w którym na ziemiach odbarwiających usuwa się wytworzone ubocznie węglowodory nienasycone. Produkt odbierany z dna adsorbera rozdestylowuje się w kolumnie 9. Z góry tej kolumny odbiera się benzen, a z dołu nie przereagowany toluen zawierający nieco tworzącego się ubocznie dwufenylu. Mieszanina ta jest zwracana do strumienia surowca (przerwana linia na schemacie).

Porównanie hydrodealkilowania termicznego i katalitycznego

Hydrodealkilowanie termiczne pozwala osiągać 98-procentową selektywność przereagowania toluenu. Proces katalityczny umożliwia jednak uzyskanie takiej samej selektywności w znacznie niższej temperaturze. Benzen uzyskiwany w obydwu procesach ma tak samo dobrą jakość (99,85% C_6H_6 , zaw. siarki $< 10^{-40}/o$ wag., zaw. siarki w pochodnych tiofenu $< 10^{-50}/o$ wag., temp. krystalizacji $5,4^{\circ}C$, zakres temp. wrzenia $0,8^{\circ}C$).

Wskaźniki technologiczne różnych termicznych i katalitycznych procesów hydrodealkilowania podano w tabl. VII.2.

Tablica VII.2. Wskaźniki technologiczne procesów produkcji benzenu metodą hydrodealkilowania¹

Wskaźniki	Hydrodealkilowanie katalityczne			Hydrodealkilowanie termiczne
	Proces Detol (Houdry)	Proces Hydeal (UOP)	Proces Pyrotol (Houdry)	Proces firmy Mitsubishi Pet. Co (MHC)
Surowiec	toluen	toluen	benzyna popirolityczna	toluen
Wydajność benzenu, % wag.	81,8	83,4	68,1	83,4
Zużycie wodoru, % wag.	4,2	2,7	2,7	2,4
Zużycie (na 1 t benzenu)				
energii elektr., kW	0,21	16	57,8	28
paliwa (olej opalowy), kg	83,5	150	63,5	63
wody chłodzącej, m ³	0,13	16	0,5	7
pary wodnej, kg	800	—	0,9	—

W USA eksploatuje się kilkanaście instalacji hydrodealkilowania toluenu produkujących ok. 400 tys. ton benzenu na rok (w tym 150 tys. t/r w największej z tych instalacji)⁴. W rafineriach amerykańskich stosuje się wyłącznie procesy katalityczne. W Japonii stosuje się natomiast zarówno procesy katalityczne, jak i termiczne. Wytwarza się tam ponad 0,5 mln ton benzenu na rok (ok. 50% całej produkcji benzenu w tym kraju), poddając hydrodealkilowaniu przede wszystkim benzyny popirolityczne.

Hydrodealkilowanie benzyn popirolitycznych

Ciągły wzrost liczby i zdolności produkcyjnej instalacji pirolizy (wytwarzanie etylenu, propylenu i butadienu) powoduje, że jest do dyspozycji coraz większa pula benzyn wydzielanych z ciekłej pozostałości popirolitycznej. Benzyny te są bogate w węglowodory aromatyczne. W schemacie ich przeróbki (rys. IV.9) często wybierany jest wariant hydroalkilowania frakcji BTK (np. w ramach procesu Pyrotol). W każdym przypadku, chcąc przerabiać benzyny popirolityczne metodą hydrodealkilowania, konieczne jest uprzednie uwodornienie węglowodorów nienasyconych. Podczas tego uwodornienia w benzynie popirolitycznej (lub w wydzielonej z niej frakcji bogatej w BTK)¹⁾ wzrasta zawartość węglowodorów parafinowych, co powoduje, że prowadzone następnie hydrodealkilowanie ma określoną specyfikę. Duża zawartość węglowodorów niearomatycznych w surowcu (sięgająca nieraz 20—25%) narzuca bowiem konieczność szczególnie starannego doboru temperatury i warunków cieplnych procesu. Chodzi o uzyskanie pożądanego stopnia przemiany alkilobenzenów w benzen bez odkładania się koksu i przy praktycznie cał-

¹⁾ Frakcja ta musi być także hydrorafinowana przed hydrodealkilowaniem. Zawiera ona bowiem nieco olefin, które tylko w części były usunięte podczas selektywnej hydrorafinacji całej benzyny popirolitycznej.

kowitym rozkładzie (hydrokrakowaniu) niearomatycznych składników surowca z wytworzeniem produktów gazowych. Usunięcie tych składników jest stosunkowo łatwo osiągalne, gdyż w warunkach procesu szybkość hydrokrakowania węglowodorów parafinowych i naftenowych jest znacznie większa od szybkości reakcji hydrodealkilowania alkilobenzenów.

Proces MHC. W przeróbce benzyny popirolitycznej na benzen duże znaczenie przemysłowe uzyskał (zwłaszcza w Japonii) proces MHC opracowany przez firmę Mitsubishi Petrochem. Co⁶. W procesie tym zastosowano dwustopniowe wstępne hydrorafinowanie benzyny popirolitycznej z późniejszym termicznym hydrodealkilowaniem hydrorafinatu. Pierwszy stopień hydrorafinacji przeprowadza się w fazie ciekłej, w temp. 100°C w celu usunięcia węglowodorów nienasyconych; stopień drugi — w fazie gazowej, w temperaturze ok. 350°C celem usunięcia związków siarki i azotu. Wytworzone z nich siarkowodór i amoniak nie wpływają na przebieg reakcji podczas ostatniego stadium procesu termicznego hydrodealkilowania. Dlatego nie jest konieczne ochładzanie i rozdzielanie gazowych i ciekłych produktów drugiego stopnia hydrorafinacji przed ich podaniem do reaktora hydrodealkilowania. W reaktorze tym przebiega hydrodealkilowanie węglowodorów alkiloaromatycznych oraz hydrokrakowanie węglowodorów parafinowych i naftenowych. Produktami reakcji są przede wszystkim metan i etan. Dzięki temu czysty benzen można wydzielić z produktu procesu przez zwykłą destylację.

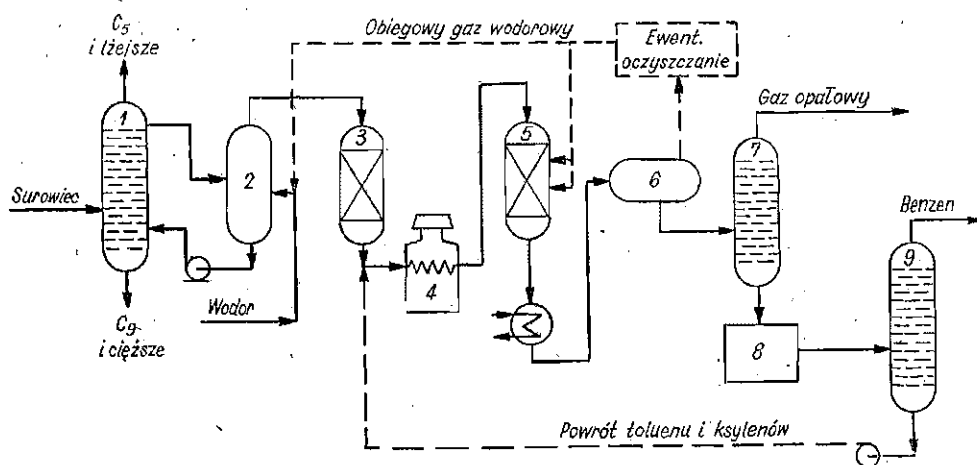
Reakcje hydrokrakowania i hydrodealkilowania są egzotermiczne. Z tego względu konieczny jest odpowiedni system regulacji temperatury w reaktorze (wprowadzanie zimnego gazu wodorowego).

Produkty reakcji hydrokrakowania (metan i etan) gromadzące się w gazie obiegowym usuwa się z niego metodą niskotemperaturową (p. VIII.3b), co wymaga dużego zużycia energii².

W procesie hydrodealkilowania MHC frakcji C₆—C₇ (zawierającej 45,6% benzenu, 28,3% toluenu, 26,1% węglowodorów niearomatycznych), wydzielonej z hydrorafinowanej selektywnie benzyny popirolitycznej, uzyskano wydajność benzenu równą 68,9% wag. (w stosunku do tej frakcji). Zużycie wodoru wyniosło 4,3% wag.¹.

Proces Pyrotol. Proces ten opracowała firma Houdry Div. of Air Prod. and Chem. Inc. Jest on zastosowany w kilkunastu instalacjach przemysłowych mających zdolność przerobową od 50 do 435 tys. m³/r. Instalacje te pracują w wielu krajach, przerabiając benzyny popirolityczne, frakcje wzbogacone w BTK oraz różne mieszane surowce aromatyczne zawierające do 30% węglowodorów niearomatycznych.

Pierwszym stadium procesu jest wstępne frakcjonowanie surowca w kolumnie 1 (rys. VII.10) w celu oddzielenia węglowodorów lżejszych od pentanu oraz frakcji węglowodorów cięższych od oktanu. Zmniejsza to znacznie późniejsze zużycie wodoru. Otrzymany koncentrat C₆—C₈



Rys. VII.10. Uproszczony schemat instalacji Pyrotol.

1 — kolumna rektyfikacyjna, 2 — wyparka, 3 — reaktor hydrorafinacji wstępnej, 4 — piec rurowy, 5 — reaktor Pyrotol, 6 — separator, 7 — kolumna stabilizacyjna, 8 — węzeł adsorpcyjnej rafinacji ziemiami odbarwiającymi, 9 — kolumna rektyfikacyjna

odparowuje się w wyparce 2 w obecności gorącego gazu wodorowego. Pozostałość z wyparki, zawierająca małe ilości polimerów i węglowodory, tłoczy się z powrotem do kolumny 1. Mieszaninę par węglodorów i wodoru ze szczytu wyparki kieruje się do reaktora 3, w którym następuje uwodornienie dienów, olefin oraz pochodnych styrenu. Zapobiega to odkładaniu się koksu w reaktorze Pyrotol. Mieszaninę poreakcyjną z reaktora 3 ogrzewa się w piecu rurowym 4 i wprowadza do reaktora Pyrotol 5, w którym przebiega hydrodealkilowanie toluenu i innych węglodorów alkiloaromatycznych oraz uwodornienie związków siarki, hydrokrakowanie węglodorów nienaromatycznych. Duża egzotermiczność tych reakcji narzuca konieczność wprowadzania zimnego gazu wodorowego w strefę reakcji.

Faza ciekła z separatora 6 jest kierowana do kolumny stabilizacyjnej (oddzielenie węglodorów gazowych), a następnie rafinowana ziemiami odbarwiającymi. Oddestylowuje się z niej benzen (kolumna 9), a nie przereagowany toluen i ksyleny zwraca się do reaktora Pyrotol.

Omówiony schemat instalacji Pyrotol bywa niekiedy rozszerzony o drugi reaktor 5, co zapewnia całkowitą przemianę (hydrokrakowanie) węglodorów parafinowych na produkty gazowe.

Możliwości procesu Pyrotol obrazują dane zestawione w tabl. VII.3. Otrzymywany benzen charakteryzował się w przypadku przeróbki obydwu surowców tak samo dobrą jakością. Przy przeróbce surowca zawierającego 31% benzenu i więcej węglodorów nienaromatycznych konieczne było większe zużycie wodoru (3,9 wobec 2,7% wag.).

Tablica VII.3. Przykładowe bilanse materiałowe przeróbki dwóch rodzajów surowca w instalacji Pyrotol (w % wag.)^{1,2}

Składniki	Surowiec I	Produkt II	Surowiec II	Produkt II
Benzen	31,0	56,0	52,9	70,2
Toluen	14,6	—	18,1	—
Węglowodory aromatyczne C ₆	12,4	—	11,7	—
Styren	1,0	—	2,2	—
Węglowodory aromatyczne C ₇	7,5	—	0,1	—
Węglowodory parafinowe i nienasycone C ₇ —C ₈	9,0	—	0,2	—
Węglowodory niearomatyczne C ₉ —C ₁₀	18,7	—	12,1	—
Węglowodory niearomatyczne cięższe od oktanu	1,9	—	—	—
Wodór	3,9	—	2,7	—
Gaz opalowy H ₂ +CH ₄	—	15,4	—	—
Gaz węglowodorowy C ₂ —C ₄	—	19,4	—	29,8
Stabilizowana frakcja benzynowa	—	9,2	—	—
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0

c. Produkcja naftalenu metodą hydrodealkilowania frakcji alkilonaftalenowych

Surowce procesu

Surowcami do otrzymywania naftalenu metodą hydrodealkilowania są frakcje charakteryzujące się dużą zawartością dwupierścieniowych węglowodorów aromatycznych (50—95% wag.). W szczególności są to frakcje wydzielone za pomocą rektyfikacji lub ekstrakcji z destylatów katalitycznego krakingu, reformingu oraz z ciekłej pozostałości popirolitycznej. Dobiera się zwykle zakres temperatury wrzenia tych frakcji wynoszący 200—300°C. W temp. 200—218°C oddestylowują bowiem azeotropowe mieszaniny naftalenu z węglowodorami parafinowymi i naftenowymi, a surowce wrzące powyżej 300°C zawierają trójpierścieniowe węglowodory aromatyczne. Jest to wysoce niepożądane, gdyż są one zawracane w cyrkulującej frakcji ciekłej do reaktora hydrodealkilowania i wytwarza się z nich wysokowrząca pozostałość lub koks.

Omawiane surowce powinny się ponadto charakteryzować możliwie dużą zawartością alkilonaftalenów oraz małą średnią masą cząsteczkową wszystkich występujących w surowcu węglowodorów. Zawartość związków siarki jest również bardzo istotna. Wpływa ona na schemat technologiczny i na wybór rodzaju procesu hydrodealkilowania. Jeśli chce się mianowicie otrzymać naftalen nie zawierający siarki, to można stosować surowce zawierające siarkę jedynie w przypadku hydrodealkilowania katalitycznego. W procesach termicznych stopień odsiarczenia jest bowiem znacznie mniejszy, gdyż tionafteń i jego pochodne nie ulegają hydrogenolizie. Należy zaznaczyć, że oddzielenie tionafteń od naftalenu za pomocą rektyfikacji jest trudne, gdyż mają one zbliżoną tem-

peraturę wrzenia. Również krystalizacja nie zapewnia tego rozdzielania, gdyż tworzą się stałe roztwory tych związków. Z powyższych względów surowiec do produkcji naftalenu metodą termicznego hydrodealkilowania powinien być poddany uprzedniemu hydroodsiarczeniu.

Przebieg procesu w instalacjach przemysłowych

Pierwszą przemysłową instalację hydrodealkilowania metylonaftalenów uruchomiono w 1961 r. w Catlettsburgu (USA). Zastosowano w niej proces Hydeal opracowany przez firmy UOP i Ashland Oil Ref. Co^{9,10}. Oprócz tego procesu stosuje się obecnie kilka innych, a mianowicie procesy Unidak (firma Union Oil Co), HDA, THD i MHC. Są to procesy katalityczne i termiczne. W zakresie bloku reaktorowego i systemu cyrkulacji gazu wodorowego schematy instalacji są analogiczne do schematów hydrodealkilowania toluenu. Umożliwia to koniunkturalne wykorzystywanie instalacji do produkcji benzenu (np. gdy na rynku występują nadwyżki naftalenu). Poszczególne procesy hydrodealkilowania frakcji metylonaftalenowych różnią się pomiędzy sobą przede wszystkim sposobem przygotowania surowca oraz technologią wydzielania naftalenu. Do wydzielania stosuje się rektyfikację lub krystalizację. Rektyfikacja jest bardziej właściwa wówczas, gdy w procesie następuje głęboki rozkład — uwodornienie węglowodorów zawartych w surowcu (alkilobenzenów na benzen, alkilonaftalenów na naftalen, węglowodorów parafinowych i naftenowych — na węglowodory lekkie). W przypadku zastosowania krystalizacji wydziela się naftalen z frakcji 200—230°C otrzymanej z ciekłych produktów procesu¹. Technologia ta jest analogiczna do stosowanej w przeróbce oleju naftalenowego wydzielanego ze smoły węglowej w przemyśle koksochemicznym.

Schematy technologiczne przemysłowych instalacji produkcji naftalenu petrochemicznego różnią się niewiele. Różnice te tkwią jedynie w szczegółach rozwiązań konstrukcyjnych aparatów, w sposobach utylizacji ciepła i w schematach obiegu strumieni cyrkulacyjnych.

Proces Hydeal. W procesie tym schemat bloku reaktorowego instalacji nie różni się od typowych schematów instalacji realizujących inne procesy wodorowe. Ciekłą mieszaninę poreakcyjną z separatora wysokiego ciśnienia kieruje się do kolumny stabilizacyjnej. Z góry tej kolumny odbiera się produkty lekkie, z których w następnej kolumnie wydziela się benzen. Z dołu kolumny stabilizacyjnej odbiera się frakcję naftalenową, z której przez rektyfikację wydziela się czysty naftalen. Pozostałość z tej rektyfikacji zawiera m.in. metylonaftaleny i jest zwracana do surowca procesu, którym jest zwykle frakcja reformatu wrząca w temp. 210—295°C.

Proces Hydeal przebiega w obecności katalizatora glinowo-chromowego zawierającego ok. 10% chromu, w temp. 640—680°C, pod ciśnieniem ok. 5 MPa i przy stosunku molowym wodoru do węglowodorów

10 : 1. Czas zetknięcia wynosi 10—12 s¹¹. Te ostre parametry pozwalają osiągnąć duży stopień przemiany węglowodorów niearomatycznych obecnych w surowcu. Dzięki temu można wydzielać naftalen z produktu, stosując tylko rektyfikację.

Proces Unidak^{9,11,12}. W procesie tym przerabia się frakcje wydzielone z reformatu oraz z produktów krakingu katalitycznego i pirolizy. Proces prowadzi się w obecności katalizatora Al-Co-Mo zawierającego ok. 3% wag. SiO₂ (w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej i stabilności). Do reagującej mieszaniny wprowadza się parę wodną, co ma na celu skompensowanie wzrostu krakującej aktywności katalizatora, będącej efektem jego stabilizowania krzemionką. Parametry są następujące: temp. 540—560°C, ciśnienie 5 MPa, szybkość objętościowa 1 h⁻¹, stosunek wodoru do węglowodorów 10 : 1, stosunek para wodna : węglowodory 2 : 5. W schemacie instalacji jest przewidziana dwustopniowa separacja gazu oraz przemywanie obiegowego gazu wodorowego w celu usunięcia zawartego w nim metanu. Naftalen wydziela się metodą krystalizacji.

Inne metody. Oprócz katalitycznych procesów Hydeal i Unidak stosuje się również procesy termiczne — THD i MHC¹¹. Przebiegają one w temp. 600—780°C, pod ciśnieniem ok. 6 MPa. Możliwe jest tu stosowanie surowca zawierającego do 30% węglowodorów niearomatycznych, które ulegają hydrokrakowaniu. Powstałe węglowodory lekkie łatwo oddzielić od naftalenu.

Otrzymany naftalen petrochemiczny ma jakość lepszą od koksowniczego (temp. krzepnięcia > 80°C, zawartość C₁₀H₈ 99,75%, zawartość metylonaftalenów 0,04%, zawartość siarki do 10 ppm — zależnie od czystości surowca).

Trzeba zaznaczyć, że rola naftalenu w produkcji bezwodnika ftalowego w ostatnim dziesięcioleciu znacznie zmalała (konkurencja o-ksylenu). Istnieją jednak inne ważne zastosowania tego węglowodoru (synteza α -naftolu, a z niego insektycydów karbaminowych; uwodornienie do tetraliny i dekaliny), w których bardziej czysty naftalen petrochemiczny jest nadal pożądanym surowcem. Jego produkcję metodą hydrodealkilowania różnych frakcji naftowych prowadzi się w Stanach Zjednoczonych w czterech dużych instalacjach przemysłowych o łącznej zdolności produkcyjnej przekraczającej 250 tys. t/r. W innych krajach pracują pojedyncze instalacje.

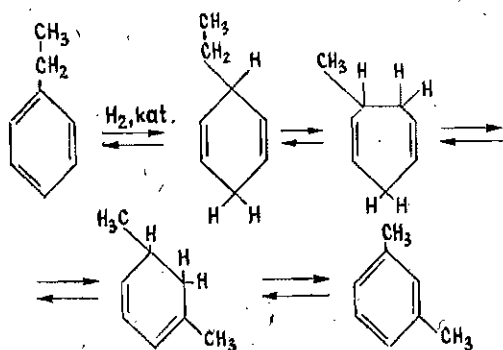
3. PROCESY IZOMERYZACJI WĘGLOWODORÓW ALKILOAROMATYCZNYCH PROWADZONE POD ZWIĘKSZONYM CIŚNIENIEM WODORU

Obszerne informacje o mechanizmie, parametrach i równowagach termodynamicznych reakcji izomeryzacji węglowodorów aromatycznych C_8 (ksyleny, etylobenzen) są zawarte m. in. w monografii Sulimowa¹. Przemysłowe procesy izomeryzacji frakcji bogatych w te węglowodory prowadzi się w obecności różnych katalizatorów. Odwracalne reakcje izomeryzacji każdego z węglowodorów aromatycznych C_8 przebiegają z wytworzeniem produktu będącego mieszaniną trzech ksylenów i etylobenzenu, mającą skład bliski składowi odpowiadającemu równowadze termodynamicznej w określonej temperaturze.

Przemysłowe procesy izomeryzacji węglowodorów aromatycznych C_8 prowadzi się w temp. 200—550°C (niektóre pod ciśnieniem wodoru ok. 2 MPa). W tych warunkach zawartość węglowodorów aromatycznych C_8 w mieszaninie równowagowej może być następująca (w % mol.): etylobenzen 4—12, p-ksylen 23—20, o-ksylen 21—23, m-ksylen 52—45.

W procesach izomeryzacji frakcji węglowodorów aromatycznych C_8 prowadzonych pod ciśnieniem wodoru i w obecności katalizatorów platynowych przebiegają również reakcje uwodorniania, hydrodealkilowania i dysproporcjonowania tych węglowodorów, reakcje rozkładu i odwodornienia naftenów zawartych w surowcu oraz reakcje prowadzące do tworzenia się koksu.

Przemysłowe procesy izomeryzacji frakcji ksylenowych prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym (procesy: XIS — Xylene Isomerization — Separation, Maruzen Oil Co; ARCO — Atlantic Richfield Co; ICI; LTI — Low Temperature Isomerization, Mobil Chem. Co) nie stwarzają charakterystycznej dla procesów ciśnieniowych możliwości izomeryzacji etylobenzenu na ksyleny. Mechanizm tej reakcji można przedstawić następującym schematem¹³:

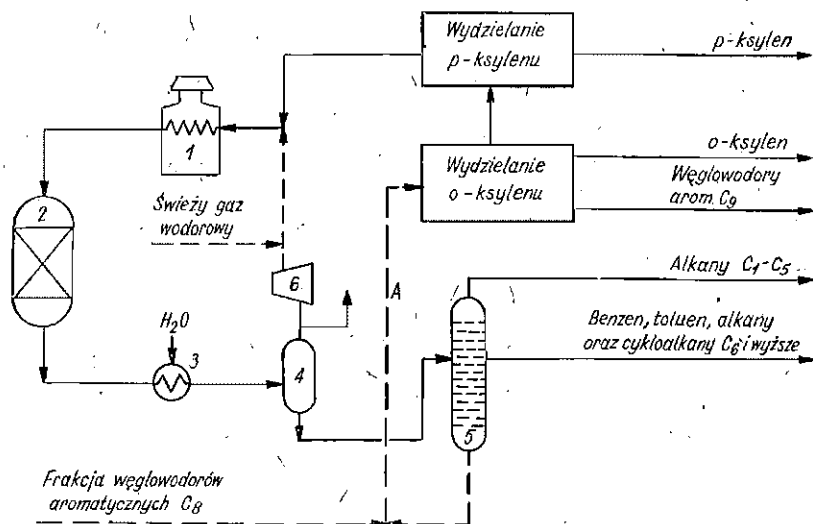


Proces izomeryzacji frakcji węglowodorów aromatycznych C_8 prowadzi się w obecności katalizatora platynowego lub glinokrzemianowego.

Zastosowanie katalizatora platynowego jest szczególnie uzasadnione wtedy, gdy surowiec zawiera dużo etylobenzenu.

Przemysłowe instalacje izomeryzacji frakcji C_8 obejmują kompleksowo blok reaktorowy izomeryzacji oraz węzły wydzielania *o*-ksylenu (rektyfikacja) i *p*-ksylenu (niskotemperaturowa krystalizacja frakcyjna lub metody adsorpcyjne).

Na rysunku VII.11 przedstawiono schemat ideowy kompleksowej instalacji izomeryzacji frakcji węglowodorów aromatycznych C_8 , z zastosowaniem procesu Octafining opracowanego przez firmy Atlantic Refining Co i Engelhard Ind. Inc. (USA). Proces ten prowadzi się w obecności katalizatora glinokrzemianowego, pod ciśnieniem 2 MPa, w temp. 420—485°C (najczęściej ok. 460°C), przy szybkości objętościowej surowca 0,5—1 h⁻¹ oraz krotności cyrkulacji gazu wodorowego zapewniającej utrzymanie molowego stosunku wódór:surowiec w granicach 10:1^{14,15}. Schemat dotyczy kompleksowej instalacji nastawionej na produkcję zarówno *p*-ksylenu, jak i *o*-ksylenu. W przypadku instalacji nastawionej



Rys. VII.11. Schemat ideowy kompleksowej instalacji izomeryzacji węglowodorów aromatycznych C_8

1 — piec rurowy, 2 — reaktor izomeryzacji, 3 — chłodnica, 4 — separator, 5 — kolumną frakcjonującą, 6 — sprężarka

na *p*-ksylen miejsce instalacji wydzielania *o*-ksylenu zajmuje kolumna rektyfikacyjna, z której szczytu odbiera się frakcję węglowodorów aromatycznych C_8 wydzieloną z produktu izomeryzacji. Mieszaninę surowca wyjściowego z tą frakcją kieruje się bezpośrednio do instalacji wydzielania *p*-ksylenu. Tak więc w tym wariantcie technologicznym znacznie wzrasta natężenie zasilania reaktora izomeryzacji, gdyż strumień zasilający składa się ze strumienia A (rys. VII.11) zmniejszonego jedynie

o usunięty p-ksylen. W związku z tym zmniejsza się nieco wydajność produktu finalnego. Potwierdzają to dane w tabl. VII.4 (wg A.D. Sulimowa), w której przytoczono wyniki procesu Octafining w przypadkach przeróbki surowców charakteryzujących się małą i dużą zawartością etylobenzenu. W drugim przypadku podano wyniki dotyczące procesu prowadzonego w celu otrzymania p- i o-ksylenu (wariant I) oraz samego tylko p-ksylenu (wariant II). Jak widać, w przypadku wariantu I wydajność pożądaných ksylenów wynosi 87,1% wag. wobec 80,3% wag. w przypadku wariantu II.

Tablica VII.4. Wyniki produkcji p- i o-ksylenu z zastosowaniem procesu izomeryzacji Octafining (w % wag.)

Wyszczególnienie	Surowiec z małą zawartością etylobenzenu	Surowiec z dużą zawartością etylobenzenu	
		I wariant procesu	II wariant procesu
Skład surowca			
etylobenzen	5,0	31,0	
p-ksylen	23,0	10,0	
m-ksylen	50,0	56,0	
c-ksylen	22,0	3,0	
Zużycie surowca	100,0	100,0	100,0
wodoru na reakcje chemiczne	0,3	0,5	0,8
Razem	100,3	100,5	100,8
Wydajność produktów			
węglowodory parafinowe C ₁ —C ₆	2,1	4,3	7,1
węglowodory parafinowe i naftenowe C ₆ i wyższe	1,0	2,2	3,4
benzen	0,8	3,1	3,6
toluen	0,6	0,8	1,7
p-ksylen	44,0	44,0	80,3
o-ksylen	50,4	43,1	—
węglowodory aromatyczne C ₆ i wyższe	1,4	3,0	4,7
Razem	100,3	100,5	100,8

Proces Octafining jest najbardziej rozpowszechnionym spośród procesów izomeryzacji węglowodorów aromatycznych C₆ prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem wodoru¹⁾. W 1978 r. pracowało w światowym przemyśle rafineryjnym ok. 20 instalacji Octafining, w tym wielki kompleks w Grangemouth (Szkocja), produkujący 100 tys. t/r p-ksylenu i 130 tys. t/r o-ksylenu. Największy w świecie kompleks produkcji ksylenów z zastosowaniem procesu izomeryzacji pracuje jednak w rafinerii Kawasaki (Japonia). Zastosowano tam procesy Isomar (73 tys. t/r p-ksylenu i 100 tys. t/r o-ksylenu) oraz Isolen (110 tys. t/r p-ksylenu).

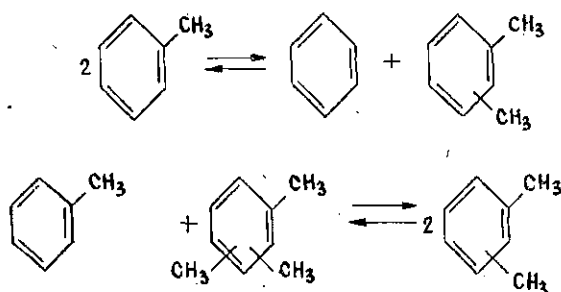
¹⁾ Informacje dotyczące tych procesów (Isomar firmy UOP, Isoforming firmy Esso Res. and Eng. Co, Isolen firmy Toray Ind. Inc.) znaleźć można m.in. w monografii Sulimowa¹.

Technologię izomeryzacji dobiera się w instalacjach kompleksowych łącznie z technologią wydzielania ksylenów. Uwzględnia się przy tym charakterystykę surowca, zapotrzebowanie na poszczególne produkty oraz wyniki porównawczej analizy kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych w określonych warunkach lokalnych.

Interesujące możliwości stwarza izomeryzacja frakcji ksylenowej wydzielonej z ciekłych produktów reformingu, prowadzona w takich warunkach, aby przebiegały jednocześnie reakcje hydrokrakowania zawartych w tej frakcji węglowodorów parafinowych i naftenowych¹⁶. Proces reformingu katalitycznego prowadzi się wtedy w zwykłym reżimie i z produktów wydziela się (rektyfikacja) frakcje ksylenową mogącą zawierać do 25% tych węglowodorów. Do izomeryzacji kieruje się mieszaninę tej frakcji z cyrkulującym strumieniem węglowodorów aromatycznych (po stabilizacji produktu izomeryzacji i wydzieleniu z niego *p*- i *o*-ksylenu). Zastosowanie tej technologii oraz coraz szersze wprowadzanie adsorpcyjnych metod wydzielania *p*-ksylenu pozwala zmniejszyć koszty oraz uprościć produkcję.

4. DYSPROPORCJONOWANIE I TRANSALKILOWANIE WĘGLOWODORÓW ALKILOAROMATYCZNYCH

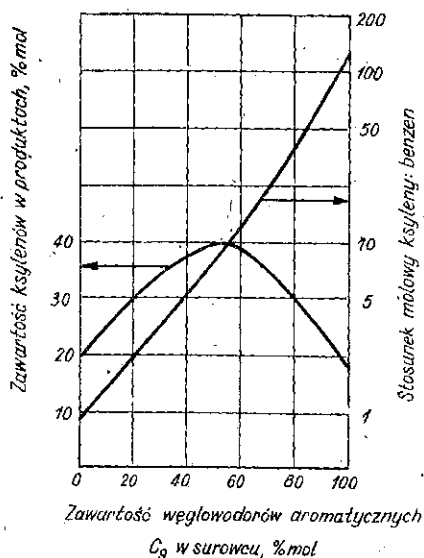
Reakcje dysproporcjonowania toluenu oraz transalkilowania toluenu i trójmetylobenzenów przebiegają w obecności katalizatorów z wytworzeniem benzenu i ksylenów:



W procesie mogą również przebiegać reakcje dysproporcjonowania ksylenów oraz (w przypadku procesu pod zwiększonym ciśnieniem wodoru) reakcje uwodorniania i hydrodealkilowania węglowodorów aromatycznych. Prowadzenie procesu pod zwiększonym ciśnieniem wodoru pozwala ograniczyć tworzenie się koksu, a tym samym zwiększyć okres pracy katalizatora pomiędzy regeneracjami.

Do praktyki przemysłowej wprowadzono dotychczas tylko jeden proces dysproporcjonowania i transalkilowania węglowodorów aromatycznych, prowadzonym pod zwiększonym ciśnieniem wodoru. Jest to

proces Tatoray (firma Toray Ind. Inc., Japonia) zastosowany w rafinerii Kawasaki w instalacji przerabiającej 70 tys. ton toluenu/r¹⁷. Proces prowadzi się w obecności katalizatora¹⁾, w temp. 400—450°C, pod ciśnieniem 3 MPa, przy szybkości objętościowej surowca ok. 1 h⁻¹ i z utrzymywaniem stosunku molowego wodoru : surowiec w granicach 6—10 : 1 (zawartość wodoru w cyrkulującym gazie jest nie mniejsza od 70% mol.)¹⁸. Instalacja w Kawasaki wytwarzać może produkt, w którym stosunek zawartości benzenu i ksylenów wynosi od 0,8 : 1 do 1 : 1. Zależy to przede wszystkim od zawartości węglowodorów aromatycznych C₉ (głównie trójmetylobenzenów) w surowcu. Na rys. VII.12 widać, że stosunek wyniesie 1 : 1, gdy zawartość węglowodorów C₉ w surowcu wynosi 4% mol. Maksymalną wydajność ksylenów osiąga się, gdy zawartość ta wynosi 50% mol.



Rys. VII.12. Zależność stosunku molowego ksyleny : benzen i zawartości ksylenów w produkcie trans-alkilowania od zawartości węglowodorów aromatycznych C₉ w surowcu

Procesy izomeryzacji, dysproporcjonowania i transalkilowania węglowodorów alkiloaromatycznych stworzyły nowe możliwości w technologii produkcji benzenu oraz o- i p-ksyleny.

5. UWODORNIE NIE BENZENU DO CYKLOHEKSANU

a. Znaczenie i metody produkcji cykloheksanu

Cykloheksan jest podstawowym surowcem w produkcji włókien poliamidowych. Ponadto wytwarza się z niego kwas adypinowy oraz wykorzy-

¹⁾ Składu katalizatora nie opublikowano. Jest to przypuszczalnie pozbawiony glinu zeolit typu modernitu¹.

stuje go jako rozpuszczalnik w produkcji polietylenu metodą niskociśnieniową.

W zakresie jakości szczególnie duże wymagania stawia się cykloheksanowi przeznaczonemu do produkcji włókien poliamidowych. Nie może on zawierać więcej niż 0,1% wag. benzenu i metylocyklopentanu oraz więcej niż 1 ppm (wag.) siarki. Tak małą zawartość siarki trudno jest uzyskać, uwodorniając bardziej zanieczyszczony benzen pochodzenia koksochemicznego. Konieczne jest wtedy zastosowanie odpowiednio zastrzonych parametrów uwodornienia.

Uwodornienie benzenu jest obecnie najważniejszą i powszechnie stosowaną technologią produkcji cykloheksanu. Tylko niekiedy opłaca się wydzielenie tego węglowodoru zawartego naturalnie we frakcjach benzynowych.

Uwodornienie benzenu do cykloheksanu jest procesem dobrze opanowanym, przebiegającym w obecności odpowiednio selektywnych katalizatorów z prawie stechiometryczną wydajnością, bez tworzenia się produktów ubocznych. Otrzymywany cykloheksan jest bardzo czysty. Dzięki możliwościom doboru parametrów procesu można czystość tę osiągać także i wtedy gdy surowiec (benzen) jest gorszej jakości.

b. Procesy uwodornienia benzenu

Uwodornienie benzenu do cykloheksanu jest procesem silnie egzotermicznym (2682 kJ/kg). W projektowaniu instalacji przemysłowych jednym z najważniejszych problemów jest zatem wybór technologii odprowadzania ciepła reakcji. Podstawowe parametry procesu (ciśnienie, temperaturę) dobiera się w zależności od zawartości związków siarki w surowcu (benzenie). Jeśli benzen praktycznie nie zawiera siarki (< 0,01% wag.), to można go uwodorniać wobec tzw. katalizatorów niskotemperaturowych (niklowych lub platynowych) i pod niskim ciśnieniem cząstkowym wodoru. Jeśli benzen jest bardziej zsiarczony, to można prowadzić jego uwodornienie bez wstępnego hydroodsiarczania, jednak wówczas konieczne jest prowadzenie procesu w wyższej temperaturze, pod wyższym ciśnieniem i w obecności katalizatorów odpornych na zatrucie siarką (np. siareczków wolframu i niklu).

W instalacjach przemysłowych uwodornienie benzenu prowadzi się w fazie ciekłej lub gazowej. Proces uwodornienia w fazie ciekłej prowadzi się w temp. 200°C, pod ciśnieniem ok. 4 MPa, zwykle wobec katalizatora niklowego (nikiel Raneya) w dwóch szeregowo pracujących reaktorach. Ciepło reakcji odprowadza się dzięki odparowywaniu części mieszaniny reakcyjnej oraz recyrkulującego surowego cykloheksanu.

Uwodornienie benzenu w fazie gazowej prowadzi się praktycznie w izotermicznych warunkach w reaktorach rurowych. Stosuje się katalizator niklowy, ciśnienie 3,5 MPa, temp. 160–190°C, szybkość objętościo-

wą 0,4—0,9 h⁻¹ oraz stosunek molowy wodór: benzen od 6 : 1 do 12 : 1¹⁹.

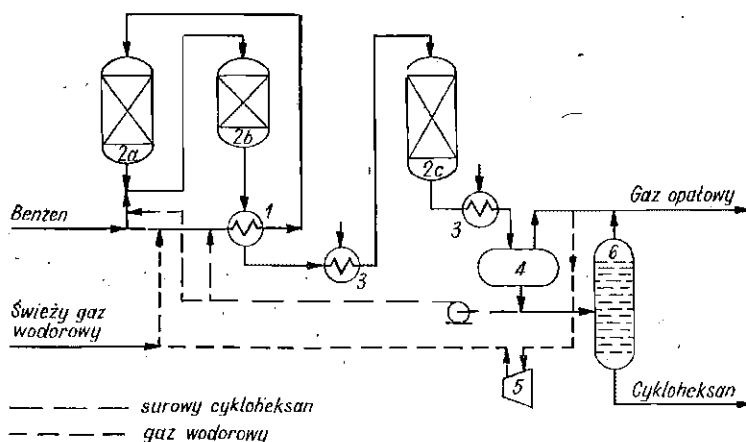
Uwodornienie benzenu można również prowadzić w fazie mieszanej. Stosuje się wtedy tzw. reaktor adiabatywny pracujący w temperaturze ok. 300°C i pod ciśnieniem ok. 3,5 MPa. Temperaturę reguluje się wprowadzeniem do surowca części strumienia surowego cykloheksanu. Proces prowadzi się z zastosowaniem objętościowej szybkości wprowadzania benzenu 1—3 h⁻¹ oraz krotności cyrkulacji gazu wodorowego ok. 300 m³/m³ C₆H₆.

Z wymienionych procesów najbardziej ekonomiczne jest uwodornienie w fazie ciekłej. Instalacja przemysłowa ma wtedy prosty schemat i stosunkowo małe gabaryty aparatury. Wskaźniki technologiczne procesu są następujące (zużycie na 1 t cykloheksanu)^{20,21}: pary 261 kg, energii elektrycznej 15 kWh, wody 25 m³, gazu wodorowego 850 m³, katalizatora 0,15 kg.

W przypadku uwodornienia benzenu zawierającego dużo związków siarki i azotu stosuje się katalizatory odporne na zatrucie siarką (np. siarczki wolframu i niklu), zapewniające zadowalającą selektywność i szybkość uwodornienia w temp. 300—400°C i pod ciśnieniem ponad 10 MPa.

Uwodornienie benzenu metodą Houdry

Przykładowo omówiona zostanie technologia produkcji cykloheksanu metodą Houdry^{22,23}. Uproszczony schemat instalacji przemysłowej przedstawiono na rys. VII.13. Mieszaninę zawierającą 20—35% wag. benzenu oraz wodór i nieco zawracanego cykloheksanu ogrzewa się w podgrzewaczu 1 do temp. 135—190°C i wprowadza do pierwszego reaktora 2a. W wyniku egzotermiczności reakcji mieszanina opuszczająca ten reaktor ma temp.



Rys. VII.13. Uproszczony schemat instalacji uwodornienia benzenu do cykloheksanu (proces Houdry)¹³
 1 — wymiennik ciepła (podgrzewacz surowca), 2 — reaktory, 3 — chłodnice, 4 — separator, 5 — sprężarka, 6 — kolumna stabilizacyjna

218—251°C. Wprowadza się do niej recykl surowego cykloheksanu oraz drugą część strumienia surowca. Powoduje to obniżenie temperatury mieszaniny przed reaktorem 2b do 135—190°C. Temperaturę tę reguluje się ilością wprowadzanych strumieni. Zależy ona również od aktywności katalizatora w reaktorach 2a i 2b (reaktor 2b zawiera znacznie mniej katalizatora niż reaktor 2a). Po reaktorze 2b do cykloheksanu uwodornione jest już 40—60% benzenu. Po ochłodzeniu w wymienniku 1 mieszaninę z reaktora 2b kieruje się do ostatniego reaktora 2c, w którym znajduje się najwięcej katalizatora (około połowy ilości załadowanej do wszystkich trzech reaktorów). W reaktorze tym następuje uwodornienie reszty benzenu.

W procesie następuje praktycznie stechiometryczne uwodornienie benzenu wprowadzonego do instalacji (otrzymuje się 1,22 m³ cykloheksanu z 1 m³ benzenu). Po oddzieleniu cykloheksanu od produktów gazowych (aparaty 5 i 6), część jego zawraca się do strumieni surowca wprowadzanych do reaktorów 2a i 2b. Stosuje się również cyrkulację gazu wodorowego.

Otrzymywany cykloheksan jest bardzo czysty (> 99,9% wag., C₆H₁₂, temp. krystalizacji > 6,4°C, temp. wrzenia 80,5—80,8°C, zawartość benzenu < 10 ppm wag., zawartość siarki < 0,1 ppm wag.)^{16,17}. Nadaje się on w pełni jako surowiec do produkcji włókien poliamidowych.

6. HYDROPIROLIZA

Światowe zużycie etylenu wynosi obecnie ok. 28 mln t/r i wzrasta o 10—12% rocznie. Biorąc pod uwagę wzrost cen ropy i wielkość zapotrzebowania na benzyny, można się spodziewać, że w strukturze zużycia surowców pirolizy coraz większą rolę zaczną odgrywać olej napędowy. Piroliza tego surowca (lub jego mieszanin z benzyną) w wielkich wytwórniach etylenu nastrocza znane trudności technologiczne. Sposobu ich rozwiązania szuka się m.in. w nowych wariantach procesu pirolizy. Do najbardziej interesujących należy zaliczyć proces hydropirolizy opracowany wspólnie przez francuskie firmy Naphtachimie, Pierrefitte Auby i Heurtey^{24,25}. Proces ten jest sprawdzany w instalacji pilotowej w rafinerii Lavéra. Zastosowanie wysokiej temperatury (800—900°C) powoduje, że intensywność krakowania składników surowca jest bardzo duża. Dzięki krótkiemu czasowi reagowania (0,1s wobec 0,3s w typowym procesie pirolizy) można uzyskać duże stężenie olefin w mieszaninie poreakcyjnej. Jest to możliwe pomimo prowadzenia procesu z nadmiarem wodoru i pod ciśnieniem ok. 2 MPa. Rola wodoru w procesie hydropirolizy jest bardzo istotna z następujących względów²⁴: 1) uczestniczy on aktywnie w zapoczątkowaniu reakcji krakowania; 2) utrudnia tworzenie się produktów ciężkich, ogranicza powstawanie koksu; 3) uczestnicząc w reakcjach

uzupełnia on niedobór wodoru w surowcach, co umożliwia przeróbkę surowców ciężkich, w których stosunek H : C jest zbyt mały.

Prowadzenie procesu pirolizy w obecności wodoru pozwala ponadto na łatwiejsze kontrolowanie i utrzymywanie temperatury w strefie reakcji. Reakcje uwodornienia są bowiem egzotermiczne i elastyczność sterowania parametrami hydropirolizy jest większa dzięki możliwościom oddziaływania na przebieg tych reakcji odpowiednimi zmianami czasu reagowania, ciśnienia oraz nadmiaru wodoru.

Proces hydropirolizy jest nowością technologiczną. Trudno się spodziewać w najbliższych latach jego zastosowania na szerszą skalę przemysłową. Niemniej jednak w dalszej przyszłości może on uzyskać pewne znaczenie.

LITERATURA

1. Сулимов А. Д.: Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. Москва. Химия 1975.
2. Черный И. Р.: Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. Москва. Химия 1973.
3. Орочко Д. У., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н.: Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Москва. Химия 1971.
4. Ockerbloom N. E.: *Hydrocarbon Process.*, 51, 11, 117—124 (1972).
5. *Look Japan*, 17, 194, 17 (1972).
6. Masamune S., Kawatani T.: *Hydrocarbon Process.*, 47, 12, 111—117 (1968).
7. *Hydrocarbon Process.*, 56, 9, 156 (1976).
8. *Hydrocarbon Process.*, 42, 3, 121—124 (1963); 45, 2, 137—142 (1966) oraz *Europ. Chem. News*, 16, 399, 102—106 (1969).
9. Polaczek J., John I.: *Przem. Chem.*, 50, 3, 484—486 (1971).
10. Asselin G. F., Erickson R. A.: *Chem. Eng. Progr.*, 58, 4, (1962).
11. Ballard H. D.: *Advances in Petroleum Chem. a. Ref.*, 10, 219—273. New York—London. Interscience Publ. 1965.
12. *Hydrocarbon Process.*, 45, 3, 149 (1966); 46, 11, 184—188 (1967).
13. Tedder J. M., Nechvatal A., Jubb A. H.: Basic organic chemistry (part 5: Industrial products). London J. Wiley 1975.
14. Morrison J.: *Oil a. Gas Int.*, 11, 2, 69—74 (1971).
15. Ockerbloom N. E.: *Hydrocarbon Process.*, 50, 10, 101—103 (1971).
16. *Hydrocarbon Process.*, 52, 11, 197 (1973).
17. *Hydrocarbon Process.*, 48, 11, 155 (1969).
18. Iwamura T., Otani S., Sato M.: *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 13, 116—112 (1971).
19. Masamune S. i in.: *Hydrocarbon Process.*, 45, 2, 155 (1966) oraz 47, 12, 111 (1968).
20. Heines H. W.: *Ind. Eng. Chem.*, 54, 7, 23 (1962).
21. *Chem. Eng. Progr.*, 60, 9, 43 (1964).
22. *Europe Oil*, 10 (1969).
23. Materiały Firmy Air Prod. Houdry Div. (USA).
24. Chahvekilian E., Duman R.: *Inform. Chim.*, 144, 157—159 (1975).
25. Muller R. G.: *Inform. Chim.*, 159, 185—190 (1976).

VIII. Źródła i produkcja wodoru w rafineriach ropy naftowej

1. WPROWADZENIE

a. Zapotrzebowanie na wodór w przemyśle rafineryjnym

Procesy wodorowe są coraz szerzej stosowane w technologii przerobu ropy naftowej. Z tego względu przemysł rafineryjno-petrochemiczny od lat sześćdziesiątych zaczął być liczącym się istotnie użytkownikiem wodoru, a obecnie (tj. w latach 1975—1980) zużywa się w tym przemyśle ok. 50% globalnej produkcji tego gazu. Jest to przeszło dwa razy więcej, niż wynosi zużycie wodoru jako surowca w syntezie amoniaku (tabl. VIII.1).

Dużą część zapotrzebowania na wodór przemysł rafineryjny pokrywa z własnych instalacji pracujących w schematach przeróbki ropy,

Tablica VIII.1. Światowa produkcja i bilans zużycia wodoru w latach 1960-1980^{1,2}

Wyszczególnienie	Lata			
	1960	1970	1975	1980
Główna produkcja wodoru, mln t/r	4,6	22,0	34,0	45,5
w tym:				
kraje socjalistyczne	0,6	2,7	4,2	6,2
ZSRR	0,5	2,4	3,7	5,8
Europa zachodnia	1,0	5,0	7,7	8,5
USA	1,5	6,2	7,4	9,0
Japonia	0,4	1,7	2,6	4,0
pozostałe kraje	0,6	4,0	8,4	12,0
Zużycie wodoru (w procentach od produkcji globalnej):				
— w produkcji amoniaku	58,5	45,0	33,4	25,9
— w produkcji metanolu	10,6	8,0	5,0	3,5
— w przemyśle rafineryjnym	24,3	32,4	47,9	55,6
— w innych przemysłach	6,9	14,6	13,8	15,0

a w szczególności dzięki wykorzystaniu jako źródła wodoru gazu odłotowego z procesu reformingu benzyn. Gaz ten zawiera 70—93% obj. wodoru (najczęściej 80—90% obj.) i może być bezpośrednio stosowany w wielu procesach wodorowych. Jeszcze w początkach lat 60-tych gaz z procesu reformingu wystarczał całkowicie na pokrycie zapotrzebowania przemysłu rafineryjnego na wodór. Wykorzystanie wodoru z procesu reformingu nie przekraczało w tym okresie 30%. W roku 1970 stopień wykorzystania gazu wodorowego z procesu reformingu wzrósł do ponad 50%, co wystarczało na pokrycie 80% potrzeb przemysłu rafineryjnego. Pozostałe 20% (ok. 1,7 mln t/r) wytwarzano w wytwórniach wodoru. Moc przerobowa instalacji reformingu w 1980 r. będzie przeszło dwukrotnie większa niż w 1970 r. Gaz wodorowy z tych instalacji będzie wykorzystany w 90%. Wystarczy to jednak tylko na pokrycie nie więcej niż 60% potrzeb przemysłu rafineryjnego. Resztę niezbędnego wodoru (ok. 10 mln t/r) będzie się wytwarzać w odrębnych wytwórniach wodoru pracujących w rafineriach lub na rzecz rafinerii.

Znaczną rezerwę wodoru zawierają niektóre strumienie gazów odbieranych z instalacji produkcyjnych zakładów rafineryjno-petrochemicznych. Zawierają one 30—80% obj. H_2 . Do strumieni tych zalicza się przede wszystkim gazy popirolityczne, gazy odłotowe z instalacji realizujących procesy wodorowe, gazy odłotowe z procesu krakingu katalitycznego i in. Pełniejsze wykorzystanie wodoru zawartego w tych gazach pozwala zawsze istotnie poprawić bilans wodoru w rafinerii.

Wielkość zapotrzebowania rafinerii na wodór zależy przede wszystkim od mocy przerobowej instalacji realizujących procesy wodorowe oraz od rodzaju tych procesów. Ogólne informacje w zakresie zużycia wodoru w różnych procesach rafineryjnych podano w tabl. I.3 (w $m^3 H_2$ /tonę przerabianego surowca), natomiast dane dotyczące zużycia wodoru w reakcjach chemicznych przebiegających podczas tych procesów podano w tabl. I.4.

Podstawowe strumienie wodoru dostępnego w rafineriach bez specjalnej produkcji pochodzą z instalacji reformingu benzyn. Jeśli w instalacjach tych stosowana jest przestarzała (klasyczna) technologia, to uzyskuje się w nich tylko 100 $m^3 H_2$ /t przerabianej benzyny. W nowocześniejszych instalacjach stosuje się udoskonalone katalizatory i nowe sposoby ich regenerowania. Umożliwia to zastosowanie parametrów procesu zapewniających uzyskanie znacznie większych wydajności węglowodorów aromatycznych i wodoru (do 200 $m^3 H_2$ /t benzyny). Zagadnienia te szerzej omówiono w p. 2.

Jak wspomniano, dodatkowym źródłem wodoru mogą być gazy rafineryjne odbierane z innych instalacji pracujących w schemacie technologicznym zakładów rafineryjno-petrochemicznych. W procesie pirolizy etylenowej uzyskuje się np. wydajność wodoru wynoszącą 50—80 $m^3 H_2$ /t surowca, a w procesie krakingu katalitycznego — ok. 5 $m^3 H_2$ /t.

Gazy odlotowe z instalacji realizujących różne procesy zawierają zwykle 70—85% wodoru. (tabl. VIII.2). Mając dane co do wielkości i składu strumieni gazów wodorowych odbieranych z różnych instalacji (w szczególności z reformingu), łatwo można zestawić „część przychodową” bilansu wodoru w każdej konkretnej rafinerii przerabiającej określoną ropę. Rozpatrując różne warianty schematów technologicznych rafinerii, można ogólnie stwierdzić, że wodoru z instalacji reformingu wystarcza

Tablica VIII.2. Przykładowe składy różnych gazów wodorowych wykorzystywanych w rafinerijnych procesach wodorowych

Źródło gazu wodorowego	Zawartość, % obj.					
	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO+CO ₂ , 10 ⁻¹ % obj.
Wytwórnia wodoru (konwersja węglowodorów z parą wodną)	96,0	4,0	—	—	—	10
Instalacja reformingu benzyn z destylacji zachowawczej	78—85	8—9	3,5— —5,4	1,7— —4,5	0,8—2,4 ¹⁾	—
Instalacja pirolizy						
frakcja H ₂ —CH ₄	76	24	0,3	—	—	5
jw. po usunięciu części CH ₄	95	5	—	—	—	5
Instalacja hydrotorafinacji oleju napędowego (gaz wydmuchowy)	74,0	24,0	1,2	0,2	0,6	—
Instalacja hydrodealkilowania toluenu (gaz wydmuchowy)	57	28,8	13,5	0,13	0,02	—

¹⁾ Gaz ten może również zawierać do 1% pentanu i węglowodorów cięższych.

²⁾ Gaz ten może zawierać do 0,2% toluenu.

tylko wtedy, gdy w schemacie przewiduje się jedynie hydrotorafinację surowca dla tej instalacji oraz lekkich frakcji paliwowych (nafty, oleju napędowego) i destylatów próżniowych. Wprowadzenie do schematu bardziej wodorochłonnych procesów (hydroodsiarczania pozostałości ropnych czy hydrokrakingu destylatów) powoduje od razu duży niedobór wodoru. W takim przypadku wodór z procesu reformingu może bowiem pokryć zaledwie 20—25% zapotrzebowania rafinerii. Konieczne jest zatem uruchomienie dużej wytwórni wodoru produkującej brakujące ilości tego gazu.

Problem deficytu wodoru nie istnieje w przypadku zakładów petrochemicznych nie powiązanych z rafinerią i opierających swą produkcję wyłącznie na eksploatacji dużej instalacji pirolizy etylenowej i kompleksu związanych z nią instalacji przerobczych. Podczas pirolizy wytwarza się bowiem 0,6—1,2% wag. H₂/t surowca. Wodór ten wydzielają się z gazów popirolitycznych. Wystarcza on w zupełności na potrzeby hydrotorafinacji benzyn popirolitycznych, hydrodealkilowania (Pyrotol), uwodornienia benzenu do cykloheksanu oraz innych procesów wodorowych stosowanych w schematach rafinacji i przeróbki gazowych oraz ciekłych produktów pirolizy.

b. Jakość gazu wodorowego z punktu widzenia potrzeb rafineryjnych procesów wodorowych

Wartość ciśnienia cząstkowego wodoru potrzebną w określonym procesie wodorowym utrzymuje się, wprowadzając do instalacji gaz bogaty w wodór. Strumień ten uzupełnia niedobór wodoru w cyrkulującym gazie wodorowym lub stanowi jedyne źródło wodoru dla procesu, jeśli instalacja pracuje z otwartym (jednokrotnym) przepływem gazu (rys. IV.4a).

Im wyższe ciśnienie cząstkowe wodoru jest potrzebne w procesie, tym większe powinno być stężenie wodoru w świeżym gazie wodorowym doprowadzonym do instalacji. W przypadku hydrorafinacji oleju napędowego wystarcza np. stosowanie gazu z reformingu, zawierającego 75—85% H_2 (więcej wodoru potrzeba, gdy olej nie pochodzi z destylacji zachowawczej, lecz z procesów rozkładowych). W procesie hydrokrakingu destylatów, prowadzonym pod ciśnieniem 10—15 MPa, konieczne jest natomiast stosowanie gazu zawierającego nie mniej niż 95% H_2 . Wynika to z faktu, że w procesie tym wytwarza się dużo metanu i trzeba obniżyć stosunek metanu do wodoru w gazie cyrkulującym, aby zbytnio nie wzrastało ciśnienie całkowite. Wykorzystując więc w procesie hydrokrakingu gaz wodorowy z instalacji reformingu lub inne gazy rafineryjne charakteryzujące się mniejszą zawartością wodoru, trzeba byłoby zatem pogodzić się z dużymi stratami wodoru. W tym przypadku odprowadza się bowiem z wydmuchem znaczną jego ilość, równą około połowie ilości zużywanej w procesie na reakcje chemiczne. Stosując gaz zawierający 95% H_2 , można dwukrotnie zmniejszyć objętość gazu wydmuchowego, a trzykrotnie przy użyciu gazu zawierającego 99% obj. wodoru³.

W tablicy VIII.2 podano przykładowo składy różnych gazów wodorowych wykorzystywanych w rafineryjnych procesach wodorowych. Przykładowe informacje o zależności zużycia gazu wodorowego od jego składu i ciśnienia procesu podano w tabl. VIII.3, dla przypadku hydrokrakingu destylatu próżniowego. Na rys. I.2 przedstawiono uprzednio zależność zużycia wodoru w różnych procesach od jego stężenia w świeżym gazie wodorowym.

Bogate w wodór gazy wodorowe uzyskiwane w procesie reformingu lub przez rozdzielanie innych gazów rafineryjnych są zanieczyszczone przede wszystkim lekkimi węglowodorami (głównie metanem), które są składnikami obojętnymi. Gazy wodorowe produkowane w wytwórniach wodoru są natomiast zanieczyszczone azotem (do 15% obj.), parą wodną (do 0,3 g/m³), dwutlenkiem węgla (do 1% obj.), tlenkiem węgla i tlenem (do 0,3% obj.). W śladowych ilościach mogą też występować siarkowodor, amoniak, tlenki azotu i cyjanowodor. W odniesieniu do większości procesów wodorowych, azot, para wodna i dwutlenek węgla są składni-

Tablica VIII.3. Zależność zużycia gazu wodorowego w procesie hydrokrakingu destylatu próżniowego z DRW ($t_w = 350-500^\circ\text{C}$, gęstość $0,88-0,89 \text{ g/cm}^3$) od jakości tego gazu i ciśnienia procesu

Zużycie gazu wodorowego m^3/m^3	Hydrokraking pod ciśnieniem					
	5 MPa		10 MPa		15 MPa	
	I ¹⁾	II ²⁾	I	II	I	II
Sumaryczne zużycie	124	164	179	238	408	523
w tym:						
na reakcje chemiczne	90	90	120	120	325	325
na wydmuch	31	71	53	112	66	181
straty (rozpuszczanie w hydrogenizacji, nieszczelności)	3	3	6	6	17	17
Procent gazu wydmuchowego w stosunku do wprowadzonego gazu wodorowego	25	43	30	47	16	35

¹⁾ I — gaz wodorowy z wytwórni wodoru (tabl. VIII.2)

²⁾ II — gaz wodorowy z instalacji reformingu (tabl. VIII.2)

kami obojętnymi, jeśli ich zawartość nie przekracza podanych wyżej wartości. Jedynie zawartość tlenku węgla wpływa na przebieg większości procesów wodorowych. W warunkach reakcji gaz ten ulega bowiem uwodornieniu z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. Ponadto reaguje on z niektórymi katalizatorami procesów wodorowych (np. z niklowymi), tworząc karbonylki dezaktywujące katalizator. Gdy stosuje się takie katalizatory, konieczne staje się zastrzeżenie wymagań i ograniczenie zawartości CO w gazie wodorowym do 0,002% obj.

W każdym przypadku zawartość wymienionych zanieczyszczeń jest niekorzystna, gdyż obniża ciśnienie cząstkowe wodoru i zwiększa jego zużycie ze względu na reakcję uwodornienia dwutlenku węgla do metanu, czy tlenu do wody.

c. Metody wydzielania oraz wytwarzania wodoru, stosowane w rafineriach

Wodór (gaz wodorowy bogaty w H_2) uzyskuje się w rafineriach z dwóch źródeł: 1) ze strumieni różnych gazów rafineryjnych, 2) z wytwórni wodoru (specjalna produkcja).

Największe znaczenie ma gaz z procesu reformingu, który stanowi najtańsze źródło wodoru w rafinerii. Wykorzystuje się również inne gazy rafineryjne zaw. $> 30\%$ obj. H_2 . Koszt wydzielania z tych gazów wodoru do dużej czystości jest zwykle ponad dziesięciokrotnie niższy od kosztów wytworzenia wodoru w specjalnych wytwórniach. Potraktowanie rafineryjnych gazów technologicznych jako źródła wodoru umożliwia znaczną intensyfikację realizacji procesów wodorowych bez konieczności budowy wytwórni wodoru. Racjonalnie wykorzystując wodór zawarty w gazie reformingowym oraz w innych gazach rafineryjnych, można pokryć zapotrzebowanie na wodór związane nie tylko z procesami hydrorafinacji destylatów, lecz także z procesami hydroodsierczania po-

zostałości ropnych. Technologie wydzielania wodoru z mieszanin gazowych są opanowane i ich zastosowanie w rafinerii nie nastęrcza większych trudności, choć niewątpliwie wymaga uwzględnienia wyników rachunku ekonomicznego. Ponadto można stwierdzić, że tylko w nielicznych rafineriach wykorzystanie wodoru zawartego w gazach rafineryjnych można uznać za należyte.

Jeśli wykorzystanie własnych źródeł wodoru jest w rafinerii właściwe, to konieczność budowy wytwórni wodoru powstaje jedynie w przypadku wprowadzenia lub znacznej intensyfikacji procesów wodorowych, a szczególnie wówczas gdy zastosowano proces hydrokrakingu.

W tablicy VIII.4 zestawiono stosowane w rafineriach oraz inne metody wydzielania i otrzymywania wodoru. Metody te podzielono na trzy grupy. Pierwszą obejmuje sposoby uzyskiwania wodoru z własnych źródeł rafinerii, druga grupuje sposoby produkcji wodoru stosowane na skalę wielkoprzemysłową, a trzecia grupa obejmuje metody, które nie są stosowane na skalę techniczną bądź z uwagi na niekorzystne wskaźniki ekonomiczne, bądź ze względu na brak pełnego opanowania technologii w skali przemysłowej. Metody te mogą jednak znaleźć zastosowanie w przyszłości.

Tablica VIII.4. Metody otrzymywania (wydzielania lub produkcji) wodoru

Metoda otrzymywania	Surowce i reagenty
1. Uzyskiwanie wodoru z własnych źródeł rafinerii	
Odbieranie gazu wodorowego z procesu reformingu benzyn	
Wydzielanie wodoru z gazów rafineryjnych	rafineryjne gazy technologiczne o zawartości 30—80% H_2
2. Produkcja wodoru na skalę wielkoprzemysłową	
Katalityczna konwersja metanu z parą wodną	gaz ziemny, suche gazy rafineryjne, woda
Katalityczna konwersja węglowodorów lekkich z parą wodną	gazy węglowodorowe, frakcje benzynowe, woda
Zgazowanie węglowodorów ciężkich parą wodną i tlenem	ciężkie destylaty, pozostałości ropne, tlen, woda
3. Procesy mało rozpowszechnione lub przyszłościowe	
Zgazowanie węgla	węgiel, tlen, woda
Rozkład termiczny węglowodorów	gazy węglowodorowe, frakcje benzynowe
Metody termochemiczne	woda, reagenty chemiczne
Elektroliza wody	woda

Wśród stosowanych obecnie metod wytwarzania wodoru najbardziej powszechną i najtańszą jest katalityczna konwersja lekkich węglowodorów z parą wodną. W przeważającej liczbie wytwórni wodoru pra-

cujących w rafineriach z zastosowaniem tej technologii surowcem wyjściowym jest wysokometanowy gaz ziemny. Znacznie rzadziej przerabia się inne gazy węglowodorowe lub frakcje benzynowe. Koszt wytworzenia wodoru przez konwersję katalityczną cięższych węglowodorów jest bowiem o ok. 20% większy od kosztu wytworzenia wodoru przez konwersję metanu. O popularności metody katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną jako sposobu wytwarzania wodoru może świadczyć fakt, że w przemyśle rafineryjnym USA, w którym procesy wodorowe są powszechnie stosowane, 90% wodoru wytwarza się tą metodą (w tym 75% z gazu ziemnego).

Wodór z parowo-tlenowego zgazowania pozostałości ropnych jest o 30—50% droższy od wodoru z konwersji katalitycznej. Z tego względu zgazowanie nie znalazło dotychczas szerokiego zastosowania. W przemyśle rafineryjnym USA metodą tą wytwarza się np. tylko 6% wodoru. Jej zastosowanie jest jednak uzasadnione wszędzie tam, gdzie występuje deficyt gazu ziemnego jako źródła metanu. W przemyśle rafineryjnym metoda ta ma również tę zaletę, że wykorzystuje się pozostałość ropną, a więc produkt kłopotliwy, mniej wartościowy i dostępny w znacznych ilościach w każdej rafinerii. Technologia zgazowania pozostałości jako sposób otrzymywania wodoru jest bardziej złożona i trudniejsza w realizacji technicznej od technologii katalitycznej konwersji węglowodorów lekkich z parą wodną.

Zgazowanie węgla jako metoda wytwarzania wodoru nie jest dotychczas stosowana w przemyśle rafineryjnym. Przyczyną jest wyższy koszt wytwarzania wodoru z węgla oraz w wielu przypadkach konieczność dalekiego transportu węgla do rafinerii.

Koszt wytwarzania wodoru zarówno metodą konwersji katalitycznej, jak i zgazowania pozostałości ropnych zależy istotnie od mocy produkcyjnej wytwórni. Dlatego ekonomicznie uzasadniona jest budowa dużych wytwórni wodoru. Moc takiej wytwórni może jednak okazać się zbyt duża jak na potrzeby jednej rafinerii. Z tego względu korzystna jest budowa dużej instalacji wodorowej w pobliżu kilku zakładów rafineryjnych lub innych zakładów przemysłowych użytkujących wodór. Transport rurociągowy wytworzonego wodoru na niewielkie odległości i pod znacznym ciśnieniem nie jest zbyt kosztowny i nie przedstawia obecnie problemu technicznego. Centralną wytwórnię wodoru obsługującą znaczny obszar wybudowano np. w rejonie przemysłowym Houston w USA. W rejonie tym pracują w pobliżu siebie dwie wytwórnie wodoru o łącznej mocy 10 tys. t/r. Wytwarzany wodór przesyła się rurociągami do sześciu różnych odbiorców zlokalizowanych w promieniu kilkudziesięciu kilometrów. Metody polegające na termicznym rozkładzie węglowodorów oraz różne koncepcje metod termochemicznych, jakkolwiek obiecujące pod względem ekonomicznym, nie zostały dotychczas opanowane w skali technicznej. Metoda wytwarzania wodoru przez elek-

trolizę wody (technicznie prosta i w pełni opanowana) nie może być obecnie stosowana z uwagi na duże jednostkowe zużycie kosztownej energii elektrycznej.

2. POSTĘP TECHNOLOGICZNY W PROCESIE REFORMINGU KATALITYCZNEGO

a. Uwagi ogólne

Proces reformingu katalitycznego benzyn prowadzony na katalizatorach platynowych wprowadzono do przemysłu w 1949 r. pod nazwą *Platforming* (licencja firmy UOP). Obecnie reforming należy do najbardziej rozpowszechnionych procesów rafineryjnych. Całkowita (światowa) zdolność przerobowa instalacji reformingu ustępuje jedynie zdolności instalacji do atmosferycznej destylacji ropy. Wzrastała ona bowiem w minionym ćwierćwieczu bardzo szybko i osiągnęła w 1975 r. prawie 400 tys. t/dobę. Zainteresowanie ustawicznie doskonalonym procesem reformingu jest i będzie trwałe, a jego rola w schematach rafinerii coraz większa. Wynika to z faktu, że produktem tego procesu są wysokooktanowe komponenty benzyn silnikowych, węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksyleny) oraz bogaty w wodór gaz wodorowy. Tak się bowiem składa, że każdy z wymienionych produktów był dotychczas i będzie w latach osiemdziesiątych bardzo poszukiwany. Benzyny „naturalnie” wysokooktanowe m.in. z reformingu stają się ostatnio jeszcze bardziej potrzebne ze względu na odchodzenie od etylizowania, wynikające z coraz większych prawnych ograniczeń w zakresie dopuszczalnej zawartości ołowiu w benzynach handlowych (ochrona środowiska). Węglowodory aromatyczne są w coraz większych ilościach wykorzystywane w produkcji włókien sztucznych, a gaz wodorowy z reformingu poprawia rafinerijne bilanse wodoru, wykazujące coraz częściej niedobory wskutek wprowadzania do schematów rafinerii instalacji hydroodsiarczania, pozostałości i hydrokrakingu destylatów. Gaz wodorowy jest niekiedy nazywany produktem ubocznym reformingu. Jest to nieścisłe i mylące, gdyż w każdej nowoczesnej rafinerii gaz ten jest wartościowym półproduktem wykorzystywanym w różnych procesach wodorowych.

W ostatnim dziesięcioleciu w technologii katalitycznego reformingu nastąpił istotny postęp, dzięki któremu obecnie w instalacjach przemysłowych można uzyskiwać reformat o wyższej liczbie oktanowej i większej zawartości węglowodorów aromatycznych oraz większą i stałą w czasie wydajności gazu wodorowego. Jest to przede wszystkim efektem tego, że pod stosowanym obecnie niższym ciśnieniem równowaga reakcji odwodornienia naftenów i dehydrocyklizacji parafin przesuwają się w kierunku wodoru i węglowodorów aromatycznych. Ogólnie można

stwierdzić, że wymienione wyniki osiąga się, prowadząc reforming w wyższej temperaturze (w niektórych procesach zróżnicowanej w kolejnych reaktorach), pod niższym ciśnieniem i z zastosowaniem małej szybkości objętościowej wprowadzania surowca. Takie zaostrożenie warunków procesu przyspiesza zakoksowywanie katalizatora i skraca robocze cykle pracy instalacji. Z tego względu prowadzenie reformingu w ostrzejszych warunkach stało się możliwe dopiero dzięki wprowadzeniu nowych, bardziej selektywnych i żywotnych katalizatorów bi- i polimetalicznych. Zastosowanie tych katalizatorów w typowych instalacjach klasycznego reformingu dało wiele wymiernych korzyści, nie pozwoliło jednak na wykorzystanie ich wszystkich potencjalnych zalet. W tym celu stworzono nową generację instalacji technologicznych, w których stało się możliwe utrzymywanie niższego ciśnienia w reaktorach wypełnionych katalizatorami nowych typów.

Zagadnieniem postępu technologicznego w procesie reformingu katalitycznego poświęcono w tym rozdziale nieco miejsca, gdyż postęp ten okazał się niezwykle korzystny z punktu widzenia bilansów rafineryjnych produkcji wodoru. Problematyka ta nie była zresztą dotychczas naświetlana w polskich publikacjach książkowych. Jej krótkie omówienie napisano przy założeniu, że Czytelnikowi znane są podstawy chemizmu i klasycznej technologii reformingu, które były obszernie przedstawione w m.in. monografii S. Rašeeva i C. Jonesu⁴.

b. Wpływ wprowadzania katalizatorów bimetalicznych i polimetalicznych na technologię i wyniki procesu reformingu

Pod koniec lat sześćdziesiątych w laboratoriach badawczych kilku renomowanych firm (UOP⁵), Chevron, Exxon, IFP-Procatalyse) opracowano i wprowadzono następnie do instalacji przemysłowych nową generację katalizatorów reformingu — katalizatory bimetaliczne. Obok platyny zawierają one inne metale, które w zdecydowany sposób zmieniły ich własności. Rolę promotora najczęściej spełnia ren; jednak wiele firm sprawę tę otacza pełną tajemnicą, stwierdzając tylko, że promotorem jest ren. Przyjął się więc podział katalizatorów bimetalicznych na renowe (Pt-Re) i nierenowe (Pt-X). W ostatnich latach wprowadzono również do praktyki przemysłowej tzw. katalizatory polimetaliczne, które są jeszcze lepsze od bimetalicznych.

Poniżej wymieniono i przedstawiono na kilku rysunkach podstawowe zalety i wady typowego katalizatora bimetalicznego oraz dokonano porównania z klasycznym katalizatorem platynowym i w niektórych przypadkach także i z katalizatorem polimetalicznym. Stosując kataliza-

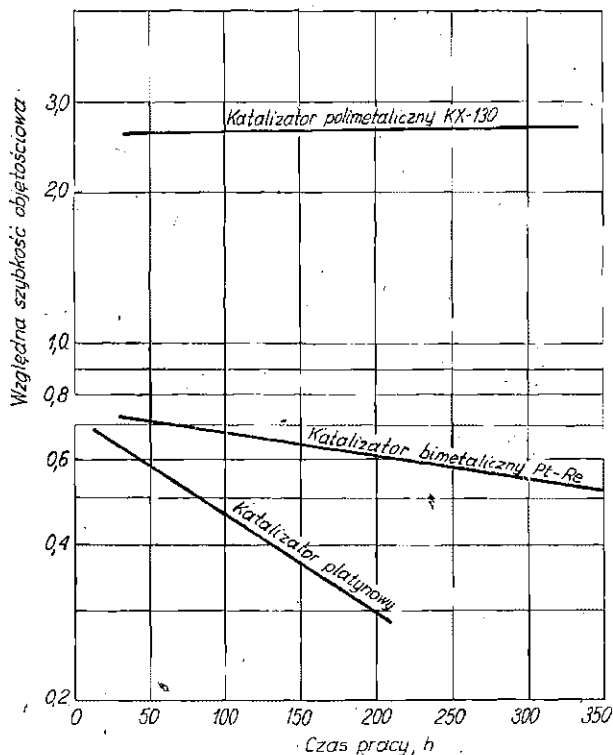
⁴ W tekście tego punktu oraz p.e wykorzystano za uprzejmą zgodą firmy UOP rysunki VIII. 4, 10 i 12 oraz inne informacje z materiałów z Konferencji UOP odbytej w marcu 1978 r.⁷

tor bimetaliczny (polimetaliczny) i prowadząc proces pod niższym ciśnieniem, osiąga się:

1) długotrwałe utrzymywanie aktywności katalizatora podczas pracy pod znacznie niższym ciśnieniem (1,05—2,1 MPa) — rys. VIII.1 i VIII.2;

2) większą wydajność i wyższe liczby oktanowe reformatu;

3) większe stężenie węglowodorów aromatycznych w reformacie — rys. VIII.3;



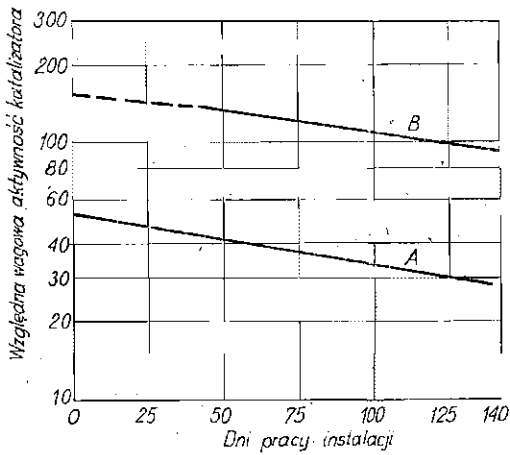
Rys. VIII.1. Konieczne zmiany szybkości objętościowej zasilania surowcem (miernik zmian aktywności katalizatora) w cyklu pracy różnych katalizatorów w pilotowej instalacji reformingu, przerabiającej benzynę z parafinowej ropy bliskowschodniej⁵
Reforming pod ciśnieniem 1,05 MPa, w temp. 500°C i z odbiorem reformatu o LOMB = 102,5 (bez dodatku czteroetylku)

4) dłuższe cykle międzyregeneracyjne i większą całkowitą żywotność katalizatora;

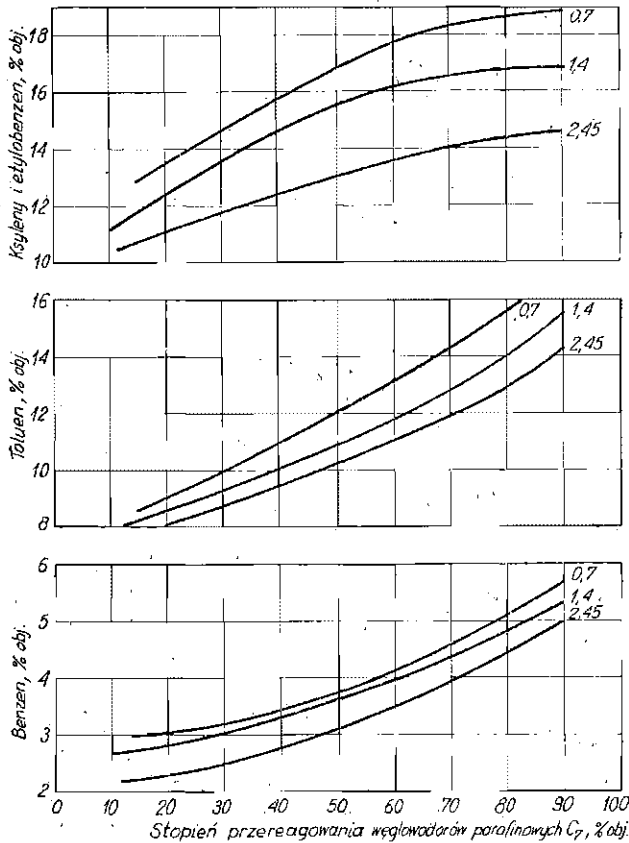
5) utrzymanie stosunkowo wysokiej aktywności katalizatora przy znacznym już stopniu jego zakoksowania;

6) możliwość uzyskania takiej samej liczby oktanowej przy zastosowaniu niższej temperatury w reaktorze — rys. VIII.4a;

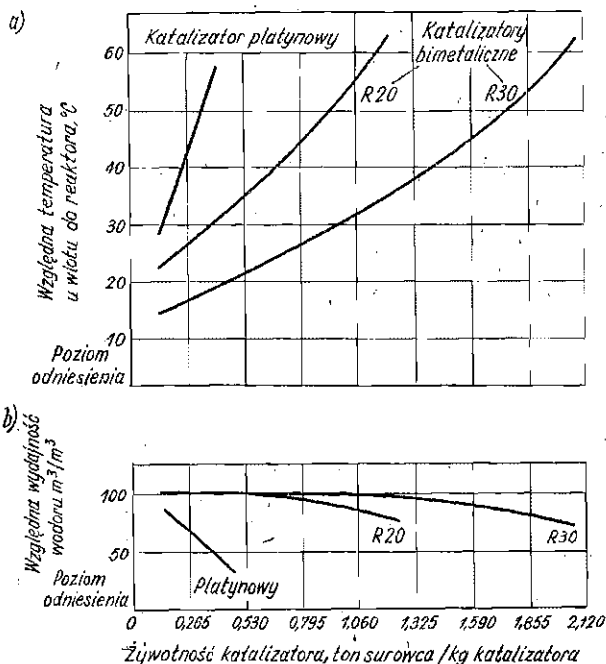
7) wyższą i stałą w czasie wydajności gazu wodorowego charakteryzującego się ponadto większą zawartością wodoru — rys. VIII.4b;



Rys. VIII.2. Zmiany aktywności katalizatorów podczas pracy przemysłowej instalacji Powerforming⁵ A — obecnie stosowany katalizator polimetaliczny KX 130 (reforming w średniej temp. 490°C, stosunek wodór : surowiec równy 5, wytwarzany reformat : LOMB = 102); B — uprzedni katalizator platynowy (temperatura średnia 475°C, stosunek wodór : surowiec równy 9, wytwarzany reformat : LOMB = 96)



Rys. VIII.3. Wpływ ciśnienia (MPa, wartości przy krzywych) na wydajność węglowodorów aromatycznych (% obj. w stosunku do surowca) w procesie reformingu benzyny 55 — 155°C z ropy arabskiej⁶



Rys. VIII.4. Wyniki testowego porównania katalizatora platynowego z bimetalicznymi katalizatorami UOP. Test w pilotowej instalacji reformingu niskociśnieniowego (0,88 MPa) przerabiającej benzynę C_7 — 180°C z amerykańskiej ropy Midcontinent na reformat o LOMB = 100 (bez dodatku czterotylku)?

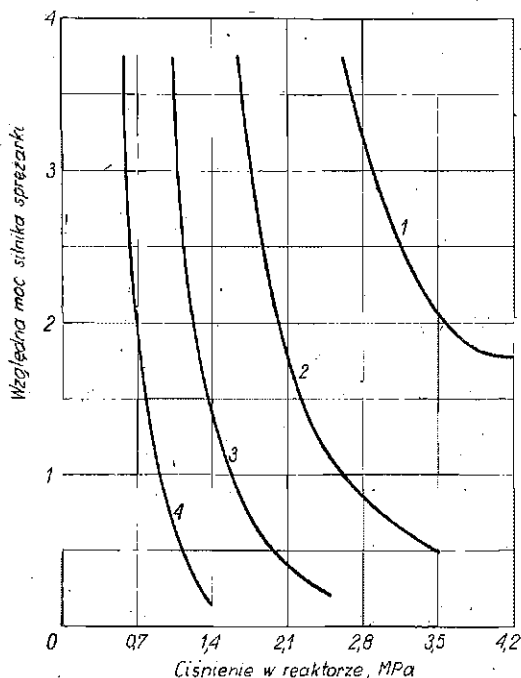
8) możliwość pracy instalacji z zastosowaniem mniejszej wartości stosunku molowego wodoru: surowiec, tzn. ze zmniejszonym zużyciem energii na napęd silnika sprężarki gazu obiegowego — rys. VIII.5;

9) możliwość pracy instalacji z większą objętościową szybkością zasilania surowcem, tj. możliwość zmniejszenia wielkości wsadów katalizatora do reaktorów.

Katalizatory bimetaliczne już obecnie są szeroko stosowane. Przyszłość należy zapewne do katalizatorów polimetalicznych. Mówiąc o wielkich zaletach katalizatorów bi- i polimetalicznych trzeba również wspomnieć o ich najważniejszych wadach, do których należy zaliczyć: 1) konieczność szczególnie dokładnego odsiarczenia, odazotowania i odwodnienia surowca reformingu; 2) konieczność ciągłego chlorowania katalizatorów.

Zastosowanie katalizatora zawierającego obok platyny inny metal (lub kilka metali) odgrywający rolę promotora (np. reu) powoduje następujące skutki:

1. Wzrasta selektywność zachodzących reakcji, co przejawia się przede wszystkim w wydatnym ograniczeniu reakcji hydrokrakowania powodujących powstawanie gazów suchych (C_1 — C_2) oraz w zahamowaniu



Rys. VIII.5. Zależność mocy silnika sprężarki obiegowego gazu wodorowego od ciśnienia i typu katalizatora procesu reformingu benzyny z ropy arabskiej (reformatu o LOMB = 98 bez czterocyliku)⁶

1 — katalizator 0,6% Pt, proces wysokociśnieniowy, 2 — katalizator Pt-Re, proces wysokociśnieniowy, 3 — katalizator Pt-Re w instalacji pracującej pod ciśnieniem 1,4 MPa, 4 — katalizator Pt-Re, ciśnienie 0,8 MPa

procesów tworzenia się koksu. Dzięki temu w obecności katalizatorów bi- i polimetalicznych można prowadzić proces reformingu pod znacznie niższym ciśnieniem (1,0—1,5 MPa wobec 3,5 MPa w klasycznym platformingu) oraz w wyższej temperaturze i z utrzymywaniem mniejszej niż w platformingu wartości stosunku wodór: węglowodory.

2. Znacznie wzrasta odporność katalizatora na dezaktywację osadzającym się koksem. Najlepsze katalizatory platynowe wymagały regeneracji, gdy zawartość osadzonego na nich koksu przekroczyła 10—20%. Katalizatory bi- i polimetaliczne wymagają jej dopiero wówczas, gdy zawartość ta przekroczy 20%.

3. Znacznie wzrosła odporność katalizatora na działanie wysokiej temperatury. Klasyczny katalizator platynowy znosił kilkanaście regeneracji, przy czym czasokresy pomiędzy nimi były jednak coraz krótsze, a aktywność początkowa po regeneracji — coraz mniejsza. Nowe katalizatory znoszą bez uszczerbku dla aktywności setki regeneracji, co pozwoliło stworzyć zupełnie nową generację instalacji technologicznych pracujących z zastosowaniem cyklicznej lub ciągłej regeneracji katalizatora.

Pierwsze próby przemysłowego zastosowania katalizatorów bimetalicznych podjęto w klasycznych instalacjach reformingu, poddając przy tym technologię ich pracy potrzebnym modyfikacjom polegającym przede wszystkim na:

- 1) obniżeniu zawartości siarki w surowcu do < 1 ppm,
- 2) obniżeniu zawartości wody w surowcu do 4—10 ppm,
- 3) zainstalowaniu układu umożliwiającego ciągły dostrzyk czynnika chlorującego katalizator,
- 4) obniżeniu ciśnienia w układzie reaktory — separator na tyle, na ile pozwoliły na to już zainstalowane urządzenia (piece, wymienniki ciepła, sprężarki),
- 5) chemicznym oczyszczeniu z rdzy i siarczków rur i wymienników ciepła.

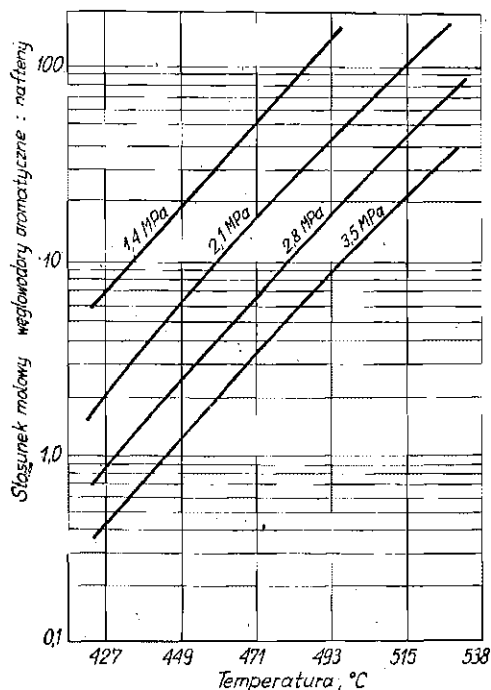
Dzięki tym modyfikacjom umożliwiono zastosowanie nowych katalizatorów w klasycznych instalacjach reformingu, co pozwoliło przedłużyć żywotność katalizatora oraz uzyskiwać większą i stałą w czasie wydajność reformatu i gazu wodorowego. Pomimo tego rozwiązanie takie było tylko połowiczne, gdyż w instalacjach klasycznych nie było jednak możliwe wykorzystanie wszystkich zalet katalizatorów nowych generacji. Konieczne stało się odmienne zaprojektowanie niskociśnieniowych instalacji reformingu.

c. Niskociśnieniowe instalacje reformingu z okresową regeneracją katalizatora

Wszystkie znane firmy zajmujące się reformingiem opracowały własne instalacje licencyjne zbliżone do siebie pod względem uzyskiwanych wyników i parametrów procesu. Przykładowo przedstawiono poniżej opis i schemat instalacji Magnaformingu (licencja firm Engelhard Minerals i ARCO), odznaczającej się bardzo pomysłowym rozwiązaniem obiegu gazu wodorowego oraz podziału wsadu katalizatora na poszczególne reaktory.

W wyniku obliczeń termodynamicznych i prób w instalacjach pilotowych wyprowadzono wniosek, że dzięki zmniejszeniu zawartości katalizatora w pierwszych reaktorach uzyska się większą selektywność procesu. Reakcje odwodornienia naftenów do węglowodorów aromatycznych przebiegają w pierwszym reaktorze z dużą szybkością. Ponieważ są one endotermiczne, następuje obniżenie temperatury i przy wysokiej szybkości objętościowej zasilanie tego reaktora można osiągnąć zbliżoną do równowagowej wartość stosunku molowego węglowodorów aromatycznych: nafteny (rys. VIII.6). Po szybkim osiągnięciu stanu zbliżonego do równowagi reakcji odwodornienia naftenów, przebiega nadal uboczna reakcja ich hydrokrakowania z wytworzeniem węglowodorów parafinowych. Ze względu na niską temperaturę i małe stężenie naftenów szybkość tej reakcji jest mała, niemniej jednak obserwuje się pewne zmniejszenie wydajności reformatu. Reakcję tę można ograniczyć, zmniejszając ilość katalizatora w reaktorze.

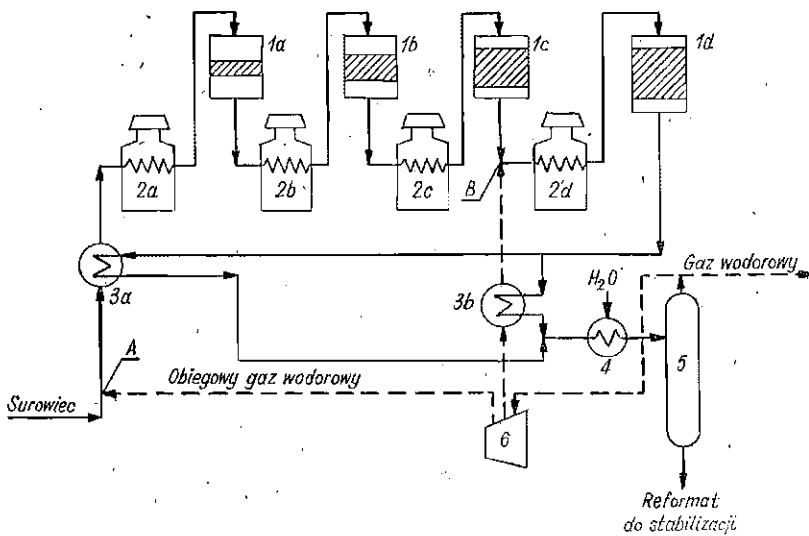
Obniżając temperaturę strumienia przy wlocie do pierwszego re-



Rys. VIII.6. Wpływ ciśnienia cząstkowego wodoru (wartości nad krzywymi) i temperatury na wydajność węglowodorów aromatycznych w procesie reformingu

aktora, można zmniejszyć wartość stosunku wodorów: węglowodorów. Uzyskuje się przy tym dobry jeszcze stopień przemiany naftenów, które przede wszystkim ulegają odwodornieniu, a w mniejszym stopniu krakowaniu. Łącznie przereagowanie naftenów jest mniejsze niż w pierwszym reaktorze instalacji konwencjonalnej, ale unika się ich niepożądanego krakingu, a odwodornienie nie przereagowanej części zachodzi w następnych reaktorach. Ze względu na dążenie do bardziej selektywnego odwodornienia naftenów stosuje się 4 lub 5 połączonych szeregowo reaktorów. W końcowych reaktorach zachodzi przede wszystkim dehydrocyklizacja parafin oraz ich izomeryzacja i hydrokrakowanie. Stężenie naftenów jest już bardzo niskie, dlatego ich kraking nie ma istotnego znaczenia. Aktywizuje się natomiast cyklizacja parafin do naftenów, które ulegają następnie odwodornieniu do węglowodorów aromatycznych. Tym dwóm reakcjom sprzyja wysoka temperatura, mała szybkość objętościowa zasilania surowcem i małe ciśnienie cząstkowe wodoru. Wysoka temperatura pozwala zwiększyć wydajność węglowodorów, lecz powoduje zmniejszenie międzyregeneracyjnego cyklu pracy ostatniego reaktora. Przeciwdziałając temu, zastosowano większą krotność cyrkulacji gazu wodorowego (patrz dodatkowe wprowadzenie tego gazu do strumienia pomiędzy reaktorami 2c i 2d na rys. VIII.7).

Rozkład ilości wsadu katalizatora, temperatury oraz stosunku wo-



Rys. VIII.7. Uproszczony schemat instalacji Magnaformingu

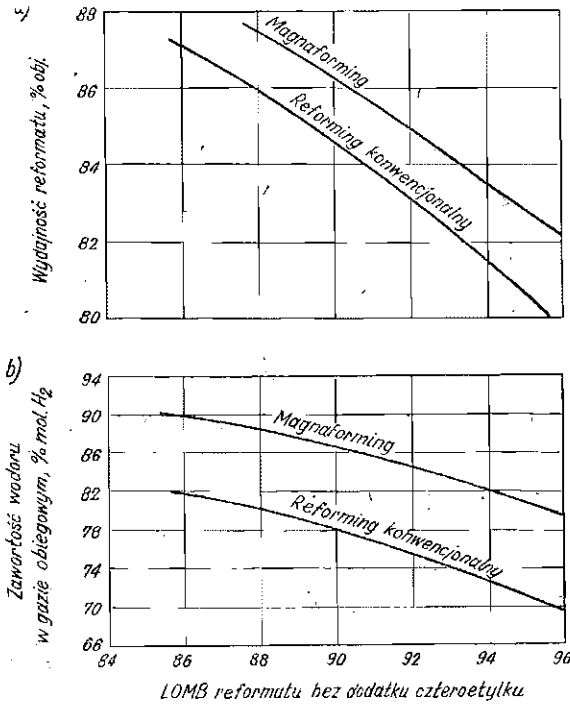
1 — reaktory, 2 — piece rurowe, 3 — wymienniki ciepła, 4 — chłodnica, 5 — separator, 6 — sprężarka obiegowego gazu wodorowego; A — krotność cyrkulacji gazu wodorowego niska (3 : 1), B — krotność cyrkulacji gazu wodorowego wysoka (12 : 1)

dór: węglowodory w poszczególnych reaktorach dobiera się dla każdej konkretnej instalacji Magnaformingu (rys. VIII.7). Ogólnie można stwierdzić, że w kolejnych reaktorach stosuje się coraz większy wsad katalizatora. Temperaturę w reaktorach początkowych (2a, 2b, 2c) utrzymuje się przez cały czas cyklu na stałym poziomie. Temperatura w reaktorze ostatnim (2d) jest już od początku wyższa niż w reaktorach poprzednich i zwiększana jeszcze podczas cyklu w celu skompensowania spadku aktywności katalizatora. Na rysunkach VIII.8a i b porównano wyniki procesów reformingu konwencjonalnego i Magnaformingu⁶.

W celu przedłużenia cyklu pracy instalacji Magnaformingu opracowano wersję technologii z tzw. semicykliczną regeneracją katalizatora. Polega ona na przeprowadzeniu regeneracji w ostatnim reaktorze (pracującym w wyższej temperaturze) bez potrzeby zatrzymywania całej instalacji i regenerowania katalizatora we wszystkich reaktorach.

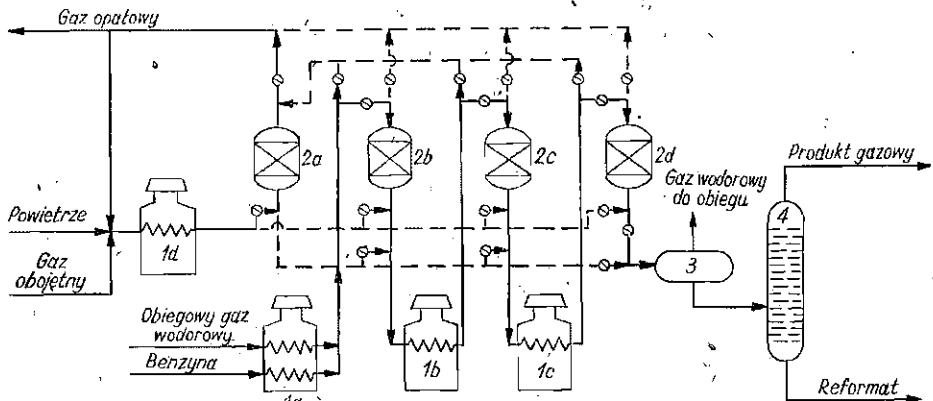
d. Niskociśnieniowe instalacje reformingu z cykliczną regeneracją katalizatora

Kolejną generacją instalacji reformingu katalitycznego są instalacje z cykliczną regeneracją katalizatora. Są one wyposażone w ciąg 3 lub 4 reaktorów procesowych oraz dodatkowy tzw. „swing reactor”, którym można zastąpić dowolny reaktor w ciągu technologicznym dzięki specjalnemu układowi rurociągów i zdalnie sterowanych zasuw. Reaktory wyłączono-



Rys. VIII.8. Porównanie wyników reformingu konwencjonalnego i Magnaformingu

ne z ruchu poddaje się kolejno regeneracji i bez przerywania procesu włącza ponownie do pracy. Do najbardziej znanych procesów tego typu należy zaliczyć Ultraforming firmy Standard Oil Co (Indiana) — Amoco oraz Powerforming firmy Exxon. W Gdańskich Zakładach Rafineryjnych pracuje od kilku lat instalacja Ultraformingu. Zostanie ona poniżej krótko omówiona w oparciu o schemat przedstawiony na rys. VIII.9.



Rys. VIII.9. Uproszczony schemat instalacji reformingu z cykliczną regeneracją katalizatora (Ultraforming)

1 — piece, 2 — reaktory, 3 — separator, 4 — kolumna stabilizacyjna

W instalacji Ultraformingu stosuje się katalizatory bimetaliczne o małej zawartości platyny. Gwarantowana liczba ich regeneracji wynosi 600—800. Znane są jednak instalacje pracujące 12 lat na tym samym wsadzie katalizatora.

W reaktorach instalacji utrzymuje się ciśnienie ok. 1 MPa, temperaturę do 550°C (wlot do reaktora). Stosunek wodór: węglowodory waha się w granicach 265—440 m³/m³ — w zależności od rodzaju surowca i charakteru instalacji.

Reaktory Ultraformingu są najczęściej kuliste z wewnętrzną izolacją ciepłochłonną. Charakterystyczny jest specjalny (typowy dla instalacji reformingu z cykliczną regeneracją katalizatora) układ rurociągów, wykorzystywanych podczas normalnej pracy lub regeneracji danego reaktora. Układ ten pozwala na zastąpienie dowolnego reaktora przez „swing reactor”, przeprowadzenie regeneracji, a następnie ponowne włączenie reaktora do procesu. Ważnym elementem tych układów są zdalnie sterowane zasuwy, napędzane silnikami elektrycznymi, zwane w skrócie MOV (motor operated valve). Każde odcięcie w ciągu technologicznym lub regeneracyjnym składa się z dwóch zasuw MOV oraz umieszczonego między nimi zaworu wydmuchowego. Gdy zasuwy MOV zamykają się, zawór wydmuchowy się otwiera. Ma to na celu niedopuszczenie do niebezpiecznego łączenia się niewłaściwych strumieni (np. gazu wodorowego i powietrza) w przypadku nieszczelności danej zasuwki MOV. Bywa, że nieszczelność ta jest na tyle duża, iż pomimo otwarcia zaworu wydmuchowego ciśnienie między sąsiednimi zasuwkami MOV wzrasta. Następuje wtedy automatycznie natychmiastowe uruchomienie sygnalizacji alarmowej powiadamiającej załogę o konieczności odpowiedniego działania.

Wyłączenie reaktora, przygotowanie go do regeneracji, przeprowadzenie pełnej regeneracji i ponowne włączenie reaktora do procesu stanowi bardzo skomplikowany zespół operacji i wymaga precyzyjnego wykonania kilkudziesięciu czynności. Całość układu tych czynności jest zaprogramowana i kontrolowana przez układ logiczny, który dopuszcza wykonanie następnego kroku w procesie dopiero po potwierdzeniu, że poprzedni podetap został wykonany prawidłowo i zakończony. Tak więc z punktu widzenia obsługi technologicznej i utrzymania ruchu Ultraforming jest instalacją dość kłopotliwą i wymagającą załogi o najwyższych umiejętnościach. Jednak wysokie wydajności reformatu o stałej i wysokiej liczbie oktanowej, a także duża wydajność gazu wodorowego charakteryzującego się dużą zawartością wodoru kompensuje te niedogodności.

Podstawowym produktem instalacji jest wysokooktanowy reformat LOMB = 95 — 103 bez dodatku czteroetylku lub wydzielany z niego koncentrat węglowodorów aromatycznych (wydajność 60—80% obj.).

Dużą wydajność reformatu (75—90% obj.) oraz gazu wodorowego

(140—240 m³/m³ surowca) uzyskuje się w efekcie pracy reaktorów pod niskim ciśnieniem, co jest możliwe dzięki częstemu powtarzaniu regeneracji katalizatora. Ponadto dzięki regularnie powtarzanim regeneracjom wydajności reformatu i gazu wodorowego są nie tylko duże, lecz także stałe w czasie. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia współpracy instalacji reformingu z instalacjami zasilanymi gazem wodorowym.

e. Instalacje reformingu katalitycznego z ruchomym złożem katalizatora i jego ciągłą regeneracją

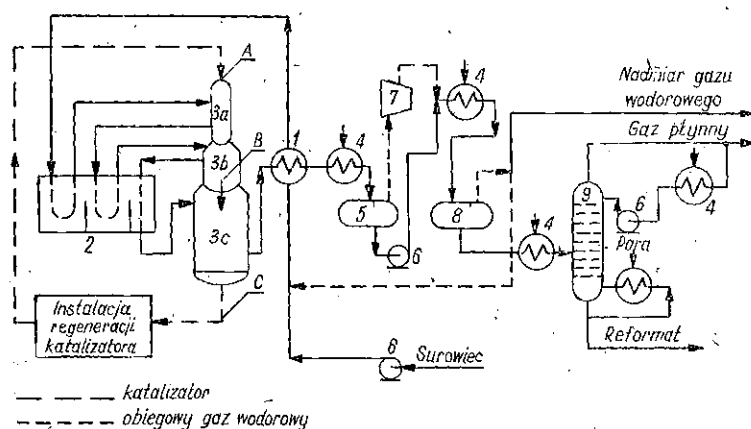
Jest to generacja instalacji technologicznych, pozwalających prowadzić stabilnie proces reformingu z utrzymywaniem wysokiej temperatury i niskiego ciśnienia w reaktorach. Ciągły dopływ świeżego zregenerowanego katalizatora zapewnia przy tym możliwość utrzymywania tych zastrzonych parametrów technologicznych w okresach czasu ograniczonych jedynie koniecznością przeprowadzenia prac konserwacyjno-remontowych. Nawet wymianę katalizatora prowadzi się bez zatrzymania instalacji.

Stosując odpowiednio dobrane katalizatory w instalacjach tego typu w maksymalnym stopniu można wykorzystać wszystkie zalety procesu niskociśnieniowego.

Instalacje reformingu z ciągłą regeneracją katalizatora są oferowane przez dwie firmy — UOP (USA) i IFP (Francja). Obydwa procesy różnią się znacznie i zostaną poniżej krótko omówione. Proces UOP jest bardziej rozpowszechniony w świecie.

Instalacja UOP. Uproszczonego schemat instalacji UOP przedstawiono na rys. VIII.10. Specyficzną cechą tej instalacji jest umieszczenie reaktorów reformingu piętrowo we wspólnym korpusie, co ułatwia swobodny przepływ katalizatora. Świeżo zregenerowany katalizator kieruje się z części szczytowej reaktora 3a w dół do reaktora 3b, następnie przez reaktor 3c do zbiornika katalizatora zakokowanego, należącego do nie uwidocznionej na schemacie instalacji regeneracji katalizatora. Praca tej instalacji jest sterowana i kontrolowana przez komputer. Pomędzy jego aparatami katalizator jest transportowany pneumatycznie za pomocą gazu obojętnego. Po utleniającej regeneracji i chlorowaniu katalizator przedmucha się kilkakrotnie w celu usunięcia śladów tlenu. Następnie jest on transportowany za pomocą gazu wodorowego na szczyt reaktora 3a. W czasie tego transportu przebiega redukcja katalizatora będąca ostatnią fazą jego regeneracji.

Przesyłanie do reaktora 3a każdej partii katalizatora zregenerowanego odbywa się automatycznie pod kontrolą układu logicznego. Dopływ świeżego katalizatora jest uruchamiany w uzależnieniu od jego poziomu w pierwszym reaktorze. Odbiór katalizatora zużytego z reaktora 3c jest regulowany i stały w czasie.



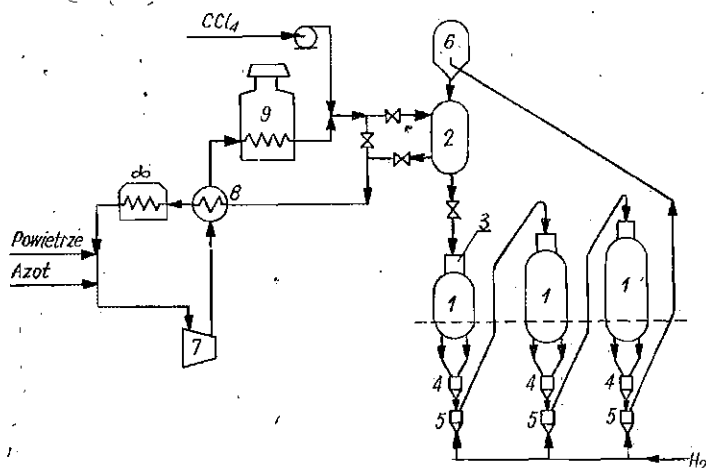
Rys. VIII.10. Uproszczony schemat instalacji reformingu ciągłego firmy UOP⁷
 1 — wymiennik ciepła, 2 — schematycznie oznaczony blok podgrzewaczy i pieców, 3 — reaktory, 4 — chłodnice, 5 — separator niskociśnieniowy, 6 — pompy, 7 — sprężarka gazu obiegowego, 8 — separator wysokociśnieniowy, 9 — kolumna stabilizacyjna; A — katalizator zregenerowany (0,0% koksu); B — katalizator ze średnią zawartością koksu (2,5—3,0% wag.), C — katalizator zużyty (5% koksu) do regeneracji

W normalnie przebiegającym procesie reformingu UOP zawartości koksu na katalizatorze opuszczającym reaktory 3b i 3c są stałe i równe odpowiednio 2,5—3 i 5% wag. Stałość tych zawartości pozwala uzyskiwać duże i niezmiennie wydajności dobowe reformatu i gazu wodorowego.

Instalacje IFP. Uproszczony schemat przepływu katalizatora i gazu nośnego w bloku reaktorowym instalacji reformingu ciągłego firmy IFP przedstawiono na rys. VIII.11. Instalacja jest wyposażona w 3—4 reaktory usytuowane w sposób konwencjonalny. Dzięki temu początkowo może ona być eksploatowana z zastosowaniem semicyklicznej regeneracji katalizatora (jak w instalacji Magnaformingu). Po dobudowaniu węzła regeneracji można przejść na pracę z ciągłą recyrkulacją i regeneracją katalizatora. Aby to było możliwe, od razu powinny być montowane reaktory o konstrukcji i króćcach umożliwiających to późniejsze przejście.

Przy projektowaniu instalacji IFP trzeba było rozwiązać następujące nowe problemy: 1) transport pneumatyczny katalizatora na szczyt reaktorów; 2) układ połączeń pomiędzy poszczególnymi aparatami (różne ciśnienia w aparatach); 3) system kontroli przepływu katalizatora; 4) układ zaworów w węzle regeneracji; 5) dobór i utrzymywanie parametrów przepływu katalizatora przez reaktory.

Przepływ katalizatora w układzie bloku reaktorowego i węzła regeneracji reguluje się ilością gazu nośnego w układzie transportu pneumatycznego. Regenerację katalizatora prowadzi się w nieruchomej warstwie wypełniającej regenerator do określonego poziomu. Napełnianie regene-



Rys. VIII.11. Schemat przepływu katalizatora i gazu nośnego w bloku reaktorowym instalacji reformingu ciągłego firmy IFP

1 – reaktory, 2 – regenerator, 3 – zasobnik świeżego katalizatora, 4 – zasobniki katalizatora pod reaktorami, 5 – dozowniki transportu pneumatycznego, 6 – zasobnik katalizatora zużytego, 7 – sprężarka gazu regeneracyjnego, 8 – wymiennik ciepła, 9 – piec

ratora użytym katalizatorem, regeneracja i odprowadzenie katalizatora zregenerowanego są czynnościami sterowanymi i kontrolowanymi przez komputer.

Interesującą odmianą procesu reformingu ciągłego firmy IFP jest tzw. Aromizing (str. 319). Jak tam podano, proces przebiega w bardzo ostrych warunkach (bardzo niskie ciśnienie, bardzo wysoka temperatura) z zastosowaniem specjalnie opracowanego katalizatora polimetalicznego. Ostrzejsze parametry procesu powodują, że praca węzła regeneracji musi być ciągła, a krotność cyrkulacji katalizatora bardzo duża.

W procesie Aromizing uzyskuje się wysoką wydajność węglowodorów aromatycznych. W warunkach procesu węglowodory lżejsze od C_6 ulegają hydrokrakowaniu z wytworzeniem gazów suchego i płynnego. Dzięki temu wydzielenie frakcji aromatycznej z produktu ciekłego nie wymaga zastosowania metody ekstrakcyjnej.

Zalety i problemy procesów UOP i IFP. Ciągłe procesy reformingu UOP i IFP prowadzi się pod niskim ciśnieniem. Z tego względu konieczne było zastosowanie nowatorskich rozwiązań konstrukcyjnych aparatury (pieców, wymienników ciepła, reaktorów). Problem polegał na takim zaprojektowaniu tych aparatów, aby spadek ciśnienia był w nich minimalny.

Drugim trudnym problemem technologicznym jest odzyskiwanie reformatu unoszonego z gazem wodorowym oddzielającym się w separatorze od cieczy pod stosunkowo niskim ciśnieniem. Problem ten rozwiązuje ponowne zetknięcie gazu i produktu ciekłego (tzw. recontacting)

pod wyższym ciśnieniem (aparaty 6, 7 i 8 na rys. VIII.10). Charakterystyczna jest przy tym odwrotna niż w instalacjach hydrowodowania i hydrokrakingu kolejność separatorów w ciągu technologicznym (najpierw separator niskiego ciśnienia).

Zalety procesów reformingu z ciągłą regeneracją katalizatora uwiadcniają się wyraźnie przy ich porównaniu z procesem klasycznym. W procesie ciągłym uzyskuje się większą o około 20% obj. wydajność reformatu (C_5^+) oraz większą wydajność wodoru (o ok. 25 m³/m³ surowca).

Koszty inwestycyjne są o kilka procent wyższe w przypadku instalacji z ciągłą regeneracją; nieco wyższe (o ok. 10%) są również koszty czynników energetycznych. Można jednak stwierdzić, że ze względu na zalety technologiczne zwrot dodatkowych nakładów następuje już po około półrocznym okresie eksploatacji instalacji ciągłej. Ponadto instalacje z ciągłą regeneracją są bardziej elastyczne. Świadczy o tym fakt, że w jednej z tych instalacji czasowe wstrzymanie regeneracji, które spowodowało wzrost zawartości koksu na katalizatorze aż do 27%, nie stało się przyczyną przerwania procesu, gdyż podczas ruchu instalacji okazało się możliwe doprowadzenie do unormowania sytuacji, tj. do przywrócenia właściwych parametrów pracy.

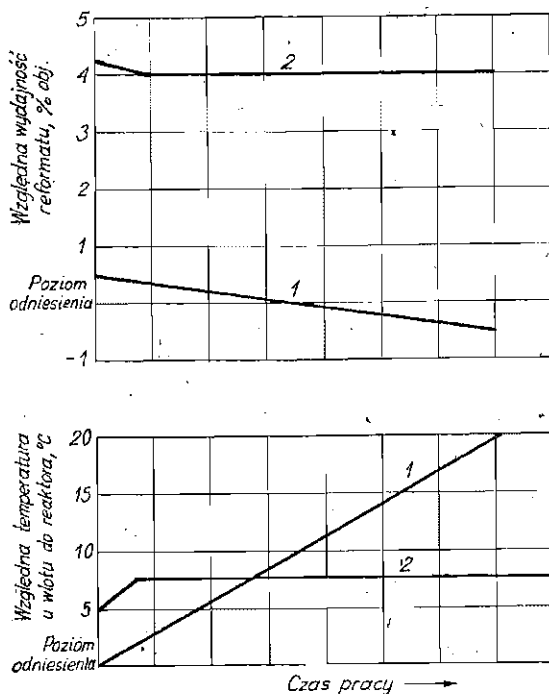
Porównanie uzyskiwanych wydajności produktów i innych wskaźników pracy instalacji z ciągłą oraz semicykliczną regeneracją katalizatora (tabl. VIII.5, rys. VIII.12) wskazuje wyraźnie, że również w tym przypadku przewagę ma reforming ciągły.

Tablica VIII.5. Porównanie wydajności reformatu i wskaźników pracy instalacji reformingu z semicykliczną oraz ciągłą regeneracją katalizatora (instalacje przerabiające ok. 2500 t/dobę benzyny z lekkiej ropy arabskiej i wytwarzające reformat mający LOMB = 100 bez dodatku czteroetylu)

Wyszczególnienie	Instalacja reformingu z regeneracją	
	semicykliczną	ciągłą
Objętościowa szybkość zasilania surowcem, h ⁻¹	L	2 L
Stosunek molowy wodor: węglowodory ¹⁾	H	0,5 H
Wydajność reformatu w produkcie z reaktora, % obj. w stosunku do surowca	73,2 (w połowie cyklu)	77,2 (constans)

¹⁾ Mniejsza wartość tego stosunku pozwala zmniejszyć zużycie energii na przetłaczanie cyrkulującego gazu wodorowego.

Omówione w p. 2c—2e nowoczesne niskociśnieniowe instalacje reformingu umożliwiają uzyskiwanie lepszej jakości i wydajności reformatu i gazu wodorowego ale przynoszą całą gamę różnych problemów eksploatacyjnych, które nie występowały w przypadku instalacji klasycznych. Problemy te dotyczą zagadnień technologicznych, analitycznych, mechanicznych oraz kontrolno-pomiarowych^{8,9}.



Rys. VIII.12. Porównanie cyklu pracy instalacji z semicykliczną oraz ciągłą regeneracją katalizatora?
 1 — instalacja z regeneracją semicykliczną (ciśnienie średnie, objętościowa szybkość zasilania surowcem L), 2 — instalacja z regeneracją ciągłą (ciśnienie niskie, szybkość objętościowa $2L$)

3. WYDZIELANIE WODORU Z GAZÓW RAFINERYJNYCH

a. Metody wydzielania wodoru z mieszanin gazowych

Wodór wydziela się z mieszanin z innymi gazami, stosując metody niskotemperaturowe, adsorpcyjne, absorpcyjne i dyfuzyjne. Najbardziej rozpowszechniona jest metoda niskotemperaturowego rozdzielania gazów. Znajduje ona zastosowanie w przemyśle rafineryjnym jako sposób odzyskiwania wodoru ze strumieni rafineryjnych gazów technologicznych zawierających 30—70% obj. H_2 .

W ostatnich kilku latach szerokie zastosowanie w technologiach otrzymania wodoru wysokiej czystości (powyżej 99%) znalazła metoda adsorpcyjna. Jest to tzw. metoda PSA (pressure swing adsorption) polegająca na adsorpcji węglowodorów i innych składników zawartych w gazie na sitach molekularnych. Charakterystyczną cechą instalacji PSA są przy tym krótkie cykle pracy adsorberów. Metodę PSA stosuje się do wydzielania wodoru ze strumieni gazów rafineryjnych oraz w wytwórniach wodoru w węzle oczyszczania i rozdzielania gazu odbieranego

z konwersji lub zgazowania. Szczególną zaletą tej metody jest możliwość uzyskiwania dużych strumieni wodoru o wysokiej czystości.

Metody absorpcyjne polegają na niskotemperaturowej absorpcji węglowodorów i innych składników gazu w metanolu lub ciekłym azocie. Metody absorpcyjne są niekiedy stosowanego w celu finalnego oczyszczania gazu wodorowego wytwarzanego w wytwórniach wodoru.

Metody dyfuzyjne opierają się na wykorzystaniu membran półprzepuszczalnych dla wodoru. Umożliwiają one uzyskanie wodoru o bardzo wysokim stopniu czystości. Z uwagi na trudności w konstrukcji aparatów dyfuzyjnych metody te nie znajdują zastosowania w przypadku konieczności otrzymania dużych ilości wodoru. Zastosowanie metod dyfuzyjnych ogranicza się zatem do wytwarzania stosunkowo niewielkiej ilości wodoru o wysokiej czystości, przeznaczonego do celów specjalnych. W przemyśle rafineryjnym metody dyfuzyjne nie są rozpowszechnione.

Wodór wydzielany metodami fizycznymi z gazów rafineryjnych jest ok. 10-krotnie tańszy od wodoru wytwarzanego w jego wytwórniach metodami konwersji lub zgazowania (patrz dalej). Z wymienionych metod fizycznych najkorzystniejszymi wskaźnikami techniczno-ekonomicznymi charakteryzuje się adsorpcyjna metoda PSA. Umożliwia ona uzyskanie dużych strumieni bardzo czystego wodoru, cechuje się prostotą układu aparaturowego oraz bardzo małym jednostkowym zużyciem energii.

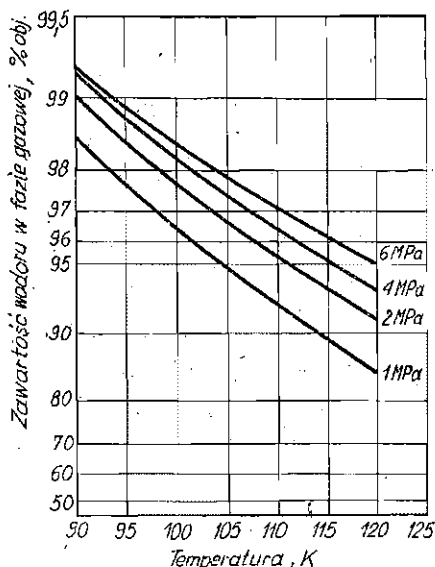
b. Metody niskotemperaturowe

Niskotemperaturowe wydzielanie wodoru z mieszaniny gazów polega na ochłodzeniu tej mieszaniny do temperatury, w której wodór pozostaje w fazie gazowej, a inne składniki mieszaniny się skraplają. Parametry rozdzielania są dobrane tak, aby prężność par tych składników była na tyle niska aby można było uzyskać wodór o założonym stopniu czystości.

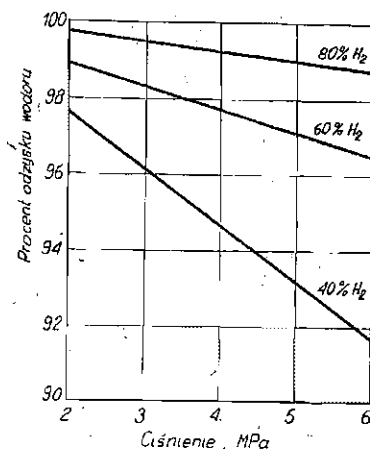
Wydzielenie wodoru ze strumieni gazów rafineryjnych polega przede wszystkim na oddzieleniu wodoru od metanu, którego zawartość w gazie (obok wodoru) jest zwykle największa. Parametry procesu muszą być dobrane tak, aby zapewniały dobre rozdzielanie wymienionych dwóch gazów. Na rys. VIII.13 przedstawiono zależność zawartości wodoru w fazie gazowej od temperatury i ciśnienia w procesie niskotemperaturowego wydzielania wodoru z mieszanin gazowych zawierających dużo metanu.

Aby z mieszaniny gazów uzyskać bogaty gaz wodorowy zawierający $> 95\%$ obj. H_2 , proces rozdzielania należy prowadzić w temperaturze od -173 do $-153^\circ C$ (w zależności od ciśnienia). Im wyższe jest ciśnienie zastosowane w procesie, tym wyższą temperaturę można zastosować.

wać bez obawy pogorszenia się efektywności rozdzielania. Efektywność ta jest ponadto tym większa, im większa jest zawartość wodoru w mieszaninie wyjściowej (rys. VIII.14). Z rysunku tego wynika również, że efektywność rozdzielania (procent odzysku wodoru) maleje ze wzrostem ciśnienia, gdyż wzrasta wtedy rozpuszczalność wodoru w fazie ciekłej.



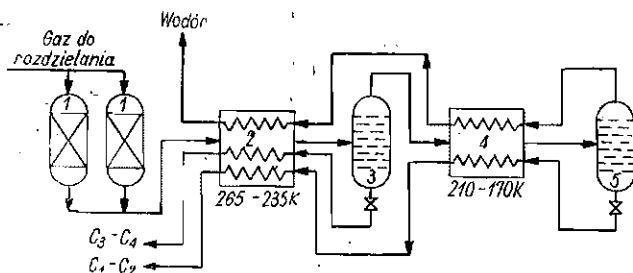
Rys. VIII.13. Zależność zawartości wodoru w fazie gazowej od temperatury i ciśnienia w procesie niskotemperaturowego wydzielenia wodoru z mieszanin CH_4 i H_2 zawierających dużo metanu



Rys. VIII.14. Zależność ilości wodoru odzyskanego z mieszanin gazowych zawierających różne ilości wodoru (40, 60 i 80%) od ciśnienia w procesie niskotemperaturowego rozdzielania

W zależności od sposobu chłodzenia mieszaniny gazów wyróżnić można dwa rozwiązania technologiczne niskotemperaturowego rozdzielania gazów: z wewnętrznym chłodzeniem oraz z zastosowaniem zewnętrznych czynników chłodzących. Stosując pierwszy sposób wykorzystuje się efekt Joula — Thompsona.

Schemat wydzielenia wodoru z mieszaniny gazowej metodą niskotemperaturową z wewnętrznym chłodzeniem przedstawiono na rys. VIII.15. Gaz, który ma być rozdzielany metodą niskotemperaturową powinien być uprzednio oczyszczony z siarkowodoru, wody i większych ilości węglowodorów ciekłych. Do instalacji rozdzielania wprowadza się oczyszczony gaz pod ciśnieniem 2—4 MPa. Przed wprowadzeniem do niskotemperaturowej aparatury usuwa się z niego wodę, węglowodory ciekłe i dwutlenek węgla (w adsorberach z zeolitami 1 na rys. VIII.15). Związki te mogłyby bowiem wykryształizować (zestalić się), co spowodowałoby zablokowanie rurociągów i elementów aparatury pracujących w niskiej temperaturze. Osuszony gaz odbierany z adsorberów zeolitych



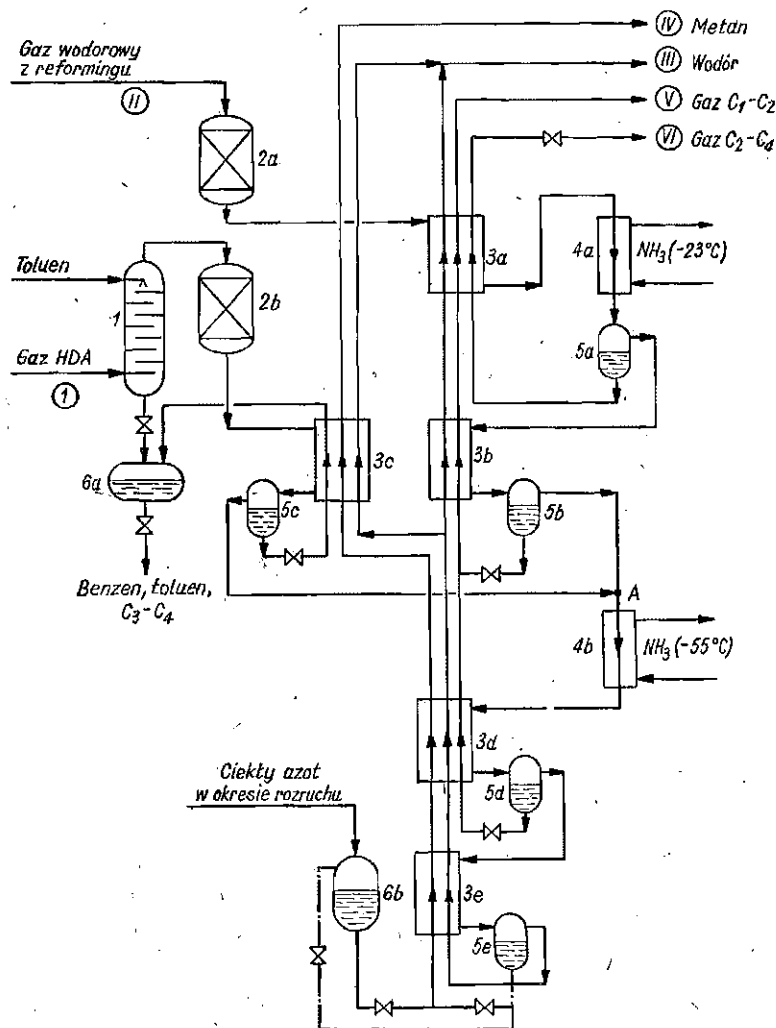
Rys. VIII.15. Schemat wydziałania wodoru z mieszaniny gazowej metodą niskotemperaturową z wewnętrznym chłodzeniem

1 — adsorbery, 2 — wymiennik ciepła pierwszego stopnia, 3 — separator pierwszego stopnia, 4 — wymiennik ciepła drugiego stopnia, 5 — separator drugiego stopnia

powinien mieć temperaturę punktu rosy nie wyższą od -70°C . Jest on wprowadzany pod ciśnieniem 2—4 MPa do wymiennika ciepła 2, w którym ochładza się do ok. -35°C , oddając ciepło strumieniowi wodoru opuszczającemu instalację oraz rozprężonym strumieniom zimnych gazów $\text{C}_3\text{—C}_4$ i $\text{C}_1\text{—C}_2$. W wymienniku tym następuje skroplenie węglowodorów $\text{C}_3\text{—C}_4$ zawartych w gazie. Mieszaninę fazy gazowej i wytworzonych skroplin wprowadza się do separatora 3, w którym następuje rozdzielanie faz. Ciekłe węglowodory $\text{C}_3\text{—C}_4$ z dna separatora rozpręża się i kieruje przez wymiennik ciepła pierwszego stopnia 2 do zbiorników magazynowych. Fazę gazową zawierającą wodór i węglowodory $\text{C}_1\text{—C}_2$ prowadzi się do wymiennika ciepła 4, w którym oddaje ciepło strumieniom wodoru i ciekłych węglowodorów $\text{C}_1\text{—C}_2$, ochładzając się do temperatury ok. -100°C . Pod ciśnieniem kilku megapaskali następuje w tej temperaturze skroplenie węglowodorów $\text{C}_1\text{—C}_2$. W fazie gazowej pozostaje wodór. Z wymiennika ciepła drugiego stopnia mieszaninę wodoru i skroplin etanu i metanu kieruje się do separatora drugiego stopnia, w którym następuje rozdzielanie faz. Ciekłe węglowodory $\text{C}_1\text{—C}_2$ odbierane z dołu separatora rozdziela się i kieruje następnie jako czynnik chłodzący kolejno do wymienników ciepła drugiego i pierwszego stopnia. Wodór z górnej części separatora drugiego stopnia odprowadza się przez te wymienniki ciepła na zewnątrz instalacji.

Opisany proces niskotemperaturowego wydziałania wodoru polega na chłodzeniu gazu dzięki wykorzystaniu efektu Joule'a-Thomsona. Proces ten charakteryzuje się małą energochłonnością i niskimi kosztami eksploatacyjnymi. Ze względu na ograniczone możliwości obniżenia temperatury może on jednak mieć zastosowanie jedynie do rozdzielania mieszanin gazowych zawierających mniej niż 60% obj. wodoru. W przypadku większej zawartości wodoru konieczne jest ochłodzenie mieszaniny aż do ok. -170°C , co nie jest możliwe w przypadku zastosowania omawianego systemu wewnętrznego chłodzenia. Niskotemperaturowe rozdzielanie gazów zawierających więcej niż 60% obj. wodoru jest natomiast

możliwe w systemie z tzw. zewnętrznym czynnikiem chłodzącym. Jeśli mieszanina gazowa zawiera 60—70% obj. wodoru, to jako czynnik ten stosuje się amoniak lub propan. Gdy zawartość wodoru przekracza 70% (jak np. w gazie wodorowym z procesu reformingu), konieczne staje się zastosowanie ciekłego azotu lub metanu. Instalacje, w których jako czynnik chłodzący zastosowano ciekły metan, są znacznie mniej energochłonne od instalacji, w których zastosowano ciekły azot. Ich eksploa-



Rys. VIII.16. Schemat instalacji niskotemperaturowego wydzielenia wodoru z mieszaniny gazów wodorowych z reformingu benzyn i z hydrodealkilowania toluenu pracującej w zakładach w Scholven z zastosowaniem amoniaku jako zewnętrznego czynnika chłodzącego¹⁰

I — skrubler, 2 — adsorbery zeolitowe, 3 — wielostrumieniowe wymienniki ciepła (rys. VIII.17), 4 — chłodnice amoniakalne, 5 — separatory, 6 — zbiorniki I — VI — strumienie gazów (ich składy podano w tabl. VIII.6); gaz HDA — odlotowy gaz wodorowy z instalacji hydrodealkilowania toluenu

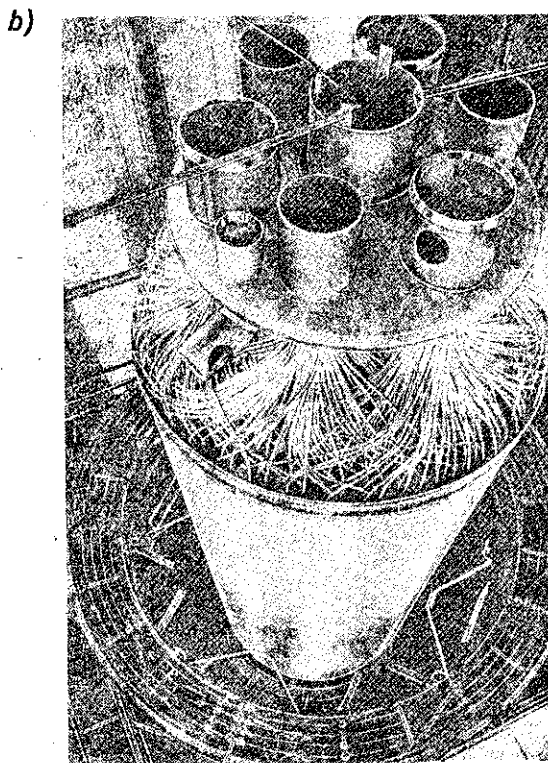
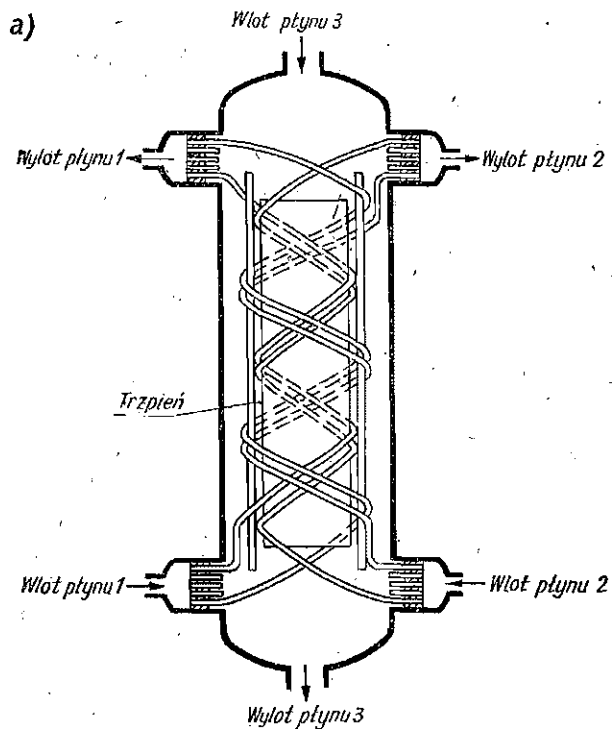
tacja jest jednak trudniejsza ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu metanu.

Na rysunku VIII.16 przedstawiono schemat instalacji niskotemperaturowego rozdzielania gazów bogatych w wodór z zastosowaniem amoniaku jako zewnętrznego czynnika chłodzącego. Instalacja tego typu pracuje w zakładach VEBA Chemie w Scholven (RFN), służąc do wydzielenia wodoru z dwóch strumieni gazów: odlotowego gazu wodorowego z instalacji hydrodealkilowania toluenu oraz gazów wodorowego z procesu reformingu benzyn.

Gaz wodorowy z instalacji reformingu wprowadza się pod ciśnieniem 4,8 MPa do adsorbera zeolitowego 2a, w którym usuwane są z niego ciężkie węglowodory i woda. Po ochłodzeniu do temp. -10°C w wymienniku ciepła 3a (strumieniami zimnych gazów opuszczających instalację) gaz ten wprowadza się do chłodnicy amoniakalnej 4a, w której ochładza się do temperatury -20°C . Wykraplają się węglowodory $\text{C}_3\text{--C}_4$ oraz część etanu. Skropliny oddziela się od fazy gazowej w separatorze 5a, kieruje się do wymiennika ciepła 3a (ogrzanie i regazyfikacja) i odprowadza z instalacji. Gaz z separatora 5a ochładza się dalej (do temp. -35°C) w wymienniku 3c. Wykraplające się przy tym węglowodory $\text{C}_1\text{--C}_2$ oddziela się w separatorze 5b, rozpręża i kieruje jako czynnik chłodzący przez wymienniki 3a i b i następnie odprowadza z instalacji.

Strumień gazu wodorowego z procesu hydrodealkilowania toluenu oczyszcza się z benzenu przez przemywanie toluenem w skruberze 1 oraz osusza w adsorberze zeolitowym 2b. Po osuszeniu gaz jest chłodzony w wymienniku ciepła 3c w strumieniu zimnych gazów (metanu i wodoru) opuszczających instalację. Wykraplające się węglowodory $\text{C}_3\text{--C}_4$ oddziela się od fazy gazowej w separatorze 5c, a następnie po rozprężeniu kieruje przez wymiennik 3c do mieszaniny benzenu i toluenu w zbiorniku 6a. Gaz z separatora 5c łączy się (punkt A na schemacie) z ochłodzonym gazem z separatora 5b. Połączone strumienie wprowadza się do chłodnicy amoniakalnej 4b, w której zostają ochłodzone do temp. -50°C . Dalsze odchłodzenie do temp. -150°C następuje w wymiennikach 3d i 3e. Wykraplające się kondensaty metanowo-etanowy (separator 5d) i metanowy (separator 5e) stanowią po rozprężeniu czynnik chłodzący w niskotemperaturowych wymiennikach ciepła¹⁾. Część skroplonego metanu jest przechowywana w zbiorniku 6b, służąc jako czynnik chłodzący w czasie rozruchu instalacji po przerwach w pracy. Pierwszy

¹⁾ W instalacjach rozdzielania lub skraplania gazów (np. wysokometanowego gazu ziemnego) wymienniki te stanowią przykład nowoczesnych konstrukcji aparaturowych. W przypadku tych niskotemperaturowych procesów stosuje się obecnie najczęściej wielostrumieniowe wymienniki spiralne. Są to zwykle aparaty pionowe ze spawanymi rurkami aluminiowymi o średnicy 1–3 cm „nawiniętymi” na trzpień podtrzymujący i zamocowanymi przy wlotach i wylotach w denkach sitowych (rys. VIII.17)^{11,12}.



Rys. VIII.17. Zasada budowy wielostrumieniowego spiralnego wymiennika ciepła: a) schemat, b) widok wnętrza (zdjęcie nadesłane i zamieszczone za zgodą Technip — Francja)

rozruch przeprowadza się za pomocą ciekłego azotu jako czynnika chłodzącego.

Opisana instalacja przerabia około 23 tys. m³ gazu w ciągu godziny, wytwarzając 15 tys. m³/h gazu, zawierającego 90% wodoru. Stopień odzyskania wodoru z gazów wynosi 98%. W tabl. VIII.6 podano skład strumieni gazowych będących surowcami oraz produktami omawianej instalacji.

Tablica VIII.6. Bilans strumieni gazowych (w % mol) w instalacji niskotemperaturowego rozdzielania gazów w zakładach VEBA Chemie w Scholven¹⁰

Składniki	Surowce		Produkty			
	I)	II	III	IV	V	VI
H ₂	60,90	60,00	90,10	3,92	2,82	3,17
CH ₄	37,50	17,00	9,96	95,11	65,19	7,03
C ₂	0,96	11,30	—	0,97	21,58	21,75
C ₃	0,17	7,30	—	—	8,37	34,62
C ₄	—	3,23	—	—	1,86	22,85
C ₅	—	1,08	—	—	0,16	9,71
Benzen	0,38	0,06	—	—	0,01	0,58
Toluen	0,09	0,03	—	—	0,01	0,29
Woda	—	0,02	—	—	—	—
Objętościowe natężenie przepływu, m ³ /h	12630	10390	15180	1870	4820	1080
Ciśnienie, MPa	4,8	4,8	4,6	0,12	0,6	2,1

¹⁰) Oznaczenie strumieni gazowych jak na rysunku VIII.16.

Metoda niskotemperaturowa jest szczególnie przydatna do rozdzielania gazów popirolitycznych. Zawierają one 20—40% obj. wodoru, ale opuszczają układ wydzielania etylenu w temperaturze ok. -75°C, co znacznie obniża koszt ich dalszego rozdzielania.

Interesującym przykładem odzysku wodoru z gazów rafineryjnych jest system zastosowany w rafinerii firmy Seals w Sweeny (USA)¹³. W rafinerii tej (zdolność przerobowa 11 mln t/r) destylaty atmosferyczne przerabia się w instalacjach krakingu katalitycznego (2 mln t/r) i reformingu (4 mln t/r), a lekkie węglowodory w instalacjach izomeryzacji i alkilowania. Pozostałość po destylacji atmosferycznej (4 mln t/r) poddaje się hydroodsiarczaniu. Olej z hydroodsiarczania (zaw. < 0,5% wag. S) kieruje się do destylacji próżniowej. Obok instalacji hydorafinacji surowców reformingu oraz hydroodsiarczania średnich destylatów istnieje zatem w omawianej rafinerii duży kompleks instalacji hydroodsiarczania pozostałości. Z tego powodu zużycie wodoru jest bardzo duże. Rafineria nie ma jednak wytwórni wodoru i pokrywa całkowicie znaczne zapotrzebowanie na ten gaz dzięki nastawieniu się na wykorzystanie w możliwie największym stopniu wodoru zawartego w gazach rafineryjnych. W tabl. VIII.7 przedstawiono bilans gazów w tej rafinerii z danymi co do zawartości wodoru w tych gazach. Z wymienionych czterech

Tablica VIII.7. Bilans strumieni gazów rafineryjnych wykorzystywanych w rafinerii w Sweeny do odzyskiwania wodoru¹⁰

Rodzaj (pochodzenie) gazu wodorowego	Zawartość wodoru w gazie, % obj.	Ilość gazu, mln m ³ /r.	Potencjalne ilości wodoru do odzyskania, mln m ³ /r.
Gazy odlotowe z procesów wodorowych (hydrorafinacje destylatów, hydroodsiarczanie mazutu)	35,30	86,87	30,67
Gazy popirolityczne po oddzieleniu etylenu	43,32	1364,37	591,05
Gaz z reformingu benzyn i izomeryzacji frakcji C ₄	70,83	367,92	260,60
Gaz z krakingu katalitycznego	12,31	132,86	16,36
Razem	—	1952,02	898,68

strumieni gazów w instalacji niskotemperaturowej uzyskuje się aż 818 mln m³/r gazu zawierającego 97% obj. wodoru, co zaspokaja całkowicie zapotrzebowanie rafinerii.

Przedstawiony przykład świadczy o tym, jak istotne dla bilansu wodoru w rafinerii jest wykorzystanie nie tylko wodoru zawartego w gazie wodorowym z reformingu, lecz także w strumieniach innych gazów rafineryjnych. Ilość wodoru w tych gazach jest zwykle kilkakrotnie większa od ilości wodoru zawartego w gazie reformingu. Jest ona szczególnie duża wówczas, gdy w rafinerii pracuje instalacja pirolizy, produkująca 300 lub 450 tys. ton etylenu na rok.

c. Adsorpcyjny proces PSA

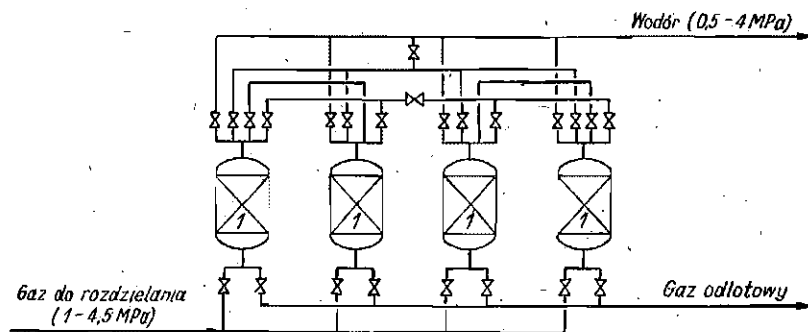
Wydzielanie wodoru z mieszaniny gazów metodą adsorpcji opiera się na tym, że wódór adsorbuje się o wiele trudniej od innych typowych składników gazów rafineryjnych. Proces adsorpcyjnego wydzielania wodoru z mieszanin gazowych znajduje obecnie szerokie zastosowanie jako sposób odzyskiwania wodoru z gazów rafineryjnych oraz z mieszanin gazowych otrzymywanych w wytwórniach wodoru.

Spośród procesów adsorpcyjnego wydzielaniu wodoru duże znaczenie przemysłowe uzyskał ostatni proces firmy Union Carbide, zwany metodą PSA (pressure swing adsorption)^{14,15}. Proces ten jest obecnie najbardziej ekonomicznym sposobem wydzielania wodoru z mieszanin gazowych. Charakteryzuje się on bardzo prostym rozwiązaniem aparaturowym oraz możliwością pełnej automatyzacji pracy instalacji.

Proces PSA polega na przepuszczeniu strumienia gazu pod ciśnieniem do 4 MPa w temp. 20–40°C przez nieruchomą warstwę adsorbenta. Jako adsorbenty stosuje się wąskoporowe zeolity typu 4A. Na powierzchni zeolitu adsorbują się wszystkie składniki gazu oprócz wodoru, dzięki czemu opuszczający adsorber strumień gazu zawiera 95–99,00% obj. wodoru. Czystość wodoru jest bardzo duża w początkowym okresie pracy adsorbenta. W miarę upływu czasu następuje częściowe „przebicie” in-

nych składników gazu przez warstwę adsorbentu i czystość uzyskiwanego wodoru się pogarsza. Z tego względu proces prowadzi się z zastosowaniem bardzo krótkich cykli adsorpcji, trwających tylko 3—6 min.

Schemat instalacji PSA przedstawiono na rys. VIII.18. Składa się ona z czterech adsorberów wypełnionych adsorbentem zeolitym w postaci granulek o średnicy 1—5 mm. Proces przebiega cyklicznie w kolejnych adsorberach. Po 3—6. minutowym cyklu adsorpcji w danym adsorberze strumień gazu jest automatycznie przełączany do adsorbera



Rys. VIII.18. Schemat instalacji adsorpcyjnego rozdzielania gazów metodą PSA I — adsorbery wypełnione zeolitem 4A

zawierającego zregenerowany adsorbent. Regeneracja polega na obniżeniu ciśnienia w adsorberze do ciśnienia atmosferycznego. Podczas tego rozprężania z adsorbera odbiera się gaz węglowodorowy C_1-C_3 (dotyczy to oczyszczania gazów rafineryjnych), który może być użyty jako gaz opałowy. Po rozprężeniu adsorber przełącza się na kolejny (trzeci) cykl roboczy, w którym przedmucha się adsorbent czystym wodorem w celu usunięcia resztek zaadsorbowanych składników. Wodór z przedmuchiwaną zawraca się zwykle do strumienia gazu kierowanego do adsorpcji. Po przedmuchianiu wodorem adsorber przełącza się na czwarty cykl roboczy, w którym napełnia się go czystym wodorem do ciśnienia roboczego, po czym rozpoczyna się znów pierwszy cykl pracy, tj. właściwa adsorpcja. Cykliczna praca adsorberów jest w pełni zautomatyzowana, dzięki czemu utrzymanie normalnej pracy instalacji nie wymaga obsługi, ani nawet stałego dozoru.

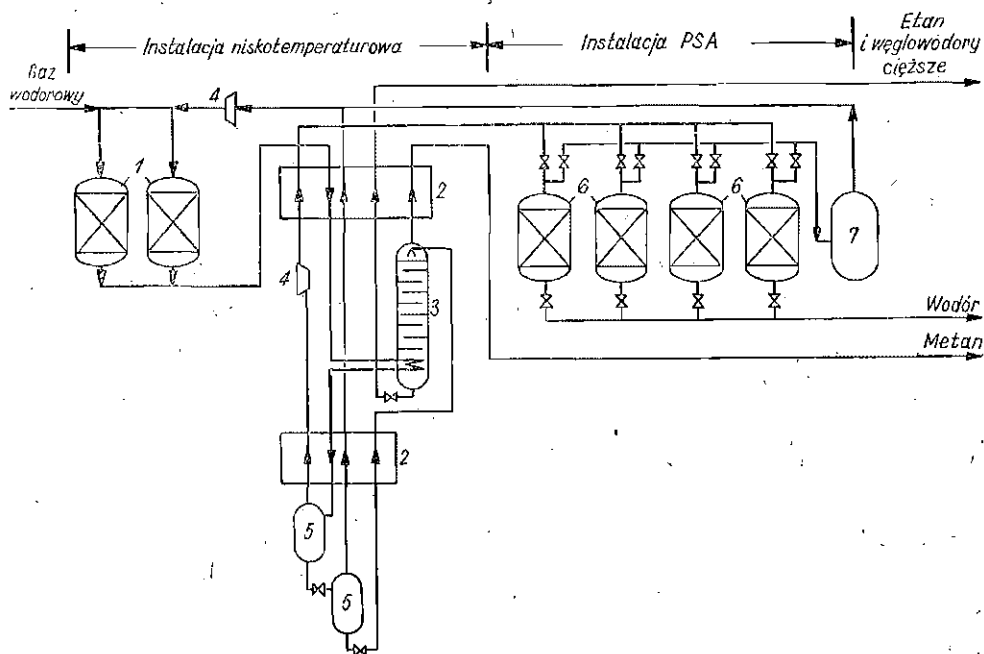
Koszt inwestycyjny instalacji PSA jest mały, zużycie energii również bardzo małe (ok. $0,3 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ wodoru). Instalacja pracuje w zasadzie bez awarii, gdyż jej jedynymi ruchomymi elementami są zawory sterujące strumieniami gazów. Rozruch instalacji trwa $0,5-1 \text{ h}$. Czas pracy jednego wsadu adsorbentu zeolitym jest bardzo długi ($8-10 \text{ lat}$).

Zdolność przerobowa instalacji ogranicza wielkość adsorberów. Maksymalna zdolność przerobowa jednego bloku współczesnej instalacji PSA wynosi $20 \text{ tys. m}^3/\text{h}$ ($200 \text{ mln m}^3/\text{r}$). Większe zdolności przerobo-

we uzyskuje się, budując równoległe bloki instalacji. Większą zdolność przerobową jednego bloku i lepszą jakość uzyskiwanego wodoru można osiągnąć, prowadząc proces w temperaturze obniżonej podczas cyklu adsorpcji¹⁶ lub stosując podciśnienie w końcowym etapie obniżania ciśnienia w adsorberze^{17,18}. Oba te sposoby wymagają jednak znacznego zużycia energii.

Bez uprzedniego oczyszczania, metodą PSA nie można rozdzielić gazów zawierających znaczne ilości propanu, butanów, siarkowodoru lub innych substancji ulegających trwałej adsorpcji na powierzchni adsorbentu. Metoda PSA jest szczególnie przydatna i efektywna ekonomicznie w przypadku wydzielenia wodoru z gazów rafineryjnych zawierających $> 70\%$ obj. H_2 . Przeróbka gazów o mniejszej zawartości wodoru jest trudniejsza z uwagi na konieczność zastosowania bardzo krótkich cykli adsorpcji, co powoduje wiele komplikacji związanych z synchronizacją kolejnych przełączeń międzycyklowych.

Aby rozdzielić gazy zawierające poniżej 70% obj. H_2 i otrzymać wódór o wysokiej czystości, zastosowano system złożony z instalacji rozdzielania niskotemperaturowego i instalacji PSA (rys. VIII.19). W instalacji niskotemperaturowej następuje wzbogacenie gazu w wódór (do ponad 90% obj. H_2), a w instalacji PSA usuwa się pozostałe zanieczyszczenia.



Rys. VIII.19. Schemat instalacji kombinowanej do wydzielenia wodoru z mieszanin o jego niskiej zawartości

1 — adsorbery wstępne, 2 — wielostrumieniowe wymienniki ciepła, 3 — skrubler-wyparkarka, 4 — turbiny ekspansyjne, 5 — separatory, 6 — adsorbery PSA, 7 — zbiornik buforowy do zrzuć wodoru z przedmuchiwania adsorberów PSA

Szczególne korzyści osiąga się, stosując metodę PSA do końcowego oczyszczania wodoru w wytwórniach tego gazu. Zagadnienie to szerzej omówiono w p. 4.d. Instalacje PSA są też niekiedy stosowane do tzw. głębokiego odwodnienia wodoru. W tym przypadku cykl adsorpcji trwa 10—30 dni (przy małej zawartości wody w gazie), a regeneracja wymaga ogrzewania adsorbenta do temp. 300—350°C.

Do metod adsorpcyjnych należy również zaliczyć wydzielanie wodoru oparte na chemisorpcji tego gazu przez pallad lub związki typu lantanków niklu (LaNi_5) i kobaltu (LaCo_5)¹⁹. Metaliczny pallad pochłania 900 objętości wodoru na jedną objętość palladu. Tworzą się nierwałe wodoroki Pd_3H_2 i Pd_2H . W temp. 150—250°C następuje chemisorpcja wodoru przez pallad (pod ciśnieniem 2—5 MPa). Ponowne wydzielenie czystego wodoru następuje w wyniku obniżenia ciśnienia o 0,8—3 MPa w stosunku do ciśnienia w cyklu chemisorpcji²⁰. Ze względu na wysoki koszt palladu lub innych reagentów metody chemisorpcji stosuje się w przemyśle rafineryjnym jedynie w celu otrzymania niewielkich ilości bardzo czystego wodoru do celów specjalnych.

d. Metoda dyfuzyjna

Metoda dyfuzyjna jest przydatna przede wszystkim w przypadku rozdzielania stosunkowo niewielkich strumieni mieszanin gazowych w celu uzyskania wodoru do celów specjalnych, praktycznie pozbawionego zanieczyszczeń. Metoda ta jest również stosowana niekiedy do wydzielania wodoru z gazów rafineryjnych. W przemyśle rafineryjnym USA uzyskuje się tą metodą wodór w kilkunastu instalacjach (ok. 40 tys. t/r).

Metoda dyfuzyjna polega na wykorzystaniu dużej przenikalności wodoru przez cienkie membrany wykonane z palladu lub stopów tego metalu. Jakkolwiek metoda jest określana powszechnie nazwą dyfuzyjnej, to jednak jej mechanizm nie uzasadnia tej nazwy. Przenikanie wodoru przez membranę palladową następuje bowiem dzięki uprzedniej dysocjacji wodoru cząsteczkowego na powierzchni membrany. Powstały wodór atomowy oddaje elektron i w postaci protonu przenika przez membranę. Na zewnętrznej powierzchni membrany proton przyłącza elektron, a powstające atomy wodoru łączą się ponownie w cząsteczki.

Szybkość dyfuzji wodoru zależy od grubości membrany, temperatury i ciśnienia. Optymalna jest grubość membrany 0,1—0,05 mm. Wykonanie bardzo cienkich membran z czystego palladu nie jest możliwe z powodu małej plastyczności tego metalu. Dlatego najczęściej do wykonania membran stosuje się stopy palladu z innymi metalami; np. 66% Pd, 31% Ag, 3% Ir, 0,2% Pt lub 85% Pd, 10% Ag, 5% Ni. Stopy te charakteryzują się lepszą od palladu plastycznością i dobrą przepuszczalnością wodoru.

W przemyśle stosowane są dwa rozwiązania konstrukcyjne dyfu-

zorów. Pierwszy sposób polega na zastosowaniu membran płaskich lub falistych (lepsze rozwinięcie powierzchni), które umieszczane są pomiędzy wzmacniającymi siatkami stalowymi. Drugim rozwiązaniem są dyfuzory rurkowe, w których umieszczone są pęki kapilar wykonanych ze stopów przepuszczających wodór. Stosowane są również tarcze wykonane z porowatych materiałów ceramicznych. Na ich powierzchnię nanosi się cienką warstwę palladu lub jego stopu.

Proces rozdzielania gazu prowadzi się w temp. 200—700°C, pod ciśnieniem ok. 1,5 MPa. Gaz rozdzielany metodą dyfuzyjną musi być uprzednio bardzo starannie oczyszczony od wszelkich związków siarki, które reagują ze składnikami membrany, powodując jej zniszczenie.

e. Metody absorpcyjne

Metody absorpcyjne nie znalazły zastosowania w procesie wydzielania wodoru z gazów rafineryjnych, gdyż są mało efektywne, szczególnie w przypadku rozdzielania mieszanin wodoru i metanu. Metody te są natomiast szeroko stosowane w wytwórniach wodoru, w których są najlepszym sposobem oczyszczania gazu wodorowego z dwutlenku węgla i siarkowodoru. Jako absorbenty stosuje się przy tym gorące roztwory soli alkalicznych, etanoloaminy oraz metanol (niskotemperaturowy proces Rectisol), N-metylopirolidon, ciekły azot i in.

4. WYTWARZANIE WODORU METODĄ KATALITYCZNEJ KONWERSJI WĘGLOWODORÓW Z PARĄ WODNĄ

a. Podstawowe informacje o procesie

Katalityczna konwersja węglowodorów z parą wodną jest obecnie najbardziej rozpowszechnioną metodą produkcji tzw. surowego gazu syntezowego. Składa się on głównie z wodoru i tlenku węgla, którym towarzyszą dwutlenek węgla oraz małe ilości azotu, siarkowodoru i pary wodnej. Zależnie od zamierzonego kierunku dalszej przeróbki należy zatem dobrać odpowiednią metodę oczyszczania takiego gazu. Chodzi o usunięcie zbędnych składników i uzyskanie gazu syntezowego o pożądanym składzie, a więc właściwego dla danej syntezy. Gdy gaz syntezowy ma służyć np. do produkcji amoniaku, powinien on zawierać wyłącznie wodór (75% obj.) i azot (25% obj.). Jeśli więc surowy gaz syntezowy jest odsiarczony (nie zawiera H_2S), to jego oczyszczanie polega w tym przypadku na usunięciu tlenku węgla i dwutlenku węgla. Do syntezy związków organicznych potrzebny jest natomiast gaz syntezowy będący mieszaniną tlenku węgla i wodoru. Z surowego gazu syntezowego należy zatem usunąć dwutlenek węgla, azot oraz siarkowodór

i uzyskać mieszaninę o odpowiednim stosunku objętościowym CO:H₂. W przypadku zastosowania procesu konwersji w celu produkcji wodoru dla rafineryjnych procesów wodorowych konieczne jest jego wydzielenie z surowego gazu syntezowego, co przeprowadza się zwykle metodami omówionymi w p. 3.b i 3.c.

Katalityczna konwersja węglowodorów z parą wodną zostanie stonkowo szeroko omówiona, gdyż stosując ten proces wytwarza się ponad 80% światowej produkcji wodoru zużywanego głównie w rafineryjnych procesach wodorowych, w gazach do syntezy (przemysł azotowy, petrochemiczny) oraz w gazach o własnościach redukcyjnych (hutnictwo i przemysł metalurgiczny).

Wytwórnia wodoru, w której zastosowano proces konwersji węglowodorów z parą wodną, składa się z wielu współpracujących instalacji (etapów technologicznych). Poza zasadniczą instalacją konwersji konieczne są bowiem instalacje do oczyszczania surowca węglowodorowego oraz instalacje do oczyszczania i rozdzielania wytworzonego surowego gazu syntezowego (wydzielanie wodoru).

W tabelicy VIII.8 podano zasadnicze reakcje chemiczne przebiegające w poszczególnych etapach technologicznych realizowanych w wy-

Tabela VIII.8. Etapy technologiczne i reakcje chemiczne w wytwórni wodoru stosującej technologię katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną

Etap technologiczny	Reakcje kierunkowe	Reakcje uboczne	Efekt cieplny kJ/mol
Usuwanie organicznych związków siarki i węglowodorów nienasyconych	$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$ $RSR' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$ $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$	$C_nH_{2n+2} + (n+1)H_2 \rightarrow nCH_4$	120—130
Usuwanie siarkowodoru	$H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O$		0
Konwersja wstępna	$C_nH_{2n+2} + n + \frac{n+1}{2} H_2O \rightarrow$ $\rightarrow \frac{3n+1}{4} CH_4 + \frac{n-1}{4} CO_2$	$C_nH_{2n+2} + (n-1)H_2 \rightarrow nCH_4$	10—40
Konwersja katalityczna	$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$ $C_nH_{2n+2} + 2nH_2O \rightarrow nCO_2 + (3n+1)H_2$ $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	$C_nH_{2n} \rightarrow nC + nH_2$ $C_nH_{2n+2} \rightarrow nC + (n+1)H_2$ $2CO \rightarrow C + CO_2$	ok. 170
Srednotemperaturowa konwersja tlenku węgla z parą wodną	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$		> 0
Niskotemperaturowa konwersja tlenku węgla z parą wodną	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$		> 0
Usuwanie dwutlenku węgla	$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3^{1)}$		
Metanizacja ²⁾	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$ $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	

¹⁾ Lub procesy absorpcji CO₂ w absorbentach fizycznych

²⁾ Lub adsorpcyjny proces PSA.

twórni wodoru, w której surowy gaz syntezowy otrzymuje się metodą katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną. Każdy z tych etapów wymaga zastosowania innych parametrów i katalizatorów oraz odpowiednich rozwiązań konstrukcyjnych aparatury. Podstawowa reakcja katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną jest reakcją silnie endotermiczną, zatem musi być prowadzona w wysokiej temperaturze (800—900°C). Stwarza to wiele problemów, jak m.in. dostarczenie dużych ilości ciepła do strumieni o znacznym natężeniu przepływu, dobór odpowiednich materiałów konstrukcyjnych umożliwiających pracę reaktorów konwersji w temperaturze ponad 800°C i pod ciśnieniem do 5 MPa, wykorzystanie znacznych ilości ciepła zawartego w gazach spalinowych i w gazach odbieranych z reaktorów konwersji.

Koszt inwestycyjny wytwórni oraz jej koszty eksploatacyjne są duże. Złożony schemat technologiczny i specyficzne rozwiązanie konstrukcyjne aparatury sprawiają, że awaryjność instalacji jest znaczna (przestoje awaryjne wynoszą 5—10% czasu pracy instalacji).

Zdolność produkcyjna wytwórni wodoru pracujących z zastosowaniem katalitycznej konwersji węglowodorów może być bardzo zróżnicowane (100—100 000 m³ H₂/h). Im jest ona większa tym niższy jest jednostkowy koszt wytwarzania wodoru. Przykładowo można podać, że jednostkowy koszt wytwarzania wodoru metodą katalitycznej konwersji gazu ziemnego w instalacji o zdolności produkcyjnej 60 000 m³ H₂/h jest o 20% niższy od tego kosztu w instalacji produkującej 20 000 m³ H₂/h. Z tego względu preferuje się budowę bardzo dużych wytwórni z ewentualnym przekazywaniem wytwarzanego wodoru transportem rurociągowym do kilku niezbyt odległych odbiorców.

b. Surowce

Surowcami procesu katalitycznej konwersji z parą wodną mogą być: gaz ziemny, suche gazy rafineryjne, gazy płynne oraz ciekłe węglowodory o temperaturze wrzenia do 200°C. Najbardziej dogodnym surowcem jest wysokometanowy gaz ziemny, gdyż przy jego przeróbce upraszczają się znacznie operacje wstępnego oczyszczającego konwersję. Ponadto ma on zwykle stały skład chemiczny, co ułatwia sterowanie procesem konwersji.

Użycie jako surowców homologów metanu jest możliwe i dość powszechnie stosowane w praktyce. Jednostkowy koszt wytwarzania wodoru jest jednak wtedy nieco wyższy niż w przypadku metanu.

W tabelicy VIII.9 podano wskaźniki zużycia surowców i energii oraz względny udział kosztów wytwarzania wodoru metodą konwersji różnych surowców. Jak wynika z tych danych, koszt wytwarzania wodoru oraz koszt inwestycyjny instalacji wzrastają wraz ze wzrostem masy czą-

Tablica VIII.9. Wskaźniki zużycia surowców (na 1 t wytworzonego wodoru) oraz względny koszt wytwarzania wodoru z różnych surowców metodą katalitycznej konwersji z parą wodną¹⁾

Wskaźnik	Surowce gazowe		Surowce ciekłe	
	wysokometanowy gaz / ziemny	C ₁ —C ₂	C ₃ —C ₄	benzyna
Zużycie:				
surowca, m ³	3200	2720	4,45	3,79
paliwa, GJ	194	203	208	227
energii elektr., kWh	840	1900	1730	1590
wody chłodzącej, m ³	454	712	712	691
Względny udział kosztów:				
surowca	1,0	1,02	1,02	1,02
energii	1,0	1,57	1,34	1,55
robocizny	1,0	1,04	1,08	1,09
Względny koszt wytwarzania wodoru	1,0	1,19	1,12	1,20
Względny koszt inwestycyjny	1,0	1,05	1,03	1,10

¹⁾ Dane w tablicy dotyczą wytwarzania wodoru w instalacji pracującej pod ciśnieniem 7 MPA i mającej zdolność produkcyjną 11 800 m³/h gazu zawierającego 97% wodoru.

steckowej surowca. Koszt wytwarzania wodoru z metanu jest o ok. 20% niższy niż z surowców ciekłych. Z tego względu najczęściej stosowanym surowcem jest wysokometanowy gaz ziemny. W przypadku jego braku stosuje się frakcje benzynowe. Zastosowanie jako surowców konwersji gazów rafineryjnych zawierających węglowodory C₁—C₄ jest stosunkowo rzadkie. Gazy te wykorzystywane bądź jako surowce w innych procesach rafineryjnych lub petrochemicznych, bądź spalane jako paliwo. Ich skład chemiczny nie jest bowiem stały, co poważnie utrudnia prowadzenie konwersji.

c. Schemat technologiczny i przebieg procesu w wytwórni wodoru

Informacje wstępne

Proces technologiczny otrzymywania wodoru przez konwersję węglowodorów z parą wodną obejmuje następujące etapy technologiczne: przygotowanie surowca, konwersja katalityczna, konwersja tlenku węgla, usuwanie dwutlenku węgla oraz usuwanie tlenku węgla przez jego metanizację lub metodami adsorpcyjnymi. Jako oddzielny etap technologiczny stosuje się niekiedy tzw. wstępną konwersję surowca, szczególnie wskazaną w przypadku przeróbki frakcji benzynowych. Coraz powszechniejsze ostatnio zastosowanie procesu PSA do finalnego oczyszczania wodoru upraszcza technologię wytwórni, gdyż eliminuje procesy niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla oraz jego metanizacji.

W technologii wytwarzania wodoru bardzo istotne jest efektywne wykorzystanie ciepła oraz energii kinetycznej strumieni gazowych.

Optymalne wykorzystanie energii zawartej w gazach spalinowych oraz w międzyoperacyjnych gazach technologicznych umożliwia znaczne obniżenie kosztów wytwarzania wodoru. Koszt niezbędnej energii stanowi bowiem aż 30—40% kosztów eksploatacyjnych wytwórni.

Nowoczesne reaktory konwersji katalitycznej węglowodorów z parą wodną pracują pod ciśnieniem 2—5 MPa. Wysokie ciśnienie nie jest tu wprawdzie korzystne z punktu widzenia termodynamiki (zwiększa ponadto koszty inwestycyjne), ale umożliwia pełniejsze wykorzystanie ciepła i energii kinetycznej strumieni gazowych. Praca pod wyższym ciśnieniem wpływa też korzystnie na wartość współczynników przeniesienia ciepła. Ma to bardzo istotne znaczenie w pracy reaktorów konwersji, w których natężenie strumienia cieplnego na jednostkę powierzchni musi być bardzo duże, a ze względu na wytrzymałość materiału nie można dopuścić do przegrzania ścianek rur reaktora. Z tych powodów koszt wytwarzania wodoru w instalacjach ciśnieniowych jest w ogólnym bilansie niższy.

Schemat technologiczny wytwórni wodoru metodą konwersji katalitycznej węglowodorów z parą wodną przedstawiono na rys. VIII.20. W oparciu o ten schemat omówione zostaną poszczególne etapy procesu. Dla uzupełnienia obrazu w tabl. VIII.10 podano przykładowe składy gazów po kolejnych etapach procesu technologicznego w wytwórni wodoru.

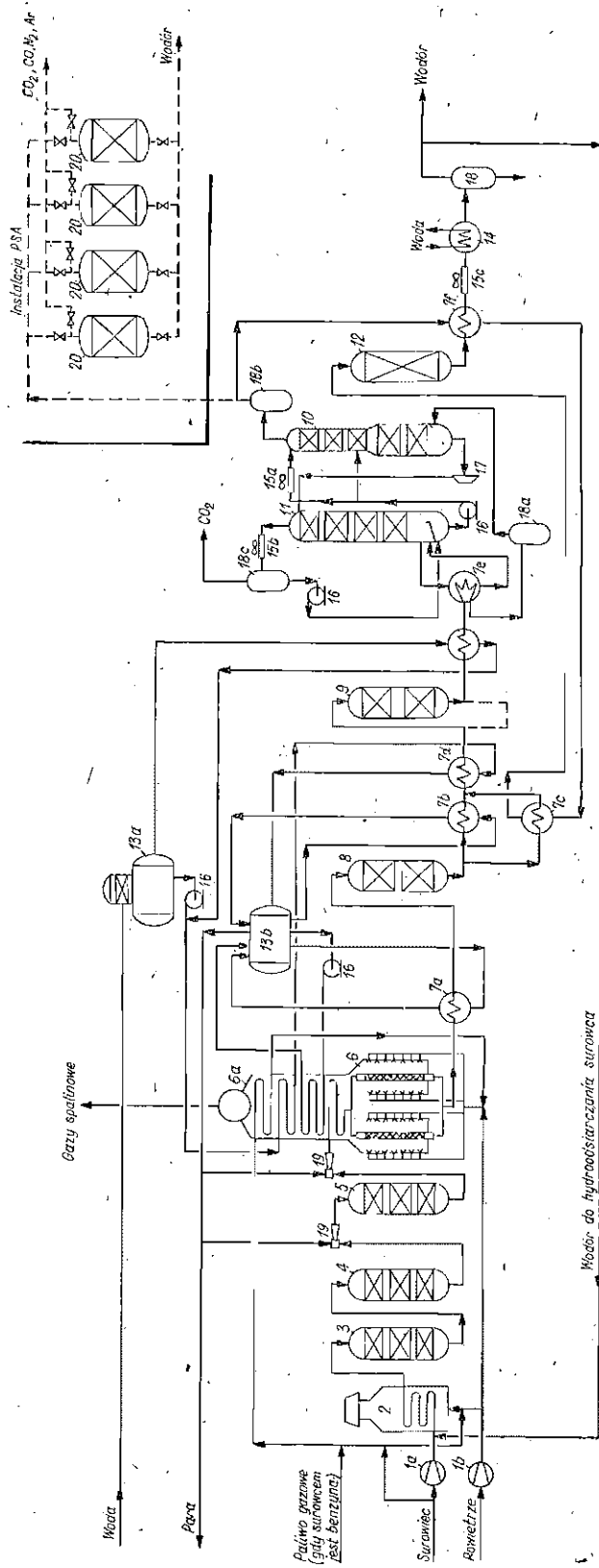
Tablica VIII.10. Składy gazów¹⁾ po kolejnych etapach produkcji wodoru metodą katalitycznej konwersji gazów ziemnego lub rafineryjnego z parą wodną (% obj.)²⁾

Wyszczególnienie	Gaz ziemny					Gaz rafineryjny				
	CH ₄	C ₂ i wyż- sze	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ i wyż- sze	CO	CO ₂	H ₂
Zawartość w: surowcu	93,0	6,9	—	0,1	—	20,0	47,0	—	—	32,8
gazie po konwersji z parą wodną	1,6	—	11,9	10,5	76,0	2,4	—	11,2	12,0	74,4
gazie po średniotemperaturowej konwersji CO	1,5	—	2,9	17,7	77,9	2,2	—	2,9	18,5	76,4
gazie po niskotemperaturowej konwersji CO	1,5	—	0,3	19,8	78,4	2,1	—	0,3	20,6	77,0
gazie po usunięciu CO ₂	1,8	—	0,4	0,6	97,2	2,6	—	0,4	0,6	96,4
gazie po metanizacji CO	2,7	—	0,1	0,1	97,1	3,5	—	0,1	0,1	96,3

¹⁾ Bez uwzględnienia zawartości pary wodnej.

Przygotowanie surowca

Zawartość siarki w surowcu poddawany konwersji nie powinna przekraczać 0,5 mg/m³, a węglowodorów nienasyconych 0,5—1% obj. Sposób oczyszczania surowca dobiera się stosownie do jego rodzaju. W przypadku gdy surowcem jest gaz ziemny lub suche gazy rafineryjne, w których siarka występuje w postaci siarkowodoru lub merkaptanów,



Rys. VIII.20. Schemat wytwórni wodoru pracującej z zastosowaniem katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną
 1 — sprężarki, 2 — piec rurowy, 3 — reaktor hydrodsiarczenia surowca, 4 — adsorber siarkowodoru wypełniony ZnO, 5 — reaktor konwersji wstępnej, 6 — główny reaktor konwersji węglowodorów, 6a — komora spalin, 7 — wymienniki ciepła, 8 — reaktor średniotemperaturowej konwersji CO, 9 — reaktor niskotemperaturowej konwersji CO, 10 — adsorber CO₂, 11 — desorber CO₂, 12 — reaktor metanizacji, 13 — kotły, 14 — chłodnica wodna, 15 — chłodnice powietrzne, 16 — pompy, 17 — turbina ekspansyjna, 18 — separator, 19 — dyfuzory (dysze), 20 — adsorber PSA

a zawartość węglowodorów nienasyconych jest niewielka, wystarcza zwykle jednostopniowe oczyszczanie adsorpcyjne. Strumień gazu przepuszcza się w tym celu przez warstwę adsorbenta, którym jest tlenek cynku z małym dodatkiem tlenku miedziowego. Proces prowadzi się w adsorberach zawierających kilka warstw adsorbentu uformowanego w ziarna o średnicy 3—5 mm. Odsiarczanie gazu prowadzi się pod ciśnieniem 2—3 MPa, w temp. 260—350°C z objętościową szybkością strumienia gazu 1000 h⁻¹.

Dwustopniowe odsiarczanie wstępne jest konieczne wówczas, gdy surowcem konwersji są frakcje benzynowe, w których siarka może występować w postaci siarczków organicznych lub tiofenów¹⁾. Surowiec pod ciśnieniem 2—3 MPa łączy się ze strumieniem wodoru, a następnie kieruje do pieca 2 (rys. VIII.20). Ogrzany do temp. 350—400°C strumień surowca i wodoru wprowadza się do reaktora 3 wypełnionego katalizatorem kobaltowo-molibdenowym. W typowych warunkach hydroodsiarczania związki siarki oraz węglowodory nienasycone zawarte w surowcu ulegają uwodornieniu. Strumień produktów reakcji wprowadza się następnie do adsorbera 4 wypełnionego tlenkiem cynkowym, który adsorbuje siarkowodor stanowiący produkt reakcji uwodornienia związków siarki.

Zalecany i stosowany w niektórych tylko przypadkach proces tzw. wstępnej konwersji surowca polega na reakcji hydrokrakowania węglowodorów C₃—C₁₀ do metanu w obecności pary wodnej i katalizatora. Źródłem wodoru jest reakcja metanu z parą wodną, która w warunkach wstępnej konwersji jest reakcją uboczną o ograniczonym zasięgu. Po wstępnej konwersji surowca uzyskuje się gaz zawierający metan jako podstawowy składnik. Z surowca o niejednorodnym składzie chemicznym uzyskuje się zatem jednorodny surowiec — gaz o wysokiej zawartości metanu. Właściwy proces konwersji katalitycznej takiego jednorodnego surowca przebiega znacznie efektywniej, łatwiej udaje się utrzymać optymalne warunki pracy reaktora konwersji, lepsze jest wykorzystanie przestrzeni reakcyjnej oraz większa jest żywotność katalizatora (w porównaniu z bezpośrednią konwersją katalityczną surowca o niejednorodnym składzie chemicznym).

Wstępnej konwersji jest poddawany surowiec węglowodorowy bezpośrednio po odsiarczaniu. Prowadzi się ją w temp. 400—450°C w reaktorze 5 (rys. VIII.20) wypełnionym katalizatorem o dużej zawartości niklu (40—40⁰/σ Ni/γ-Al₂O₃²¹). Przed reaktorem konwersji wstępnej do surowca wprowadza się parę wodną (w ilości 2:1 w stosunku do surowca). Produkty wstępnej konwersji (po ewentualnym uzupełnieniu ilości pary wodnej) wprowadza się bezpośrednio do reaktora 6.

¹⁾ Jest to konieczne również w przypadku surowców gazowych, gdy zawierają one nie tylko H₂S, lecz także organiczne związki siarki.

Katalityczna konwersja węglowodorów z parą wodną

Stopień przemiany surowca w reakcji katalitycznej konwersji decyduje o składzie otrzymanego gazu. Uzyskanie wodoru o czystości 95—98% obj. jest uwarunkowane osiągnięciem stopnia przemiany surowca wynoszącego 90—95%. Aby to było możliwe w procesie bezkatalitycznym, trzeba byłoby w przypadku konwersji metanu zastosować temperaturę przekraczającą 1300°C. Dzięki użyciu katalizatorów wystarczająca okazała się temperatura 800—900°C.

W procesie konwersji węglowodorów z parą wodną jako katalizator stosuje się nikiel osadzony na tlenku glinowym w postaci α lub na tlenkach krzemu i magnezu. Zawartość niklu w katalizatorze wynosi 5—30%. Jako składnik promotujący stosuje się tlenki wapnia, magnezu lub glinokrzemian potasowy $KAlSiO_4^{22}$. Dodatek promotorów zapobiega trwałemu osadzaniu się koksu, wpływając korzystnie na żywotność katalizatora. Ogólnie biorąc, szybkość osadzania się koksu jest tym większa, im większa jest masa cząsteczkowa surowca. Dezaktywacji katalizatorów spowodowanej osadzeniem się koksu na powierzchni ziaren zapobiega się przez wstępną konwersję surowców o większej masie cząsteczkowej oraz przez staranne utrzymywanie optymalnych parametrów reakcji. Katalizator ulega również dezaktywacji wskutek utleniania niklu parą wodną. Powstały tlenek niklowy reaguje z tlenkiem glinu tworząc glinian niklowy, który nie jest aktywny w reakcji konwersji węglowodorów. Utlenianie niklu jest szczególnie intensywne w temperaturze poniżej 700°C.

Żywotność katalizatora konwersji może wynosić ok. 2 lata, pod warunkiem starannego oczyszczania surowca z trucizn katalizatora (związki siarki, arsenu, chlorowców, ołowiu i miedzi) i utrzymywania optymalnych warunków procesu.

Proces konwersji najczęściej prowadzi się pod ciśnieniem 2—2,5 MPa. Przed wprowadzeniem do konwertora strumień surowca miesza się w dyfuzorach z taką ilością pary wodnej, aby wystarczyła ona zarówno w procesie konwersji węglowodorów, jak i w procesie konwersji tlenku węgla. Dlatego optymalny stosunek pary do surowca wynosi 4—6:1. Większe wartości tego stosunku (ok. 6:1) stosuje się w przypadku przeróbki surowców węglowodorowych o większej masie cząsteczkowej.

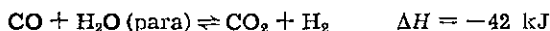
W instalacjach pracujących pod ciśnieniem 2—2,5 MPa optymalna temperatura reakcji konwersji węglowodorów wynosi 830—850°C. Wysoka temperatura oraz ciśnienie stawiają szczególne wymagania materiałom konstrukcyjnym rur w reaktorze konwersji. Rury te są wykonywane z żaroodpornych stali chromowo-niklowych zawierających domieszkę niobu lub tantalu. Pomimo starannego doboru materiału awarie rur reakcyjnych stanowią ok. 50% przyczyn przerw w pracy instalacji konwersji. W reaktorze 6 znajduje się 50—200 ustawionych pionowo

i wypełnionych katalizatorem rur reakcyjnych, w których utrzymuje się potrzebną temperaturę przez spalanie paliwa gazowego w palnikach umocowanych w ścianach reaktora. Do instalacji reaktorów konwersji zalicza się komorę spalin 6a, w której wykorzystuje się ciepło gazów spalinowych do ogrzewania surowca i pary kierowanej do konwersji oraz do wytwarzania pary technologicznej i energetycznej, a także do ogrzewania powietrza kierowanego do palników gazowych.

Gaz opuszczający reaktor 6 ma temperaturę 870—850°C. Ochładza się on w wytwornicy pary 7a do temperatury niezbędnej w procesie średnotemperaturowej konwersji tlenku węgla.

Konwersja tlenku węgla

Gaz opuszczający reaktor konwersji 6 zawiera 6—15% tlenku węgla. W celu uzyskania wodoru o wysokim stopniu czystości konieczna jest głęboka konwersja tlenku węgla przebiegająca wg reakcji



Konwersja tlenku z parą wodną jest więc zarazem reakcją dostarczającą dodatkowo wodoru oraz stanowiącą istotny etap w oczyszczaniu gazu (utlenianie CO do CO₂, który łatwiej usunąć).

Najważniejsze w unowocześnieniu tego procesu było wprowadzenie ze względów kinetycznych konwersji dwustopniowej.

I stopień — tzw. średnotemperaturowa konwersja tlenku węgla (350—400°C), katalizator żelazowo-chromowy (85—90% Fe, 7—10% Cr) w kilku warstwach z międzystopniowym chłodzeniem gazu w przypadku zawartości CO większej od 10% (reaktor 8 na rys. VIII.20); gaz po tej konwersji zawiera 3—4% i po ochłodzeniu w wytwornicy pary 7b i wymiennikach 7c i 7d kierowany jest do reaktora 9.

II stopień — tzw. niskotemperaturowa konwersja tlenku węgla (220—250°C), katalizator miedziowo-cynkowy osadzony na aktywowanym tlenku glinowym; gaz po tej konwersji zawiera nie więcej niż 0,5% obj. CO i po ochłodzeniu jest kierowany do instalacji usuwania CO₂.

Niskotemperaturowa konwersja CO nie jest stosowana w tych wytwórniach, w których do finalnego oczyszczania wodoru stosuje się adsorpcyjny proces PSA.

Usuwanie dwutlenku węgla i metanizacja

Gaz odbierany z reaktora 9 zawiera 16—23% obj. dwutlenku węgla. W celu uzyskania wodoru o czystości 95—98% niezbędny jest taki stopień usunięcia dwutlenku węgla, aby jego zawartość w gazie nie przekraczała 0,8% obj. Bowiernawet przy tej zawartości następuje w procesie metanizacji strata ok. 3% wodoru zużywającego się w reakcji z dwutlenkiem węgla. Ponadto tworzący się w tej reakcji metan obniża stężenie wodoru w gazie o ok. 1% obj.

W celu usunięcia CO_2 można stosować absorpcję w etanoloaminach, ale w wytwórniach wodoru stosuje się najczęściej prowadzone pod zwiększonym ciśnieniem mycie potasowe (tzw. metoda Bensona-Fielda). Jest to absorpcja CO_2 w gorących 25—35-procentowych roztworach węglanu potasowego (w przypadku niektórych procesów z dodatkiem dwuetano-loaminy lub związków trójwartościowego arsenu)²³.

Do oczyszczania gazów zawierających duże ilości składników kwaśnych (CO_2 i H_2S) i znajdujących się pod wysokim ciśnieniem zamiast mycia potasowego stosuje się najczęściej procesy polegające na absorpcji fizycznej tych składników w rozpuszczalnikach organicznych. Procesy tego typu charakteryzują się małą krotnością cyrkulacji absorbenta, a w związku z tym stosunkowo małym zużyciem energii i niedużymi kosztami eksploatacyjnymi. Koszty te obniża także fakt, że desorpcja CO_2 następuje bez ogrzania, tj. tylko w wyniku obniżenia ciśnienia.

Jako absorbenty fizyczne stosuje się węglan propylu (proces Fluor-Solvent), N-metylopirolidon-2 (proces Purisol), fosforan trój-*n*-butylowy (proces Estasolvan) oraz metanol ochłodzony do temperatury poniżej -30°C (proces Rectisol). Stosowany jest też tzw. proces Sulfinol, w którym wykorzystano mieszaninę absorbenta fizycznego i adsorbenta reagującego z wydzielanymi składnikami gazu.

W zależności od ciśnienia cząstkowego i zawartości dwutlenku węgla w określonym gazie oraz z uwzględnieniem warunków lokalnych do usuwania CO_2 wybiera się proces mycia potasowego, proces Sulfinol lub któryś z wymienionych procesów fizycznych. Kryteria tego wyboru oraz zalety i wady poszczególnych procesów są szeroko omawiane w wielu publikacjach^{12,24,25,26}.

Gaz wodorowy po absorpcji dwutlenku węgla zawiera 0,2—0,5% obj. CO oraz 0,8—1% obj. CO_2 . Zawartość tych składników jest niepożądana, a w przypadkach niektórych zastosowań wodoru — wręcz niedopuszczalna.

Ostateczne usunięcie tlenków węgla następuje w procesie metanizacji. Proces ten polega na ich katalitycznym uwodornieniu do metanu i wody (odwrócenie reakcji konwersji). Metanizację prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego 30—50% niklu osadzonego na nośniku tlenkowym (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , MgO lub mieszanina tlenków). Proces prowadzi się w temp. 280—350°C, pod ciśnieniem 2,0—2,5 MPa w typowych reaktorach z nieruchomą warstwą katalizatora. Gaz z separatora 18b ogrzewa się do temperatury procesu w wymiennikach 7f i 7c (rys. VIII.20) strumieniem gazu opuszczającego reaktor metanizacji oraz strumieniem gazu opuszczającego reaktor średniotemperaturowej konwersji tlenku węgla. Po metanizacji uzyskuje się gaz zawierający 95—98% wodoru, 2—5% metanu. Zawartość tlenku i dwutlenku węgla nie przekracza 10⁻³⁰% obj.

d. Modyfikacje procesu katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną

Zastosowanie adsorpcyjnego procesu PSA. W ostatnich latach w wielu wytwórniach wodoru zastosowano końcowe oczyszczanie wodoru adsorpcyjną metodą PSA (p. 3.c). Proces PSA umożliwia bowiem uzyskanie wodoru o bardzo dużej czystości (99,99% obj. H_2). W adsorberach zeolitowych instalacji PSA usuwa się z gazu tlenek i dwutlenek węgla. Z tego względu stało się możliwe wyeliminowanie z wytwórni wodoru procesów niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla oraz metanizacji. Jak podano w p. 3.c, aparatura i obsługa instalacji PSA są bardzo proste, co istotnie wpływa na zmniejszenie awaryjności całej wytwórni wodoru. Wspomniane zalety sprawiają, że zastosowanie w wytwórni wodoru instalacji PSA obniża koszt zużycia surowców i energii o ok. 10%, a całkowity koszt produkcji wodoru o 5—7%.

W przypadku dużych wytwórni wodoru (400 mln m^3/r) włączenie instalacji PSA do schematu pociąga za sobą wzrost kosztów inwestycyjnych wytwórni o ok. 10%. W każdym przypadku ogólny koszt wytwarzania wodoru z zastosowaniem procesu PSA jest jednak niższy od kosztu wytworzenia tego gazu w schemacie tradycyjnym, tj. z niskotemperaturową konwersją i metanizacją CO (o ok. 8% w przypadku wytwórni wodoru o zdolności produkcyjnej 510 mln m^3/r)²⁷.

Niewątpliwe korzyści techniczne i ekonomiczne wynikające z zastosowania procesu PSA sprawiają, że jest on coraz powszechniej stosowany w technologii wytwarzania wodoru w nowych instalacjach oraz wprowadzany do schematu wytwórni już istniejących.

Zastosowanie turbosprężarek. Do większości instalacji rafineryjnych zużywających wodór trzeba dostarczać ten gaz pod ciśnieniem 5—15 MPa. Ciśnienie wodoru opuszczającego jego wytwórnię wynosi tylko 2—2,5 MPa. Sprężanie wodoru do ciśnienia ok. 15 MPa wymaga znacznego nakładu energii. Wobec małej gęstości wodoru może on być sprężany tylko za pomocą sprężarek tłokowych. Nie jest bowiem możliwe zastosowanie do tego celu bardziej wydajnych i tańszych w eksploatacji turbosprężarek.

W nowych rozwiązaniach technologicznych wytwórni wodoru wykorzystuje się część ciepła gazów do konwersji węglowodorów oraz ciepło gazów po średnotemperaturowej konwersji tlenku węgla do produkcji pary wodnej, która rozprężając się napędza turbosprężarki. Sprężają one gaz po konwersji tlenku węgla do ciśnienia 7—15 MPa. Gaz ten zawiera bowiem dużo dwutlenku węgla i ma na tyle dużą gęstość, że może być sprężany turbosprężarkami²⁸. Sprężony gaz pod ciśnieniem 5—15 MPa kieruje się do adsorpcyjnego usuwania dwutlenku węgla oraz do metanizacji lub do oczyszczania metodą PSA.

W porównaniu ze sprężaniem wodoru w sprężarkach tłokowych technologia z omówionym sposobem zastosowania turbosprężarek jest bardziej ekonomiczna.

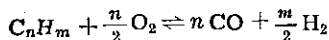
Inne modyfikacje. Szybkość objętościowa gazu w reaktorach katalitycznej konwersji węglowodorów jest ograniczona szybkością doprowadzania ciepła do strumienia gazu w reaktorach rurowych. W konwencjonalnych reaktorach konwersji ciepło doprowadzane od palników do rur jest przenoszone przez promieniowanie. Przy tej samej różnicy temperatury można zwiększyć natężenia przenoszenia ciepła dzięki ciepłu przenoszonemu przez konwekcję. W tym celu czynione są próby spalania gazu opałowego pod ciśnieniem. Wiąże się to z koniecznością doprowadzania do palników sprężonych strumieni gazu i powietrza, co znacznie zwiększa zużycie energii. Większa wydajność wytwórni może jednak z nadwyżką skompensować tę stratę.

Czynione są również próby prowadzenia katalitycznej konwersji węglowodorów w fazie fluidalnej z ciałem stałym jako nośnikiem ciepła. Technologia ta nie jest jednak dotychczas stosowana na skalę przemysłową.

5. WYTWARZANIE WODORU METODĄ ZGAZOWANIA SUROWCÓW WĘGLOWODOROWYCH Z PARĄ WODNĄ I TLENEM

a. Podstawowe informacje o procesie

Zgazowanie węglowodorów polega na reakcji surowca z ograniczoną ilością tlenu, przebiegającej w obecności pary wodnej



W procesie przebiegają również uboczne inne reakcje tlenu i pary wodnej z węglowodorami, a produktami ich są dwutlenek węgla (do 5%), metan (ok. 0,5%) oraz sadza (1—3%).

Zgazowanie prowadzi się bez katalizatora w temp. 1300—1600°C i pod ciśnieniem 3—10 MPa. Poddaje mu się różne surowce węglowodorowe — od metanu do ciężkich pozostałości ropnych. W przemyśle rafineryjnym szczególną zaletą procesu jest właśnie możliwość wykorzystania w nim jako surowców do wytwarzania wodoru tanich produktów przeróbki ropy — pozostałości ropnych lub asfaltów z odasfaltowania. Surowce poddawane zgazowaniu mogą zawierać dużo siarki i innych zanieczyszczeń niewęglowodorowych. Wymagane jest jedynie, aby surowiec był ciekły i łatwy do przepompowywania w temp. 200—300°C.

Mieszaninę surowca, pary wodnej i tlenu wtryskuje się za pomocą

specjalnych palników do komory reaktora zgazowania. W przypadku zgazowania pozostałości ropnych na 1 kg surowca zużywa się 0,7—0,9 m³ tlenu oraz 0,4—0,5 kg pary wodnej. Z reaktora zgazowania odbiera się gaz zawierający ok. 45% obj. wodoru, 45% obj. tlenku węgla, 5% dwutlenku węgla oraz niewielkie ilości siarkowodoru, azotu i argonu. Po ochłodzeniu gaz ten kieruje się do dalszej przeróbki, która polega na usunięciu sadzy, konwersji tlenku węgla, usunięciu dwutlenku węgla i metanizacji reszty CO. Jako produkt otrzymuje się gaz wodorowy zawierający 95—98% H₂.

Koszt wytwarzania wodoru metodą zgazowania pozostałości ropnych jest 1,2—1,5 raza większy od kosztu wytwarzania wodoru metodą konwersji katalitycznej gazu ziemnego z parą wodną²⁰. Również koszt instalacji zgazowania jest blisko dwukrotnie wyższy od kosztu inwestycyjnego porównywalnej instalacji konwersji katalitycznej. Te wyższe koszty są przyczyną małego rozpowszechnienia procesu zgazowania, którego zastosowanie do produkcji wodoru uważa się obecnie za uzasadnione tylko w przypadku deficytu surowców węglowodorowych do wytwarzania wodoru metodą konwersji katalitycznej.

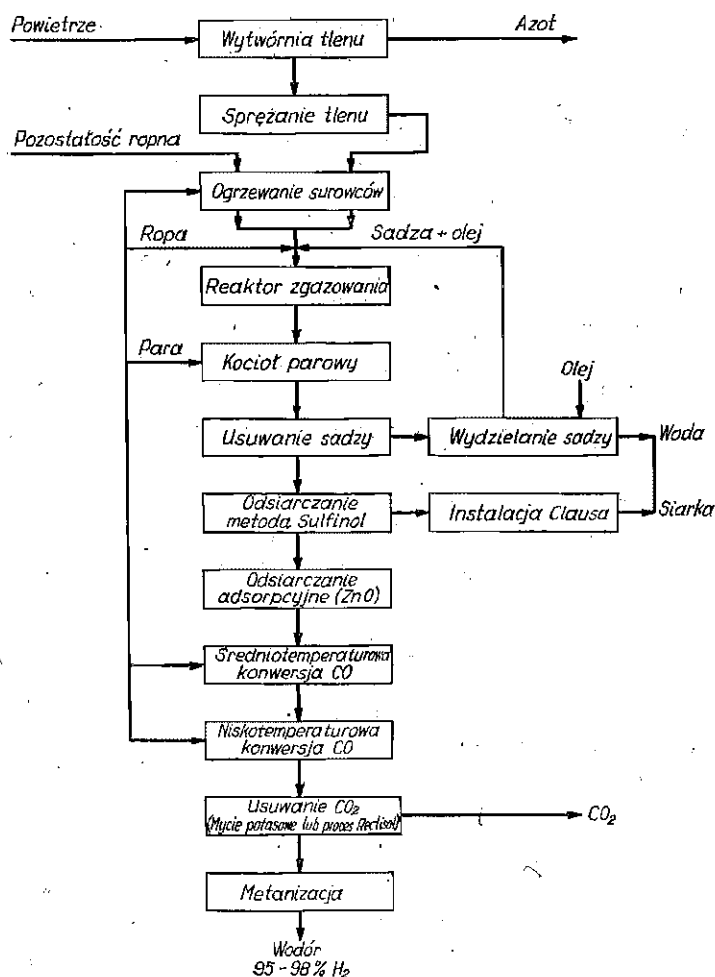
Obecnie na świecie pracuje ok. 200 wytwórni wodoru wykorzystujących metodę zgazowania. Stosowane są dwa warianty technologiczne tej metody, różniące się zarówno sposobem zgazowania pozostałości ropnej, jak i sposobem dalszej przeróbki gazu odbieranego z reaktora zgazowania na gaz o wysokiej zawartości wodoru. Pierwszym wariantem jest proces opracowany przez firmę Shell (Royal Dutch Shell Group)^{30,31,32}, drugim proces firmy Texaco^{33,34}. Zasadnicza różnica między tymi procesami polega na sposobie odbioru ciepła z gazu opuszczającego strefę zgazowania. W procesie Shell ciepło wykorzystuje się do wytworzenia pary wodnej w kotle-utylizatorze; w metodzie Texaco gaz jest ochładzany przez bezpośrednie wtryskiwanie wody (tzw. *quench system*). Konsekwencją wyboru określonego sposobu chłodzenia gazu są różnice w dalszych etapach technologicznych przeróbki gazu odbieranego z reaktora zgazowania.

W procesie Shell zgazowanie prowadzi się pod ciśnieniem do 8 MPa, a w procesie Texaco nawet do 15 MPa. Obydwa procesy mają bardzo zbliżone wskaźniki technologiczne i ekonomiczne. Również rozpowszechnienie tych procesów jest podobne (po ok. 100 instalacji produkcyjnych). Jako czynnik utleniający stosuje się w nich tak samo 95-procentowy tlen. Otrzymuje się go w instalacji niskotemperaturowego rozdzielania powietrza i następnie spręża do ciśnienia roboczego instalacji zgazowania. W niektórych rozwiązaniach do sprężania tlenu wykorzystuje się parę wysokoprężną wytwarzaną w instalacji zgazowania. Rozwiązanie takie umożliwiłoby uzyskanie pewnych oszczędności energii, jednak zbyt silnie uzależnia pracę tlenowi od pracy instalacji zgazowania. Stwarza to kłopoty eksploatacyjne.

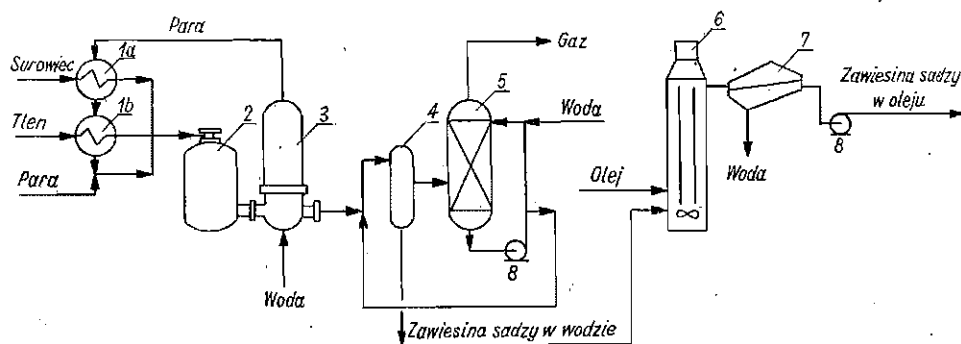
b. Zgazowanie pozostałości ropnych metodą Shell

Schemat ideowy etapów technologicznych produkcji wodoru przez zgazowanie pozostałości ropnych metodą Shell przedstawiono na rys. VIII.21. Natomiast na rys. VIII.22 przedstawiono uproszczony schemat technologiczny węzła reaktora zgazowania i aparatów do usuwania sadzy z gazu poreakcyjnego.

Tlen i pozostałość ropna ogrzewa się oddzielnie w podgrzewaczach parowych 1a do temperatury ok. 300°C. Ogrzane reagenty oraz parę wodną wprowadza się do reaktora zgazowania 2 przez specjalne palniki rozpylające umieszczone w górnej części aparatu. Reaktor jest wykonany ze stali węglowej, ma średnicę 2—5 m i wysokość 8—14 m. Komora zgazowania wewnątrz reaktora jest wyłożona ceramiczną warstwą wytrzymałą działaniem temperatury 1600—1700°C.



Rys. VIII.21. Schemat ideowy procesu produkcji wodoru przez zgazowanie pozostałości ropnych metodą Shell



Rys. VIII.22. Uproszczony schemat technologiczny wężła zgazowania pozostałości ropnych metodą Shell

1 — podgrzewacze, 2 — reaktor zgazowania, 3 — kocioł utylizator, 4 — skrubber (separator), 5 — skrubber wodny, 6 — kontaktor, 7 — odstojnik (tzw. granulatur zawiesiny sadzy w oleju), 8 — pompy

W komorze zgazowania reaktora następuje zgazowanie surowca przebiegające w temp. 1300—1500°C i pod ciśnieniem 6—8 MPa. W tabl. VIII.11 podano dane charakteryzujące proces zgazowania dwóch surowców, prowadzony metodą Shell pod ciśnieniem 6 MPa.

Tablica VIII.11. Charakterystyka surowców, zużycie czynników zgazowujących oraz skład i wydajność gazu uzyskiwanego z reaktora zgazowania (proces Shell)

Wyszczególnienie	Pozostałość próżniowa	Asfalt z deasfaltyzacji
Charakterystyka surowca		
gęstość, g/cm ³	1,02	1,07
lepkość w temp. 20°C, mm ² /s	24	120
stosunek C : H	8,81	8,89
zawartość siarki, % wag.	4,9	6,6
zawartość popiołu, % wag.	0,1	0,1
Zużycie czynników zgazowujących		
tłenu, kg/kg surowca	1,03	0,95
pary wodnej, kg/kg surowca	0,50	0,50
Skład gazu z reaktora, % obj.		
wodór	45,3	44,7
tlenek węgla	47,7	48,2
dwutlenek węgla	5,1	4,6
metan	0,6	0,6
azot	0,2	0,2
siarkowódor	1,0	1,6
siarczek karbonylu	0,05	0,06
Wydajność gazu, m ³ /kg surowca	2,71	2,64

Gaz z reaktora zgazowania 2 (rys. VIII.22) wprowadza się w temperaturze ok. 1300°C do kotła-utylizatora 3, w którym ulega ochłodzeniu do temp. 200—300°C. Wytwarza się para wysokoprężna o ciśnieniu o 1—2 MPa wyższym od ciśnienia w komorze reaktora zgazowania.

Strumień gazu o składzie podanym w tabl. VIII.11 zawiera ok. 10 g/m^3 sadzy powstałej w wyniku reakcji ubocznych procesu zgazowania. Przed dalszą przeróbką gazu konieczne jest jej usunięcie. W tym celu gaz przepływa się wodą w dwóch kolejnych skruberach 4 i 5 w temp. $70\text{--}80^\circ\text{C}$ oraz $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Zawieszoną sadzę w wodzie kontaktuje się z mazutem lub destylatem próżniowym (kontaktor 6). Sadza przechodzi do warstwy olejowej. Zawieszoną sadzę w oleju łączy się z surowcem wprowadzanym do reaktora lub spala jako paliwo.

Wolny od sadzy gaz odbierany ze skrubera 5 (patrz również schemat ideowy na rys. VIII.21) poddaje się odsiarczaniu. W wytwórniach wodoru stosujących proces firmy Shell odsiarczanie prowadzi się metodą Sulfinol^{12,24,26}, uzyskując gaz zawierający nie więcej niż 5 ppm siarki. Jednocześnie następuje usunięcie ok. 90% CO_2 . Gaz oczyszczony metodą Sulfinol ogrzewa się do temp. 400°C i wprowadza do adsorbenta zawierającego tlenek cynku w celu usunięcia reszty (bardzo już małe ilości) związków siarki. Po dwustopniowej konwersji tlenku węgla i usunięciu dwutlenku węgla gaz zawiera ok. 97% wodoru oraz ok. 0,3% obj. tlenku węgla. Jeżeli ta zawartość tlenku węgla nie stanowi przeszkody w zastosowaniu wodoru, to gaz spręża się do wymaganego ciśnienia i przesyła do odbiorcy. W przypadku gdy wymagany jest gaz wodorowy nie zawierający tlenku węgla, konieczne staje się dodatkowe zastosowanie metanizacji lub procesu PSA.

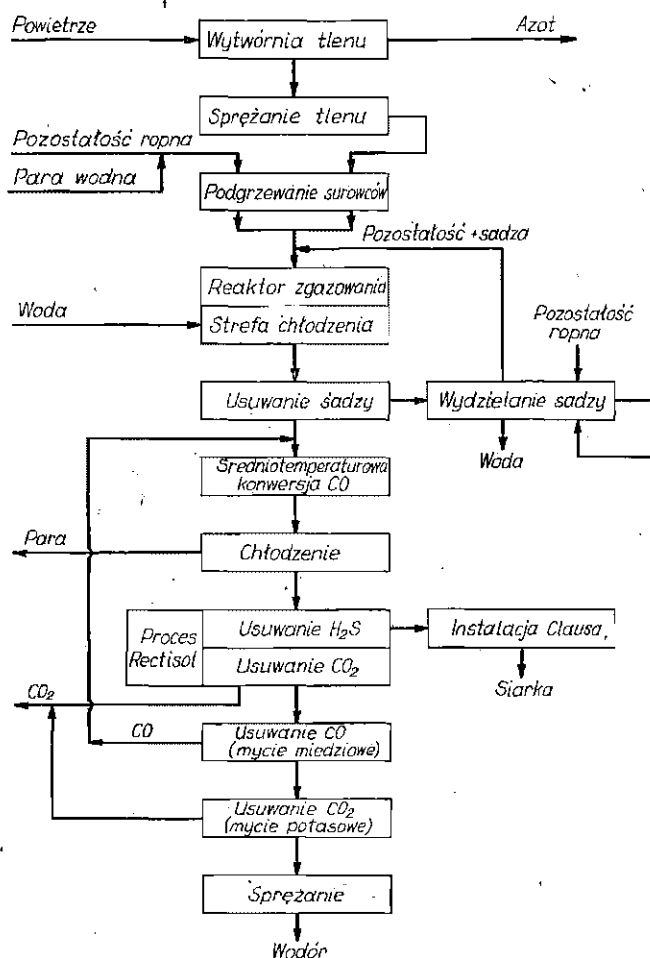
W procesie wytwarzania wodoru przez zgazowanie pozostałości ropnych metodą Shell zużycie pary wodnej wynosi ok. 22 t/t wytworzonego wodoru, a zużycie pozostałości 5,6 t/t H_2 (z tego 1,2 t — jako paliwo). Około 55% zapotrzebowania instalacji na parę pokrywa własna para produkowana w kotłach-utylicatorach.

c. Zgazowanie pozostałości ropnych metodą Texaco

Proces texaco umożliwia prowadzenie zgazowania pozostałości ropnych oraz dalszych etapów przeróbki gazu pod ciśnieniem 8—15 MPa. Charakterystyczną cechą tego procesu jest zastosowanie systemu bezpośredniego chłodzenia gazu wodą wprowadzaną do dolnej części reaktora.

Schemat ideowy kolejnych etapów technologicznych produkcji wodoru przez zgazowanie pozostałości ropnych metodą Texaco przedstawiono na rys. VIII.23, a na rys. VIII.24 uwidoczniono schemat technologiczny węzła zgazowania.

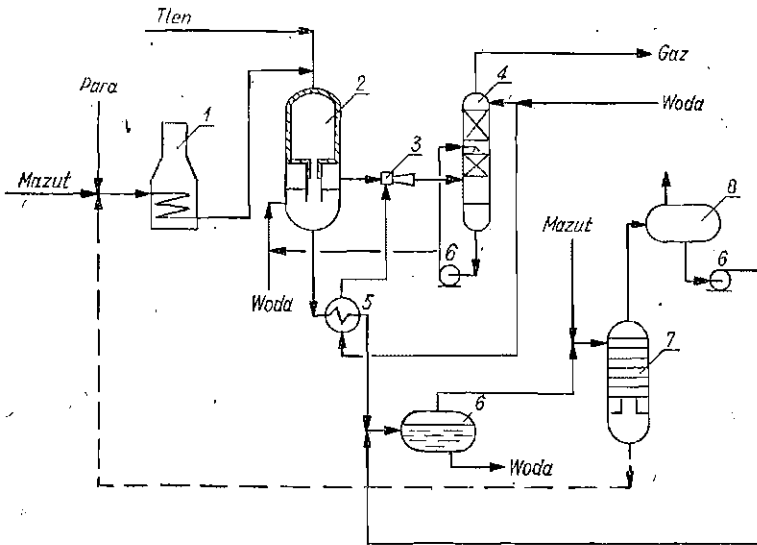
Pozostałość ropna i para wodna (uprzednio podgrzana w piecu 1 do temperatury ok. 400°C) oraz tlen wprowadzane są do komory zgazowania reaktora 2 przez tzw. palniki rozpylające. Zgazowanie przebiega w temp. $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 8—15 MPa (większość reaktorów Texaco pracuje pod ciśnieniem 9 MPa). Gorący gaz z komory zgazowania przepływa przez tzw. gardziel wewnętrzną do strefy chłodze-



Rys. VIII.23. Schemat ideowy procesu produkcji wodoru przez zgazowanie pozostałości ropnych metodą Texaco

nia, w której styka się z bezpośrednio wtryskiwaną wodą. Strumień gazu i pary wodnej z reaktora kieruje się do skruberów wodnych 4, w których z gazu zostaje usunięta sadza. Wodę zawierającą zawiesinę sadzy kieruje się z dna reaktora przez wymiennik ciepła 5 do zbiornika 6. W zbiorniku tym styka się ona z niewielką ilością frakcji benzynowej. Wytworzoną zawiesinę sadzy w tej frakcji oddziela się od wody i miesza z odpowiednią ilością pozostałości ropnej (surowca zgazowania). Uzyskaną mieszaninę poddaje się destylacji w kolumnie 7. Uzyskany destylat benzynowy zwraca się do obiegu, a zawiesinę sadzy w pozostałości łączy się ze strumieniem surowca wprowadzanym do reaktora (linia przerywana na rys. VIII.24).

Gaz opuszczający skrubier 4 ma temp. 250–300°C i jest nasycony parą wodną. Stosunek zawartości pary do gazu wynosi 1,6 : 1. Gaz o ta-



Rys. VIII.24. Uproszczony schemat technologiczny węzła zgazowania pozostałości ropnych metodą Texaco

1 — piec rurowy, 2 — reaktor zgazowania z komorą chłodzenia gazu (quenche), 3 — dysza parowa, 4 — skrubier wodny, 5 — wymiennik ciepła, 6 — odcziedzacz, 7 — kolumna destylacyjna, 8 — zbiornik benzyny, 9 — pompy

kiej zawartości pary może być kierowany do procesu średnitemperaturowej konwersji tlenku węgla (rys. VIII.23). Z powodu znacznej zawartości związków siarki w gazie proces ten prowadzi się w obecności nasiarczanych katalizatorów kobaltowo-molibdenowych, które nie ulegają zatruciu.

Po konwersji tlenku węgla gaz chłodzi się, a następnie kieruje do instalacji usuwania siarkowodoru i dwutlenku węgla. Do usuwania tych składników są stosowane dwustopniowe metody absorpcyjne (na przykład Rectisol), w których w pierwszym stopniu usuwa się z gazu siarkowodór, a w drugim dwutlenek węgla. Siarkowodór przerabia się na siarkę w instalacji Clausa.

Po usunięciu składników kwaśnych gaz zawiera ok. 5% tlenku węgla i tylko 92% wodoru. Zawartość CO jest więc duża. Z tego względu proces metanizacji nie zapewnia uzyskania gazu zawierającego 95—99% wodoru. Tlenek węgla usuwa się zatem metodą absorpcji w amoniakalnym roztworze węglanu lub mrówczanu miedziowego. Jest to tzw. mycie miedziowe, stanowiące stosunkowo kłopotliwą operację technologiczną. Proponowane są również inne sposoby obniżania zawartości tlenku węgla w powyższym gazie. Jednym z nich jest konwersja katalityczna tlenku węgla z wodorem (synteza Fishera-Tropscha) z wytwarzaniem ciekłych węglowodorów parafinowych, które można łatwo usunąć z gazu. Po usunięciu tlenku węgla gaz poddaje się myciu roztworem węglanu

potasowego w celu ostatecznego usunięcia dwutlenku węgla. Uzyskany gaz zawiera 95—98% obj. wodoru.

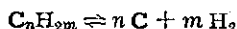
Wskaźniki zużycia surowców oraz paliwa, liczone na jednostkową wydajność wodoru wytworzonego metodą Texaco, są prawie identyczne jak w przypadku metody Shell (przy założeniu przeróbki podobnych surowców). W obu tych procesach awaryjność instalacji jest mniejsza niż w wytwórniach wodoru stosujących technologię katalitycznej konwersji węglowodorów z parą wodną.

6. INNE METODY WYTWARZANIA WODORU

Opisane urzędnie metody wytwarzania wodoru, stosowane powszechnie w przemyśle rafineryjnym, są wysoce energochłonne oraz złożone pod względem technologicznym i aparaturowym. Dlatego koszt wytwarzania wodoru jest duży. Stymuluje to prowadzenie intensywnych prac nad opracowaniem bardziej prostych i tańszych sposobów otrzymywania wodoru.

Rozkład termiczny węglowodorów

Zasada tego sposobu polega na termicznym lub katalitycznym rozkładzie węglowodorów.



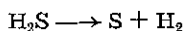
Reakcja ta przebiega z wydajnością 95—98%, pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 900—1000°C. Zastosowanie wyższego ciśnienia wymaga podwyższenia temperatury do ok. 1500°C. Użycie katalizatorów (żelazo, nikiel, kobalt, wolfram w postaci metalicznej) umożliwia obniżenie temperatury reakcji do ok. 800°C.

W wyniku termicznego rozkładu węglowodorów uzyskuje się w jednym etapie technologicznym gaz zawierający ponad 95% wodoru. Stanowią to niewątpliwą zaletę tej metody. Podstawową trudnością technologiczną jest w niej konieczność usuwania znacznych ilości sadzy z przestrzeni reakcyjnej. Proces termicznego rozkładu węglowodorów był badany w skali pilotowej. Stosowane reaktory z ruchomą wartością nośnika ciepła i sadzy oraz reaktory fluidalne. Dotychczas proces ten nie znalazł zastosowania przemysłowego.

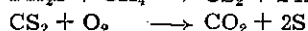
Rozkład termiczny siarkowodoru³⁶

Znaczne ilości siarkowodoru, jakie wytwarza się w przemyśle rafineryjnym, są obecnie wykorzystywane tylko do wytwarzania siarki (metoda Clausa). Wodór zawarty w siarkowodorze ulega spaleniowi z wytworzeniem wody. Czynnione są próby opracowania technologii przeróbki siarkowodoru na siarkę i wodór. Rozważane są dwie możliwości:

1. Termiczny lub katalityczny rozkład siarkowodoru w temperaturze powyżej 1000°C



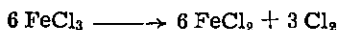
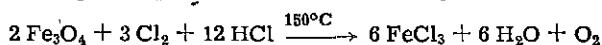
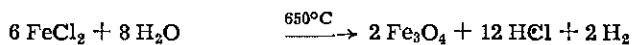
2. Reakcja siarkowodoru z węglowodorami



Możliwość wytwarzania wodoru z siarkowodoru jest obecnie przedmiotem badań. Wprowadzenie tego procesu w przemyśle rafineryjnym mogłoby stanowić liczące się źródło wodoru. Trudno jest jednak obecnie ocenić, czy okaże się to uzasadnione technicznie i ekonomicznie.

Metody termochemiczne³⁶

Znanych jest kilkaset układów reakcji chemicznych, w których w zamkniętym cyklu można uzyskać wodór jako produkt reakcji. Typowym przykładem jest termochemiczny rozkład wody w obecności chlorku żelazowego



Reakcja ta i wiele podobnych polega na termochemicznym rozkładzie wody, przy czym powstałe reagenty krążą w cyklu zamkniętym i teoretycznie nie ulegają zużyciu. Zaletą metod termochemicznych są stosunkowo niskie nakłady energetyczne oraz możliwość uzyskania czystego wodoru w prostym układzie technologicznym i aparaturowym. Wadą jest mała wydajność wodoru w stosunku do objętości reagentów. Metody termochemiczne są obecnie intensywnie badane i mogą w przyszłości stanowić źródło taniego wodoru.

Energia jądrowa w technologii wytwarzania wodoru^{37,38}

Wytwarzanie wodoru zarówno metodą konwersji katalitycznej, jak i zgazowania węglowodorów (lub węgla) wymagają dostarczenia do układu reakcyjnego dużych ilości energii cieplnej. Dlatego w technologiach tych ok. 50% surowca (gazu, oleju opałowego lub węgla) zużywa się na wytwarzanie niezbędnej ilości ciepła. Zwiększa to istotnie jednostkowe zużycie surowca, a tym samym koszt wytwarzania wodoru.

Od kilku lat w krajach o rozwiniętej energetyce jądrowej czynione są próby (w skali pilotowej i półtechnicznej) wykorzystania ciepła wytwarzanego w energetycznych reaktorach jądrowych w procesie konwersji katalitycznej lub zgazowania węglowodorów. Wykorzystanie cie-

pła reakcji jądrowych pozwoliłoby na znaczne zaoszczędzenie deficytowych surowców węglowodorowych, dzięki wyeliminowaniu ich zużycia jako paliwa. Zastosowanie tego sposobu wymaga sprzężenia pracy wytwórni wodoru z reaktorem jądrowym. Stwarza to wiele problemów technicznych.

Biorąc pod uwagę coraz pełniejsze opanowanie techniki jądrowej, bezawaryjność pracy reaktorów jądrowych oraz fakt, że są one coraz powszechniej stosowane do wytwarzania energii elektrycznej, można się spodziewać pewnego powolnego zwiększania stopnia wykorzystywania energii jądrowej w realizacji procesów technologicznych w przemyśle chemicznym i rafineryjnym, w tym również w procesie wytwarzania wodoru.

LITERATURA

1. Moulding H., Berlioux G.: *Ind. du Petrole en Europe*, 419, 23—27 (1971).
2. *Chem. Age*, 110, 2912, 13 (1975).
3. Письмен М. К.: Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. Москва. Химия 1976.
4. Raşeev S., Jonescu C.: Reformowanie katalityczne. Warszawa. WNT 1965.
5. *Oil a. Gas J.*, 70, 32, 50—54 (1972).
6. *Hydrocarbon Process.*, 55, 5, 75—80 (1976).
7. „Platforming developments for the energy conciousera”. Materiały z Konferencji Firmy UOP. Marzec 1978.
8. *Hydrocarbon Process.*, 48, 9, 141—144 (1969); 50, 2, 85—94 (1971); 55, 1, 95—102 (1976); 55, 171—178 (1976).
9. *Oil a. Gas J.*, 70, 8, 52—57 (1972); 72, 34, 115 (1974); 73, 20, 116—126 (1975); 73, 51, 55—57 (1975); 74, 20, 121—130 (1976).
10. Справочник по физикотехническим основам криотехники. Москва. Энергия 1973.
11. Crawford D. B., Eschenbrenner G. P.: *Chem. Eng. Progr.*, 68, 9, 62—70 (1972).
12. Molenda J.: Gaz ziemny — surowiec i paliwo. Katowice. Wyd. Śląsk 1974.
13. *Oil a. Gas J.*, 76, 12, 115 (1978).
14. *Hydrocarbon Process.*, 54, 4, 130 (1975).
15. Wolf W.: *Oil a. Gas J.*, 74, 7, 90 (1976).
16. *Hydrocarbon Process.*, 51, 9, 221 (1972).
17. Berlioux G.: *Ind. Petrole*, 40, 429, 33 (1972).
18. Patent USA 3221476 (1965) i 3616602 (1970).
19. Cummings D. L., Powers G. J.: *Ind. Eng. Proc. Dev.*, 13, 2, 182—192 (1974).
20. Patent bryt. 1152283 (1968).
21. Baron G., Hiller H.: *Erdöl u. Kohle*, 20, 3, 196—200 (1967).
22. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. Москва. Химия 1973.
23. Limsnager S.: *Chem. Techn.*, 24, 2, 74 (1972).²
24. Kohl A., Riesenfeld F.: Oczyszczanie gazu. Warszawa. WNT 1967.
25. Lurgi Handbuch. Frankfurt n/Menem. Wyd. Lurgi 1972.
26. *Oil a. Gas J.*, 69, 13, 134—135 (1971).
27. Raghurman K. S., Johansen T.: *Ind. Petrole*, 461, 33—36 (1975).
28. Bearon D. K., Roszkowski T. R., Parson R. M.: *Chem. Proc. Eng.*, 53, 1, 32—33 (1972).

29. Van der Berg G.J., Reinmuth E., Kapp E.: *Chem. Eng. Progr.*, 52, 10, 49 — 55 (1971).
30. Morrison J.: *Oil a. Gas Int.*, 9, 3, 78 — 86 (1969).
31. Gatlikier M.: *Erdöle u. Kohle*, 10, 9, 581 — 584 (1975).
32. Kuhre C. J., Reed C.L.: *Oil a. Gas J.*, 74, 2, 110 — 115 (1976).
33. Marion C.P., Slater W.L.: VI World Petrol. Congr., Paper PD 11—2 (1971).
34. Child E.T.: Texaco Heavy Oil Gasification, Symposium on Coal Gasification a. Liquefaction, University of Pittsburgh, August 6 — 8, 1974.
35. Raymond M.E.: *Hydrocarbon Process.*, 54, 7, 139 — 142 (1975).
36. Knoche K.F., Cremer H., Steinbom G.: Hydrogen Energy Fundamentals. A symposium Course, Miami Floryda, 1975.
37. Eickhoff H.G., Kugeler K.: *Ergöl u. Kohle*, 27, 9, 509 — 513 (1974).
38. *Gaz aujourd'hui*, 100, 2, 77 — 80 (1975).

J. Molenda, A. Rutkowski

HYDROPROCESSING IN PETROLEUM RAFINERY INDUSTRY

Summary

Hydroprocessing is playing an ever increasing role in petroleum refining technology. The aim of this book is to give a survey of these processes in the modern refinery industry and to present their effect on the quality and efficiency of commercial petroleum products and hydrocarbon petrochemical feed-stocks.

The chemistry, catalysis and process technology of the following hydroprocesses is presented:

- hydrorefining of light and heavy distillates
- distillate hydrocracking
- hydrodesulphurization and hydrocracking of petroleum residues
- hydrodealkylation of toluene and other alkyl aromatic compounds
- benzene hydrogenation.

A separate chapter is devoted to the methods of recovery and production of hydrogen (low-temperature and adsorptive methods of hydrogen recovery from refinery gases, catalytic, reforming as, a source of hydrogen, steam hydrocarbon reforming and partial oxydation of hydrocarbons).

Progress in technology of hydroprocesses is a complex function of development in chemistry of petroleum, catalysis, material and equipment engineering, process control, etc. Detailed description of these problems was not possible in the limited framework of this book, so they have been outlined in a general manner only, so as to present hydroprocessing applied in petroleum industry.

Я. Моленда, А. Рутковский

ВОДОРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Краткое содержание

Роль водородных процессов в технологии переработки нефти уже давно большая и постоянно растет. Целью книги является обзорное представление значения этих процессов в современной нефтеперерабатывающей промышленности и указание влияния их применения на качество и эффективность торговых нефтяных продуктов и углеводородного сырья для химического синтеза.

В книге рассмотрен химизм, катализаторы и технологии процессов гидрообработки различных нефтяных дистиллятов и полиароматических бензинов, гидрокрекинга масляных дистиллятов, гидрообессеривани и гидрокрекинга нефтяных остатков, гидродеалкилирования толуола и алкилнафтенов, гидрогенизации бензола и др. Отдельная глава посвящена методам рекуперации и производства водорода, применяемым на нефтеперерабатывающих заводах (низкотемпературное или адсорбционное выделение из газов нефтепереработки, риформинг бензинов, конверсия углеводородного сырья).

Технологический прогресс в нефтеперерабатывающей промышленности, особенно в водородных процессах, представляет собой сложную функцию прогресса в областях: химии нефти, катализаторов, материаловедении, конструкции аппаратуры, автоматике и управления процессами и т.л. Детальное рассмотрение этих проблем выходит за пределы этой книги. Они рассмотрены только в общем плане, в пределах необходимых для общего представления хода и технологических возможностей отдельных водородных процессов, используемых на нефтеперерабатывающих заводах; соответственно местным возможностям и потребностям.

Skorowidz rzeczowy

Aktywność katalityczna

katalizatora reformingu, wpływ zanieczyszczeń 153

katalizatorów 447

-- dwufunkcyjnych 63

tlenku cynku 45

zeolitów 58

Anilina, uwodornienie 121

Antracen, hydrokrakowanie 110

Asfalteny 236, 335

budowa 126

jako trucizny katalizatorów 340

model cząsteczki 404

zawartość w pozostałości atmosferycznej 399

— w ropie naftowej 33

Azot

zawartość w benzynach 154

— w pozostałościach ropnych 337

— w ropie naftowej 35, 37

Benzen 413

produkcja metodą hydrodealkilowania toluenu 416

stopień przereagowania 447

uwodornienie 100

— do cykloheksanu 432

Benzotiofen, reakcja uwodornienia 119

Benzyna(y)

hydrokrakingowa, liczba oktanowa 273, 276

hydrorafinacja 153, 159

„naturalne” 444

Benzyna(y) cd.

popirolityczne, hydrodealkilowanie 422

—, hydrorafinacja 164

przeróbka 149

silnikowa 165, 169

wydajność 235, 255, 274

zależność wydajności od stopnia przemiany 201

z krakingu katalitycznego 161

— — termicznego 162

Bilans

cieplny hydrokrakingu destylatów 259

materiałowy procesu Pyrotol 425

strumieni gazowych 466

zużycia wodoru 437

Blok reaktorowy 214

Centra aktywne katalizatorów 40, 52, 55—58

Cerezyiny 210, 334

Chinolina, uwodornienie 121, 124

Chlorowce 154

Ciepło reakcji

hydrokrakowania 376

tworzenia niektórych jonów karboanionowych 86

Ciśnienie

cząstkowe wodoru 179, 248, 367, 451

w reaktorze, wpływ na hydrorafinację destylatów 137

Cykloalkeny, reakcja dysproporcjonowania 95

Cykloheksan 432

- Czas reagowania, umowny 136
 Czerometylobenzen, reakcja hydrokrowania 106
- Deasfaltyzaty 229
 zawartość metali 346
- Dehydrogenizacja 14
- Deparafinyzacja 312
- Depolimeryzacja uwodorniająca 15
- Depresatory 183
- Destylaty naftowe
 lekkie, hydrorafinacja 163
 hydrorafinacja 129
 próżniowe, hydroodsierczanie 184
- Dezaktywacja
 katalizatorów 64, 249, 362
 pasywna 70
- Dodecylobenzen, reakcja hydrokrowania 108
- Dwubenzotiofen, reakcja uwodornienia 120
- Dysproporcjonowanie
 toluenu 113
 węglowodorów alkiloaromatycznych 431
 wodoru 20
- Dystrybutor surowca i gazu wodowego 264
- Efekt**
 cieplny hydrokrowania destylatów 257
 — hydroodsierczania pozostałości ropnych 392
 hybrydyzacji 75
 rezonansu 76
 stabilizacji wiązania 76
- Eksploatacja instalacji hydrorafinacji
 regeneracja katalizatora 217
 spadki ciśnienia w reaktorach 216
 zasady podstawowe 215
 zawartość związków chloru w surowcu 216
- Ekwiwalent niklowy 34
- Energia jądrowa w technologii wytwarzania wodoru 490
- Energie wiązań węglowodorów 74
 alkiloaromatycznych 79
 aromatycznych 79
 naftenowych 77
- Energie wiązań węglowodorów cd.
 olefinowych 78
 parafinowych 76
- Fenantren, hydrokrowanie 110
- Flexicoking 188, 339
 parametry i przebieg procesu 355
 wydajność i charakterystyka produktów 357
 zalety 359
- Fluidyzacja 372
- Fracje benzynowe
 hydrokrowanie 294
 jako składniki benzyna silnikowych 269, 292
 jakość 272
- Fracje paliwowe 291
- Gaz(y)**
 płynny, otrzymywanie w procesie hydrokrowania 293
 rafineryjne, wydzielanie wodoru 459
 syntezowy 471
 wydmuchowy 23
 —, straty wodoru 26
- Gaz wodorowy 21
 dystrybutor 264
 jakość 440
 krotność cyrkulacji 138, 141, 250
 skład 439
- Gęstość ropy naftowej 31, 33, 189, 333, 336
- Glinokrzemiany
 amorficzne 53
 szkieletowe 57
- Gradient odasfaltowania, temperaturowy 342
- Gudron 332
- Hydrodealkilowanie** 18
 alkilonaftalenów 425
 benzyna popiralitycznych 422
 frakcji alkilonaftalenowych 425
 ksylenów 112
 metylonaftalenów 112
 toluenu 112
 — katalityczne 416
 — termiczne 419
 węglowodorów alkiloaromatycznych 111, 415

- Hydrodearomatyzacja 14
- Hydrofining 17
- Hydrofinishing 17, 207, 210
- Hydrogenizacja 13, 14
destruktywna 15
- Hydroizomeryzacja
koncentratów parafinowych 317, 318
w produkcji niskokrzepnących olejów napędowych 183
- Hydrokraking 15, 18, 220
- Hydrokraking destylatów
efekt ciepły 257
katalizatory 237
koszty eksploatacyjne 228
parametry procesu 243
porównanie z krakingiem katalitycznym 225
procesy dwustopniowe 265
— jednostopniowe 261
reaktory 262
rozwiązania technologiczne 260
surowiec 231
technologie licencyjne 222
ukierunkowany na produkcję frakcji benzynowych 269
— — — gazu płynnego 293
— — — olejów 287
— — — — smarowych 302
— — — — paliw odrzutowych 280
— — — — szerokich frakcji paliwowych 291
współpraca z instalacją krakingu katalitycznego 297
— — — reformingu benzyn 319
zużycie wodoru 253
- Hydrokraking pozostałości ropnych 372
ciepło reakcji 376
instalacje pilotowe 388
parametry 373
proces Isomax BOC 389
— H-Oil 377
— KTN 390
rodzaj reakcji 374
zużycie wodoru 374
- Hydrokrakowanie 15
antracenu 110
fenantrenu 110
węglowodorów 102
— aromatycznych 107
— cykloparafinowych 105
— do metanu 477
— parafinowych 103
- Hydroodsiarczanie 14, 18, 146
destylatów próżniowych 184
— —, proces Gofining 193, 357
— —, — IFP 192
mazutu 191, 349
- Hydroodsiarczanie pozostałości ropnych 390
bezpośrednie 396
katalizatory 394
porównanie z hydrokrakingiem 375
proces Gulf HDS 409
— RCD Unibon 399, 408
— Residfining 397, 408
zużycie wodoru 395
- Hydropiroliza 435
- Hydroprocesy 13
- Hydrorafinacja benzyn popirolitycznych 164
surowca reformingu 153, 155, 156, 158
z procesów krakingu i koksovania 159, 161
- Hydrorafinacja destylatów naftowych 129
dynamika rozwoju 131
lekkich 163
technologie uniwersalne 145
wpływ parametrów 132
zużycie wodoru 143
- Hydrorafinacja
frakcji benzynowych 149
głęboka 17
katalizatory 168
łagodna 17
nafty 171
olejów bezbarwnych 208
— napędowych 176
proces Hydrofining Exxon 145
— — BP 146
— IFP 146
— Unionfining 147
stałych węglowodorów naftowych 210
surowców krakingu katalitycznego 193
w produkcji olejów smarowych 204
wykończająca 17
— olejów smarowych 207
- Hydrorafinat
liczba bromowa 160
— oktanowa 162
- Hydrostabilizacja 420
- Hydrotreating 209
- Hydrovisbreaking 18

Indol, uwodornienie 121

Instalacja

do prowadzenia rafineryjnych procesów wodorowych 22

Flexicokingu 356

hydrokrakingu destylatów 321

— dwustopniowego Unicracking 265

— IFP/BASF 268

— Isomax 267

— jednostopniowego Isomax 262

—, moc przerobowa 221

hydrodsiarczania RDC Unibon 402

hydrorafinacji benzyn 156, 158

—, eksploatacja 211

— nafty 174

— oleju napędowego 182

IFP 456

izomeryzacji węglowodorów aromatycznych 429

katalicznego hydrodealkilowania toluenu 418

krakingu destylatów, współpraca z instalacją krakingu katalicznego 297

Magnaforming 450

odmetalizowania i odsiarczania pozostałości 351

procesu H-Oil 379, 385

Pyrotol 424

rozdzielania gazów metodą PSA 468

termicznego hydrodealkilowania toluenu 419

Ultraformingu 453

UOP 455

uwodornienia benzenu do cykloheksanu 434

wydzielania wodoru 463

Instalacje pilotowe hydrokrakingu pozostałości ropnych 388

Izobutan 230

Izomeryzacja węglowodorów alkiloaromatycznych 428

Karbazol, uwodornienie 123

Kataliza

teoria elektronowa 45

— multipletowa Bałandina 99

Katalizator(y)

bimetaliczne 445

definicja 39

dezaktywacja 64, 249, 362

dwufunkcyjne 61

hydrodealkilowania toluenu 416

Katalizator(y) cd.

hydrokrakingu destylatów 237

— pozostałości ropnych 372

hydrodsiarczania pozostałości ropnych 394

hydrorafinacji 168

klasyfikacja Rogińskiego 41

metaliczne 42

pamięć temperaturowa 214

problemy doboru 361

reakcje powstawania koksu na powierzchni 124

regeneracja 217

— cykliczna 452

siarczowanie 213

systematyka 41

tlenkowe 44

załadunek do reaktora 212

zatrucie 40

żywność 66

Klasyfikacja

katalizatorów, Rogińskiego 41

pozostałości ropnych 334

stałych węglowodorów naftowych 210

zeolitów wg Barrera 59

Koks

jako produkt flexicokingu 358

naftowy, reakcje powstawania 127

powstawanie na powierzchni katalizatora 124

zależność wydajności od stopnia przemiany 202

Koksovanie pozostałości ropnych 353

Koncentraty parafinowe 317

Konwersja tlenku węgla 479

Konwersja węglowodorów z parą wodną

chemizm procesu 472

katalizatory 478, 481

przebieg procesu przemysłowego 474

Koszty eksploatacyjne instalacji hydrokrakingu destylatów 228

Kraking 15

kataliczny, hydrorafinacja surowców 193

—, porównanie z procesem hydrokrakingu destylatów 225

—, współpraca z procesem hydrokrakingu 297

węglowodorów, stała szybkości 54

Krakowanie 15

uwodorniające 14

- Krotność cyrkulacji gazu wodorowego
138, 140, 179, 250
- Ksyleny 413
dysproporcjonowanie 431
hydrodealkilowanie 112
stopień przereagowania 447
- Liczba
bromowa hydrrorafinatu 160
cetanowa 176, 178
oktanowa 150, 152, 242, 272, 273, 276
— hydrrorafinatu 162
- Mazut 332
hydroodsiarczanie 191, 349, 352
odmetalizowanie 349
odsiarczanie 190
zawartość metali 36
- Mechanizm reakcji
procesów wodorowych 79
uwodornienia dwubenzotiofenu 120
— siarczków organicznych 118
- Merkaptany, uwodornienie 116
- Metalizacja 479
- Metylonaftaleny, hydrodealkilowanie 112
- Mikrowoski 209
- Nadaktywność katalityczna metali 69
- Nafta, hydrrorafinacja 171
- Naftalen petrochemiczny 414
produkcja metodą hydrodealkilowa-
nia 425
wydzielanie 165
- Nafteny, odwodornienie 450
- Nadsiarczanie katalizatora 48
- Nikiel
zawartość w koksie z flexicokingu
359
— w pozostałości 36, 337, 399
— w ropie naftowej 34—36
- Nośniki katalityczne 48
glinokrzemiany amorficzne 53
— szkieletowe (zeolity) 57
tlenek glinowy 52
- Ochrona środowiska 323, 444
- Odasfaltowanie pozostałości, rozpusz-
czalnikowe 340
informacje o procesie 342
rola w produkcji niskosiarkowych
olejów opałowych 351
- Odasfaltowanie pozostałości, rozpusz-
czalnikowe cd.
selektywność 343
technologie przemysłowe 345
wpływ rodzaju rozpuszczalnika 344
znaczenie procesu 340
- Odmetalizowanie
mazut 349
pozostałości ropnych 340, 348
- Odsiarczanie mazutu 190
- Odwodornienie 14
- Olefiny, uwodornienie 165
- Oleje
bezbarwne 208
napędowe 287
—, hydrrorafinacja 176
— jako surowiec pirolizy 435
—, jakość 288
opałowe 290, 338
— niskosiarkowe 351, 396
smarowe 302
—, hydrrorafinacja wykończająca 207
—, jakość 303, 307
—, odporność na utlenianie 315
—, procesy licencyjne 208
—, własności 312
— z hydrokrakingu 230
— z hydrrorafinacji 204
—, znaczenie produkcji 204
- Paliwa odrzutowe 280
produkcja metodą Unisar 175
schematy produkcji z zastosowaniem
procesów wodorowych 284
typu JP-X 284
wskaźniki jakości 171
wymagania jakościowe 282
- Parafina
własności 211
występowanie w pozostałościach rop-
nych 334
- Pirydyna, uwodornienie 122
- Platforming 444
- Podatność na koksowanie 125
- Porfiryry 337
- Pozostałości ropne
charakterystyka ogólna 332
flexicoking 355
hydrokraking 372
hydroodsiarczanie 390
koksowanie 353
odasfaltowanie 340

Pozostałości ropne cd.

- odmetalizowanie 340, 348
- odsiarczanie pośrednie 188
- rodzaje 332
- skład chemiczny 334
- sposoby wykorzystania 338
- uwodornienie katalityczne 362, 365
- zgazowanie 354

- metodą Shell 484

- — Texaco 486

Półprzewodniki 44

Proces

- Aromizing 320, 457
- Aurabon (UOP) 346
- BP 171
- BP Hydrocracking 222
- Demex 345, 352
- Detol 417, 422
- Ferrofining 208
- firmy Kerr-Mc Gee Refining Co 345
- M.W. Kellog Co 345
- Gofining 192, 357
- Gulfinishing 208
- Gulf HDS 389, 409
- HDC Unibon 352
- H-G Hydrocracking 222
- H-Oil 261, 377, 408
- , zalety 382
- HDS 397
- Hy-C Hydrocracking 222
- Hycracking 222
- Hydeal 422, 426
- hydrodealkilowania 18
- Hydrofining BP 146, 171
- Exxon 145
- IFP 146, 169
- Hydrogen Finishing 208
- IFP 146, 147, 168, 170, 192
- IFP-BASF 222, 266, 268, 296, 300, 310
- INAN 390
- Isocracking 270
- Isomax 222, 227, 262, 266, 270, 296, 311, 324
- BOC 388
- izomeryzacji 18
- KTN 390
- LC-fining 350
- Magnaforming 450
- MHC 427
- Mitsubishi Pet. Co 422, 423
- Octafining 429
- Powerforming 447
- PSA 467

Proces cd.

- Pyrotol 151, 170, 422, 423
- RCD Isomax 408
- RCD Unibon 397, 399, 408
- Residfining 397, 408
- Resid HDS 397
- Shell 483, 484
- Solventdecarbonizing 345
- Tatoray 432
- Texaco 483
- THD 427
- Ultracracking 222
- Ultrafining 148
- Ultraforming 453
- Unibon 145
- Unicracking 222, 265, 270, 296, 298
- JHC 300, 301
- Unidak 427
- Unionfining 147
- Unisar 175
- UOP 455
- Vargi 390
- VGO Hydrotreating 193

Procesy wodorowe

- mechanizmy reakcji 79
- podstawy katalizy 39
- rafineryjne 20
- reakcje chemiczne 73
- systematyka 16, 19
- technologie licencyjne 19
- terminologia 14
- typowy schemat technologiczny 22
- w produkcji olejów smarowych 204
- — paliw odrzutowych 284

Produkty

- naftowe, rozkład zawartości wodoru 20
 - uboczne hydrokrakingu 277
- Przewodniki 42

Reakcja(e)

- chemiczne procesów wodorowych 73, 80
- dearomatyzacji 14
- dysproporcjonowania cykloalkenów 95
- hydrokrakowania 15, 102
- jonów karbonylowych 86
- katalityczne, istota 39
- powstawania koksu na powierzchni katalizatora 124
- rodnika wodorowego 83
- rodnikowe 81

- Reakcja(e) cd.
 - uwodornienia 91
 - benzotiofenu 119
 - dwubenzotiofenu 120
 - merkaptanów 116
 - , terminologia 14
 - w procesach rafinacyjnych 15
- Reaktor(y)
 - hydrokrakingu 263
 - procesu H-Oil 381
 - spadki ciśnienia 216
 - Ultraformingu 454
- Reforming katalityczny 445
 - benzyn 19
 - , współpraca z instalacją hydrokrakingu destylatów 319
 - postęp technologiczny 444
 - surowce 153
- Reformowanie benzyny hydrokrakingowej 276
- Regeneracja katalizatora 217, 452
- Reguła Lebediewa 176
- Ropa naftowa
 - klasyfikacja rop siarkowych 30
 - problem pogłębienia przeróbki 28
 - warianty przeróbki 29
 - wskaźnik chemizacji przeróbki 29
 - zawartość azotu 35, 37
 - metali 34
 - siarki 33, 35
- Siarczek wolframu 47, 100, 237
- Siarczki organiczne, uwodornienie 118
- Siarczowanie katalizatora 213
- Siarka
 - w surowcu flexicokingu 356
 - zależność zawartości od gęstości 189
 - zawartość w benzynach z DRW 153
 - w pozostałościach ropnych 336
 - w pozostałości atmosferycznej 398, 403, 406
 - w ropie naftowej 31, 33, 35
- Siarkowódór 489
- Stała szybkości reakcji
 - krakingu węglowodorów 54
 - odwodnienia alkoholu izopropylowego 60
- Stałe równowagi reakcji hydrodealkilowania 415
- Stopień
 - odsierczenia 162, 177, 178
 - przemiany surowca 292, 295
- Stosunek objętościowy wodoru do surowca 368
- Styren, wydzielanie 166
- Substancje
 - asfaltenowo-żywiczne 236
 - koksujące, usuwanie rozpuszczalnikowe 345
- Surowce
 - do otrzymywania naftalenu 425
 - dystributor 264
 - hydrokrakingu destylatów 231, 269, 281, 288
 - konwersji z parą wodną 473
 - krakingu katalitycznego, hydrorafinacja 193
 - procesu hydrodealkilowania 425
 - reformingu katalitycznego 153
 - stopień przemiany 292, 295
 - szybkość objętościowa 309, 367, 446
 - współczynnik charakterystyczny 232
- „Swing reactor” 452
- Systematyka
 - katalizatorów 41
 - procesów wodorowych 16, 19
- Szczelność instalacji 213
- Sześciometylobenzen, reakcja hydrokrakingowania 108
- Szybkość koksowania 125
- Szybkość objętościowa
 - surowca 309, 367, 446
 - w procesie hydrokrakingu destylatów 245
 - wpływ na przebieg hydrorafinacji destylatów naftowych 135
- Szybkość reakcji
 - hydrokrakingowania węglowodorów aromatycznych i hydroaromatycznych 109
 - uwodornienia merkaptanów 117
 - siarczków organicznych 118
 - węglowodorów alkiloaromatycznych 101
- Technologie licencyjne, nazewnictwo 19
- Temperatura(y)
 - procesu hydrokrakingu destylatów 243
 - hydrorafinacji 214
 - reakcji przeróbki pozostałości ropnych 366
 - wpływ na przebieg hydrorafinacji destylatów naftowych 132
 - wrzenia surowców 231

- Teoria
 elektronowa katalizy 45
 multipletowa 99
 pola ligandów 40
 związków kompleksowych 99
- Terminologia reakcji uwodornienia 14
- Test Indiana 314
- Tiofen
 reakcja hydrogenolizy 118
 — uwodornienia 119
- Tlen 154
- Tlenek
 cynku, aktywność katalityczna 45
 glinu 52
 węgla, konwersja z parą wodną 479
- Toluen
 dysproporcjonowanie 113, 431
 hydrodealkilowanie 112
 — katalityczne 416
 — termiczne 419
 stopień przereagowania 447
- Transalkilowanie węglowodorów aromatycznych 431
- Uplynnianie węgla 237
- Uwodornienie 13, 16, 91
 aniliny 121
 benzenu 100
 benzotiofenu 119
 benzyny popirolitycznej 168
 chinoliny 121, 124
 dwubenzotiofenów 119
 indolu 121
 karbazolu 122
 merkaptanów 116
 olefin 165
 pirydyny 122
 węglowodorów alkiloaromatycznych 101
 — aromatycznych 98
 — olefinowych 93
- związków azotu 114, 121
 — siarki 114, 116
- Wisbreaking 188, 326, 353
- Wanad
 usuwanie 348
 zawartość w pozostałości atmosferycznej 399
 — w produktach flexicokingu 359
 — w ropie naftowej 35
- Warunki dynamiczne w przestrzeni reakcyjnej 369
- Węglowodory
 alkiloaromatyczne, dysproporcjonowanie 431
 —, hydrodealkilowanie 111, 415
 —, izomeryzacja 428
 —, uwodornienie 101
 aromatyczne, hydrokrakowanie 107
 —, izomeryzacja 428
 —, podatność na koksowanie 125
 —, uwodornienie 98
 —, zawartość w surowcu 233
 cykloparafinowe, hydrokrakowanie 105
 energie wiązań 76
 hydrokrakowanie do metanu 477
 konwersja z parą wodną 471, 478, 481
 naftowe stałe 334
 — —, hydrowerifikacja 210
 nienasycone jako zanieczyszczenia 155
 —, stopień uwodornienia 167
 olefinowe, uwodornienie 93
 olejowe 334
 parafinowe, hydrokrakowanie 103
- Wodór
 ciśnienie cząstkowe 179, 367, 451
 — — hydrowerifikacji destylatów 248
 dysproporcjonowanie 20
 metody wytwarzania 489
 rola w procesach rafineryjnych i petrochemicznych 20
 rozpuszczalność w destylatach naftowych 24
 straty przez nieszczelności instalacji 27
 — w gazie rzutowym 418
 — z gazem wydmuchowym 26
 światowa produkcja i zużycie 437
 wydzielanie z gazów rafineryjnych 459
 wytwarzanie 441
 — metodą zgazowania 482
 — przez konwersję węglowodorów z parą wodną 471
 zapotrzebowanie w przemyśle petrochemicznym 437
 zawartość w produktach naftowych 20
 zużycie 23, 24, 25
 — w procesach hydrowerifikacji 143
 — w procesie hydrokrakingu 251, 253, 271, 374
 — — — hydrowerifikacji surowców krakingu katalitycznego 198

Wskaźnik(i)

jakości paliw odrzutowych 171
lepkości 205, 303, 305, 306, 308
metaliczności 34

Współczynnik charakterystyczny surowca hydrokrakingu 232, 233, 255, 272, 274, 276

Wydajność

benzyny 201, 235, 255, 274
koks 202
olejów smarowych 305
produktów flexicokingu 358
— hydrokrakingu 245, 248, 281, 288
— przeróbki pozostałości próżniowej 387
— ubocznych 277
składników gazu płynnego 294

Wymiennik ciepła spiralny 465

Wytwórnia wodoru 472, 474

Zatrucie katalizatora 40

Zeolity

aktywność katalityczna 58
klasyfikacja wg Barrera 59
powierzchnia właściwa 58

Zeolity cd.

syntetyczne 364
zastosowanie w procesie 194

Zgazowanie pozostałości ropnych 484, 486

Zużycie wodoru 251, 253, 271
bilans 437

w procesie hydroodsiarczania pozostałości ropnych 395

— — hydrowy rafinacji surowców krawingu katalitycznego 198

Związki

azotu 154

—, zawartość w surowcu 234

chloru, w procesie hydrowy rafinacji benzyn 216

siarki 153

—, zawartość w surowcu 236

tłenu 154

Zywice

naftowe 335

syntetyczne 166

Zywotność katalizatora 66, 242